И. И. Новиков, К. Д. Воскресенский

Прикладная термодинамика и теплопередача

изд. 2-е

Москва Атомиздат 1977

Scanned by Me
forFree

УДК 538.4

Новиков И. И., Воскресенский К. Д. **Прикладная термодинамика и теплопередача.** Изд. 2-е. М., Атомиздат, 1977, 352 с.

Монография посвящена прикладным вопросам термодинамики и теплопередачи, возникающим в связи с ее техническими приложениями (в частности, при анализе и расчетах энергетических установок, в том числе атомных, преобразователей энергии и т. п.); главное содержание книги составляет последовательное развитие термодинамического метода анализа и методов расчета теплообмена в различных условиях. Изложение ведется с учетом успехов термодинамики, в частности включает в себя вопросы термодинамики необратимых процессов.

Книга предназначена для научных работников, конструкторов и инженеров, а также будет полезна студентам как учебное пособие при изучении соответствующих разделов термодинамики и теплопередачи.

Табл. 5. Рис. 186. Список литературы 56 наименований.

Novikov I. I., Voskresensky K. D. Applied Thermodynamics and Heat Transfer. 2nd Edition. Atomizdat, 1977, pp. 353.

The monograph is dedicated to applied problems of thermodynamics and heat transfer in connection with technical applications (analysis and calculation of energy installations, including atomic, different types of direct convertors of energy et.). At the same time principles of thermodynamics and heat transfer on the modern level are set forth in a consistant way, in particular those, on the base of irreversable processes thermodynamics. Latest results in study of working agents properties, original approaches to investigations of energy convertors, new experimental data and calculation relations of heat transfer processes are widely presented in the book. Much prominance is given to the questions of similarity. Chapters I, II describe thermodynamic principles, chapters III, IV are dedicated to various thermodynamic systems; systems division ito simplest (gas-like) and complex let one consider, from common «thermodynamic» point of view, electron and phonon subsystems of solid, energetic characteristics of lattice structure defects, phonon gas et. In chapter V analysis of heat engine working processes and different energy convertors is made.

The second part of the book (ch. I—II) is the detailed discription of modern state of heat transfer theory and calculation methods in different cases of heat transfer, which are considered the most precise at present.

Н $\frac{30315-030}{034(01)-77}$ 30—77

© Атомиздат, 1977

Часть первая

ТЕРМОДИНАМИКА

Глава 1. НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1.1. ПРЕДМЕТ И МЕТОД ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика изучает превращения энергии при всевозможных макроскопических процессах, происходящих с различными телами (а также полями). Энергия — одна из наиболее общих, универсальных характеристик состояния; это будет вполне ясно, если принять во внимание, что энергия есть мера движения материи. Именно поэтому термодинамика, будучи наукой об энергии, представляет собой основу для анализа любого макроскопического процесса (в том числе и состояний равновесия различных термодинамических систем).

Термодинамика построена по аксиоматическому принципу: фундаментальные законы природы принимаются в качестве основных аксиом, называемых *началами (принципами) термодинамики.* Из них логическим путем выводятся все следствия, характеризующие различные термодинамические системы и происходящие в них процессы. Не все начала термодинамики одинаковы по своему физическому значению и общности, однако они эквивалентны в том смысле, что каждое из них составляет независимую аксиому, которая не может быть исключена при построении термодинамики.

Термодинамический метод исследования различных явлений носит феноменологический характер. При этом исходят не из модельных соображений, которые всегда в той или иной степени односторонни, а следовательно, и ограниченны, но из самых общих представлений, благодаря чему становится возможным выявить всесторонние связи, характеризующие рассматриваемое явление, и установить соответствующие количественные соотношения.

Термодинамика отличается общностью приложения и глубиной анализа.

Удивительная сила и плодотворность термодинамического метода отмечались многими выдающимися учеными; некоторые их высказывания приводятся ниже:

«Начала термодинамики занимают совершенно особое место среди всех законов природы,... нет такого процесса в природе, к которому этих начал нельзя было бы применять» (Нернст); «... не существует ... ни одной области физики, к которой термодинамика не имела бы отношения» (Лауэ); «... второе начало царствует более чем над половиной физики» (Лоренц); «... физики ... мало-помалу дошли до понимания пределов применимости законов термодинамики и исследовали всевозможные области их применения; тем самым было постигнуто глубочайшее значение ... принципов термодинамики» (Бриллюэн); «Термодинамика и статистическая механика совершенно необходимы при изучении физических свойств вещества» (Кубо); «Теория производит тем большее впечатление, чем проще ее предпосылки, чем разнообразнее предметы, которые она связывает и чем шире область ее применения. Отсюда глубокое впечатление, которое произвела на меня классическая термодинамика. Это единственная теория общего содержания, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута» (Эйнштейн). В другом месте Эйнштейн отмечает, что термодинамика является ничем иным как систематическим ответом на вопрос: какими должны быть законы природы, чтобы вечный двигатель оказался невозможным.

§ 1.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Предметом изучения термодинамики являются макроскопические системы, состоящие из большого числа материальных частиц или полей.

Термодинамической системой называют совокупность тел (а также полей), взаимодействующих друг с другом. Взаимодействие может быть механическим, тепловым, массообменным. Механическое взаимодействие между телами осуществляется посредством сил (в частности, сил давления, электромагнитных и других); тепловое взаимодействие состоит в передаче тепла и осуществляется путем теплопроводности (при непосредственном тепловом контакте) или излучения тепла; обмен массой заключается в переносе вещества через границы области, занимаемой системой.

Системы, в которых возможны все три типа взаимодействия, называют *открытыми*. Системы, в которых обмен веществом не происходит, называют *закрытыми*. Систему, которая не может обмениваться теплотой с другими системами, называют *теплоизолированной*, или *адиабатически изолированной*. Систему, совершенно не взаимодействующую с другими системами, называют *изолированной*. Систему, состоящую из одной фазы вещества (одного или нескольких), называют *гомогенной*. В соответствии с различными видами агрегатного состояния вещества различают твердую (кристаллическую), жидкую, газообразную и плазменную фазы. Систему, имеющую во всех своих частях одинаковые свойства, называют *однородной*. Систему, которая состоит из нескольких различных гомогенных частей, отделенных друг от друга поверхностями раздела, называют *гетерогенной*.

В каждом из состояний термодинамическая система обладает вполне определенными свойствами. Эти свойства могут быть *интенсивные* и *экстенсивные (аддитивные)*. Первые не связаны с массой системы, вторые 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 свойства каждой из частей равны соответствующим свойствам системы в целом, поделенным на число частей. В однородной системе экстенсивные свойства пропорциональны массе системы. Может оказаться, что частное от деления двух экстенсивных величин представляет собою интенсивную величину; простым примером может служить плотность, равная отношению массы тела G к его объему V. Это означает, что разделение всех свойств на интенсивные и экстенсивные в известной степени не принципиально.

Макроскопические величины, характеризующие состояние термодинамической системы, а следовательно, и ее свойства, называют *термодинамическими параметрами*. Различают внешние параметры, связанные с состоянием окружающей рассматриваемую систему среды, и внутренние параметры, отвечающие состоянию самой системы.

Каждому состоянию системы соответствуют определенные значения по крайней мере некоторых термодинамических параметров; такие термодинамические параметры могут считаться функциями состояния системы.

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; в системе же, находящейся в равновесии, все без исключения термодинамические параметры сохраняют всегда 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 внешних 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 называют *локальным*.

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 параметров имеют в разных частях системы различное, изменяющееся с течением времени значение. Для характеристики неравновесного состояния необходимо задавать большее число параметров, чем для равновесного состояния; это одно из отличий неравновесного состояния от равновесного.

Равновесие системы обусловливается внутренними факторами и поэтому однозначно определяется теми из внутренних (характеризующих только состояние самой системы) параметров, которые не зависят от размеров системы, т. е. интенсивными внутренними параметрами. Сами внутренние параметры в состоянии равновесия в общем случае зависят от внешних условий, в которых находится система, т. е. от внешних параметров; исключение составляют изолированная система, состояние которой определяется исключительно внутренними параметрами.

Параметры, выбранные в качестве определяющих состояние равновесия системы, называют *независимыми*; все другие термодинамические параметры (или более обще, любые свойства системы) в равновесном состоянии могут быть выражены через эти независимые параметры и поэтому являются *зависимыми*, т. е. функциями независимых параметров. Число независимых параметров, определяющих равновесное состояние, различно для разных систем; оно устанавливается либо из опыта, либо теоретически исходя из кинетической теории вещества. В частности, для однородных систем число независимых параметров составляет всего два*.

§ 1.3. НУЛЕВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Понятие теплового равновесия — одно из главнейших исходных термодинамических понятий. Опыт показывает, что если две системы находятся в тепловом равновесии с третьей системой, то они состоят также в тепловом равновесии друг с другом.

Этот опытный факт называют *нулевым началом термодинамики*. Нулевое начало термодинамики определяет условия теплового равновесия; из него вытекает существование температуры как характеристики термодинамического 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. Температуру отсчитывают по шкале температур. Шкала температур устанавливается делением 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

---

* Из этого не следует обратный вывод: известны неоднородные системы, состояние равновесия которых определяется также двумя независимыми параметрами (к числу таких систем относится любая двухфазная система).

наносят добавочные деления того же значения. Так как выбор постоянных температурных точек и цены деления шкалы произволен, то может быть множество различных шкал температуры.

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

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 возможную температуру; эту точку называют *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 является градус Кельвина, °К, и термодинамический градус Цельсия, °С; по международной практической температурной шкале — международный практический градус Цельсия, ° С, и международный практический градус Кельвина, ° К.

Между температурой по термодинамической температурной шкале, выраженной в градусах Кельвина и градусах Цельсия, имеет место соотношение T, °К $= t$ °С $+$ $+ 273{,}15°$ С, из которого следует, что абсолютный нуль температуры равен $-273{,}15°$ С.

Из того факта, что температура характеризует термодинамическое равновесие системы, т. е. является термодинамически равновесным параметром, следует, что в состоянии термодинамического равновесия каждый из внутренних параметров системы является в общем случае функцией независимых внешних параметров и температуры. Это означает также, что для каждой из систем существуют два характеристических соотношения, первое из которых определяет энергию системы в виде функции независимых внешних параметров и температуры и называется поэтому калорическим уравнением состояния; второе называется термическим уравнением состояния и определяет одну из обобщенных сил, например давление, в виде функции тех же параметров.

§ 1.4. РАБОТА И ТЕПЛОТА

При взаимодействии тела передают друг другу некоторое количество энергии: соответственно этому изменяется состояние каждого из взаимодействующих тел. Передача энергии от одного тела к другому может осуществляться тремя способами.

Первый способ передачи энергии 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, они должны быть теплоизолированы один от другого и, во-вторых, чтобы обмена веществом между телами не происходило), то увеличение энергии тела равно работе, произведенной над ним другим телом.

Аналитически бесконечно малая работа тела выражается соотношением

$$dL = \Sigma A_j da_j, \tag{1.1}$$

где A_j — коэффициент работы или обобщенная сила; a_j — соответствующая силе A_j обобщенная координата. Некоторые из обобщенных координат характеризуют, в частности, внешние условия; из этого следует, что совершение работы вообще сопровождается изменением внешних условий, в которых находится тело (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Наиболее часто встречающиеся обобщенные силы и соответствующие им обобщенные координаты

Система	Обобщенная сила A	Обобщенная координата a
Однородное тело	Давление p	Объем V
Изотропный диэлектрик	Напряженность электрического поля E	Индукция D
Изотропный магнетик	Напряженность магнитного поля H	Магнитный момент M
Анизотропная деформируемая сплошная среда (частный случай: растягиваемый однородный стержень)	Тензор напряжений σ_{ij} Растягивающая сила P	Тензор деформаций ε_{ij} Длина стержня l
Среда с поверхностным натяжением	Давление p Коэффициент поверхностного натяжения σ	Объем V Площадь свободной поверхности Ω

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: он состоит в передаче энергии от более нагретого тела к менее нагретому.

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

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

Количество теплоты принято обозначать Q, причем теплоту, полученную (или поглощенную) данным телом, считают положительной, а теплоту, отданную телом, — отрицательной.

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, что произведенная телом работа и количество полученной телом теплоты зависят от внешних условий, в которых осуществляется изменение состояния тела, т. е. от характера процесса, или, что то же самое, 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 посредством переноса массы от одного тела к другому, т. е. посредством обмена веществом.

В результате переноса массы от одного тела к другим может быть произведена работа над некоторым внешним объектом работы (в дальнейшем внешние источники или объекты работы рассматриваются как закрытые теплоизолированные системы), равная

$$dL = \sum_k (-\varphi_k \, dG_k), \tag{1.2}$$

где коэффициент φ_k — так называемый *химический потенциал* k-го тела, а G_k — его масса.

Таким образом, существуют следующие три способа передачи энергии: путем совершения работы, посредством получения или отдачи теплоты, с помощью переноса массы. Каждый из этих способов передачи энергии осуществляется при определенном, т. е. специфическом, взаимодействии (контакте) между телами, которое соответственно может быть механическим, тепловым и массообменным.

§ 1.5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

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

Изменение внутренних параметров со временем может иметь место (но уже вследствие 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 взаимодействии составляющих тело элементарных частиц — молекул, атомов, ионов, электронов. Для возвращения выведенной из данного равновесного состояния системы к равновесию требуется определенное время, называемое *временем релаксации*.

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 является понятие вполне равновесного процесса, 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 или, что то же самое, чем больше время процесса по сравнению с временем релаксации.

Если состояние системы в каждый момент времени не является состоянием равновесия, то такой процесс изменения состояния называется *неравновесным*.

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

Простейшими процессами являются: *изотермический*, характеризующийся постоянством температуры тела во время процесса ($T = \text{const}$); *изобарический*, протекающий в условиях постоянного давления на тело ($p = \text{const}$); *изохорический*, при котором объем тела (или, точнее, объем пространства, в котором заключено тело) остается в течение всего процесса неизменным ($V = \text{const}$); *адиабатический*, 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*, 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.

Теплота и работа процесса. Представим себе закрытую систему, которая не может механически взаимодействовать с другими системами. При отсутствии электромагнитных и им подобных сил подходящим примером является тело, заключенное в абсолютно жесткую и неподвижную, не пропускающую вещество, но проводящую тепло оболочку; так как вследствие неподвижности оболочки тело не может смещать другие тела или само смещаться ими и не может из-за жесткости оболочки изменять свой объем, то оно будет неспособно 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 энергии системы должно существовать следующее соотношение:

$$E_2 - E_1 = Q_{1-2}, \tag{1.3}$$

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 при этом системой.

Если рассматриваемая система находится в ином состоянии, чем внешняя среда, например имеет другое значение температуры, то при контакте с окружающей средой ее состояние (а в общем случае и состояние среды) будет изменяться, пока между ними не установится равновесие. Этот вид равновесия, не связанный с выравниванием давления (или выравниванием состава) и заключающийся лишь в установлении равенства температур, называют, как уже известно из предыдущего, тепловым равновесием.

Допустим теперь, что имеется закрытая система, заключенная в адиабатическую оболочку и находящаяся 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 внешней средой чисто механически, действуя на последнюю с некоторой силой или, наоборот, подвергаясь силовому воздействию с ее стороны.

В результате взаимодействия внутреннее состояние рассматриваемой системы будет изменяться до тех пор, пока все силы (в частности, давление) не выравняются, т. е. не установится механическое равновесие. Количество энергии, переданной данной системой внешней среде через адиабатическую оболочку, есть работа

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

При бесконечно малом расширении системы от объема V_1 до объема V_2 система произведет элементарную работу

$$dL = pdV,$$

называемую *работой изменения объема.*

Работа, совершаемая системой при конечном изменении объема,

$$L_{1-2} = \int_1^2 pdV. \tag{1.4}$$

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_{1-2} зависит от пути, по которому система из состояния 1 переходит в состояние 2, т. е. работа изменения объема — функция процесса, а не состояния системы.

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 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 объемом V во внешнюю среду, давление которой 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. В результате расширения тела им будет произведена работа $\int_{V_1}^{V_2} p'dV$ (причем $dV' = dV$).

Разность между работой расширения и работой проталкивания $p'_2V_2 - p'_1V_1$ представляет собой полезную внешнюю работу L'_{1-2}, которая может быть произведена телом в результате данного процесса над внешним объектом работы:

$$L'_{1-2} = \int_1^2 p'\,dV - (p'_2V_2 - p'_1V_1) = -\int_1^2 V dp'. \qquad (1.5)$$

Так как при равновесном процессе $p = p'$, то полезная внешняя работа равновесного процесса $L'_{1-2} = -\int_1^2 V dp$.

Таким образом, внешняя полезная работа, которую производит тело 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.

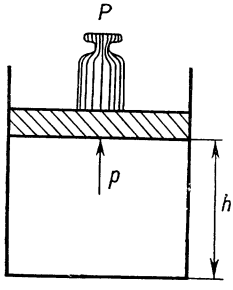


Рис. 1.1. К вычислению работы изменения объема

Ввиду важности этого вывода поясним его на следующем простом примере. Пусть работа над внешним объектом производится в условиях действия силы тяжести при расширении газа, находящегося в цилиндре под поршнем (рис. 1.1). В начальном состоянии поршень нагружен грузом P_1 так, что обусловленное им внешнее давление на газ равно внутреннему давлению газа p_1 : $p_1 = P_1/\Omega$, где Ω — площадь поперечного сечения поршня. Отметим, что груз в рассматриваемом примере играет роль окружающей среды.

После расширения газа давление его равно p_2, а уравновешивающий поршень груз есть P_2, причем $p_2 = P_2/\Omega$.

В результате расширения газа производится работа изменения объема, равная $\int_1^2 pdV$. Одновременно с этим груз перемещается на высоту $h_2 = h_1 + (V_2 - V_1)/\Omega$, что сопряжено с затратой работы P_2h_2. Работа подъема груза на высоту h_2 производится за счет двух источников: потенциальной энергии груза, находящегося в начальном состоянии на высоте h_1, и работы расширения газа $\int_1^2 pdV$.

Следовательно, полезная внешняя работа L'_{1-2}, которая производится при этом над внешним объектом работы, равна работе расширения газа за вычетом доли работы, затраченной на подъем груза $P_2h_2 - P_1h_1$, т. е. $L'_{1-2} = \int_1^2 pdV - (P_2h_2 - P_1h_1)$. Так как $P_1h_1 = p_1\Omega V_1/\Omega = p_1V_1$; $P_2h_2 = p_2V_2$, то $L'_{1-2} = \int_1^2 pdV - p_2V_2 + p_1V_1$, что полностью соответствует ранее полученному выражению.

Работа изменения объема тела при равновесном процессе графически изображается в координатах p — V площадью, заключенной между кривой процесса и осью объемов OV (рис. 1.2).

Полезная внешняя работа тела, равная $L' = -\int_1^2 Vdp$, изображается площадью, заключенной между кривой процесса и осью давлений Op.

Если тело совершает равновесный круговой процесс (рис. 1.3), то работа L, произведенная телом за один цикл, равна площади цикла, причем если круговой процесс

осуществляется по часовой стрелке, работа положительна, а если против часовой стрелки — отрицательна.

Полезная внешняя работа L', произведенная телом в течение равновесного цикла, также выражается площадью цикла. Это очевидно, так как при круговом процессе полезная внешняя работа производится лишь телом, но не окружающей средой.

Если кроме работы расширения или сжатия телом производится работа, не связанная с изменением объема и обозначаемая в дальнейшем L'_0 (без изменения объема совершается, например, работа против электрических и магнитных сил), то полезная внешняя работа равна $L'_{1-2} = -\int_1^2 Vdp + L'_0$.

Теплоемкость процесса. Термодинамический процесс изменения состояния тела сопровождается в общем случае как производством работы, так и подводом теплоты к телу от окружающей среды. Сообщение телу теплоты приводит к изменению его температуры, зависящему от внешних условий, в которых происходит изменение состояния тела, т. е. от характера процесса.

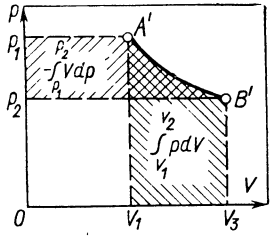


Рис. 1.2. Графическое изображение работы изменения объема и полезной внешней работы тела

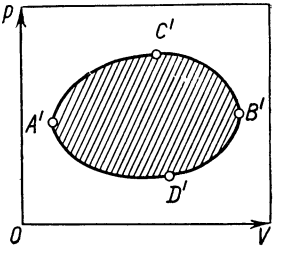


Рис. 1.3. Графическое изображение работы кругового процесса

Отношение количества теплоты dQ, полученной телом при бесконечно малом равновесном изменении его состояния, к произошедшему вследствие этого изменению температуры тела dT называется теплоемкостью тела в данном процессе: $C = \partial Q/\partial T$.

Общее количество теплоты Q_{1-2}, полученной телом в данном равновесном процессе изменения состояния тела, определяется выражением

$$Q_{1-2} = \int_1^2 CdT, \tag{1.6}$$

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

В термодинамике особое значение имеют теплоемкость при постоянном объеме $C_V = (\partial Q/\partial T)_V$, равная отношению количества сообщенной телу теплоты dQ к обусловленному им изменению температуры dT тела при изохорическом процессе ($V = \text{const}$), и теплоемкость при постоянном давлении $C_p = (\partial Q/\partial T)_p$, равная отношению количества теплоты dQ к изменению температуры тела при изобарическом процессе ($p = \text{const}$).

Обратимые и необратимые процессы. *Обратимым* 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 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, называют *необратимыми*.

Из определения обратимого процесса следует, что всякий квазистатический процесс, т. е. такой процесс, время протекания которого намного больше времени релаксации, является в пределе обратимым.

В более общем смысле обратим 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 возвращения системы при тех же внешних условиях в исходное состояние.

При необратимом процессе система не может быть возвращена в исходное состояние ни по тому пути, по которому она пришла в конечное состояние, ни по какому-либо обходному пути без дополнительного внешнего воздействия, например затраты дополнительной работы извне. Из этого следует, что мерой необратимости процесса может служить дополнительное внешнее воздействие, которое необходимо для того, чтобы возвратить тело в начальное состояние, или, что то же самое, остающиеся во внешней среде конечные изменения 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 обязательно необратимый, а необратимый процесс — неравновесный.

Не так просто обстоит дело в сложных системах, если последние снабжены специальными регуляторами для торможения процессов. Рассмотрим, например, систему, состоящую из отдельных, отличающихся 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 — адиабатических 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 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 и двигателях.

Необратимые процессы различаются степенью необратимости: в одних процессах она может быть больше, в других — меньше. Процессы с максимальной степенью необратимости (при условии, что работа в случае обратимого процесса положительна) 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. Частный случай предельного необратимого процесса — самопроизвольный процесс, происходящий в термодинамической системе при установлении равновесия.

§ 1.6. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

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: э н е р г и я н е у н и ч т о ж а е т с я и н е с о з д а е т с я в н о в ь.

Наличие многих 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.

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

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

Первое экспериментальное подтверждение эквивалентности тепла и работы — известный опыт Джоуля. В этом опыте (точнее, во многих опытах) механическая работа превращалась в тепло 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 E общую энергию термодинамической системы независимо от тех 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.

$$E = \text{const}, \tag{1.7}$$

или, что то же самое, $E_2 - E_1 = 0$.

Рассмотрим вначале адиабатически изолированную закрытую систему. Такая система может механически взаимодействовать с окружающими ее 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. $L = E_1 - E_2$.

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

$$E_2 - E_1 = Q - L. \tag{1.8}$$

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 E', а энергию сложной системы, равную сумме энергий первоначальной системы и окружающих тел, E^*. Тогда согласно уравнению (1.7) $E_2^* - E_1^* = -L$, 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, составит

$$Q = E_1' - E_2'. \tag{1.9}$$

Заменив в предыдущем уравнении разность $E_1' - E_2'$ величиной Q, получим уравнение (1.8).

Согласно уравнению (1.8) изменение энергии термодинамической системы равно разности между полученным системой количеством теплоты Q и совершенной ею работой L; это уравнение представляет собой выражение первого начала термодинамики. Оно было сформулировано для закрытой системы, но в действительности имеет силу для любой термодинамической системы.

Внутренняя энергия и энтальпия. Согласно первому началу термодинамики при любом круговом процессе изменения состояния термодинамической системы, состоящем, например (рис. 1.4), в переходе от начального состояния *1* к некоторому состоянию *2* по пути *1a2* и возвращении от состояния *2* к исходному состоянию *1* по пути *2b1* (каждый из указанных переходов может быть как обратимым, так и необратимым), разность между полученным системой от окружающих тел количеством теплоты $Q = \oint dQ$ и произведенной ею работой изменения объема $L = \oint dL$ (где $dL = pdV$), т. е. величина $\oint dQ$ — $\oint dL$, должна быть равна нулю.

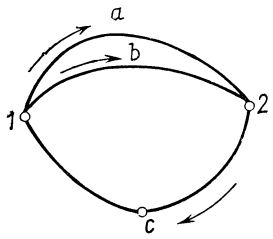


Рис. 1.4. К доказательству равенства работы и теплоты в круговом процессе

Действительно, если бы разность $\oint dQ$ — $\oint dL$ не равнялась нулю, а была бы, например, меньше нуля, это означало бы, что в результате кругового процесса система, возвратившись в исходное состояние, произвела бóльшую работу, чем полученная системой теплота. Если теперь некоторую часть произведенной системой работы, численно равную $\oint dQ$, 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 окажутся в том же самом 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», или, что то же самое, осуществить так называемый вечный двигатель первого рода, 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,

$$\oint dQ - \oint dL = 0. \tag{1.10}$$

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

То же самое справедливо и для полезной внешней работы: $L' = \oint dL'$. Действительно, как было показано ранее, в круговом процессе $\oint dL' = \oint dL$, и поэтому согласно уравнению (1.10)

$$\oint dQ - \oint dL' = 0. \tag{1.11}$$

Работа, совершаемая телом в круговом процессе, равняется убыли энергии окружающих тел. Действительно, из уравнения (1.10) видно, что работа численно равна количеству теплоты Q, полученной телом от окружающих тел. Но согласно выражению (1.9) полученная телом теплота равна убыли энергии окружающих тел, т. е. $Q = E_1' - E_2'$. Подставив вместо Q равную ему величину $\oint dL$, получим $\oint dL = E_1' - E_2'$. Отсюда следует, что если $\oint dL \neq 0$, 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 совершают.

Из уравнения (1.10) далее вытекает, что в случае незамкнутого процесса, т. е. при изменении состояния системы от некоторого исходного состояния *1* до некоторого конечного состояния *2*, теплота, сообщаемая системе, не превращается в работу пол-

ностью, причем разность между теплотой, полученной системой, и совершенной ею работой $Q - L$ имеет одно и то же значение независимо от того, по какому пути происходил переход из состояния *1* в состояние *2*, определяемое только начальным и конечным состояниями системы. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим наряду с процессом *1 — a — 2 — c — 1* процесс *1 — b — 2 — c — 1* (см. рис. 1.4). Согласно условию (1.10) $\int\limits_{1a2} d\,(Q - L) + \int\limits_{2c1} d\,(Q - L) = 0$; $\int\limits_{1b2} d\,(Q - L) + \int\limits_{2c1} d\,(Q - L) = 0$. Следовательно, $\int\limits_{1a2} d\,(Q - L) = \int\limits_{1b2} d\,(Q - L)$. Это означает, что разность элементарных количеств тепла и произведенной системой работы, т. е. величина $dQ - dL$, представляет собой полный дифференциал некоторой функции состояния системы, которую называют *внутренней энергией* и обозначают U:

$$dU = dQ - dL. \tag{1.12}$$

Аналогично из $\oint (dQ - dL') = 0$ следует, что $dQ - dL'$ также есть полный дифференциал некоторой другой функции состояния системы, которую называют *энтальпией*, *тепловой функцией* или *теплосодержанием* и обозначают I (последнее название наименее удачно, так как выражение «содержание теплоты в теле» лишено смысла). Таким образом, дифференциал энтальпии есть

$$dI = dQ - dL'. \tag{1.13}$$

Так как при равновесном процессе $dL = pdV$, $dL' = -Vdp$, то из уравнений (1.12) и (1.13) вытекает, что

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

или

$$I = U + pV. \tag{1.14}$$

Чтобы установить физическое содержание функций U и I, сравним сначала уравнение (1.12) с уравнением (1.8), описывающим изменение полной энергии системы. Из этого сопоставления следует, что внутренняя энергия есть собственная энергия тела.

С точки зрения молекулярной теории внутренняя энергия любого тела, представляющего собой совокупность большого числа элементарных 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 (1.14) 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 бы затратить для того, чтобы ввести тело объемом V во внешнюю среду, имеющую повсюду одинаковое давление p, равное давлению тела в данном состоянии. Можно сказать также, что pV — потенциальная энергия связи данного тела с окружающей средой, когда эта связь осуществляется исключительно через внешнее давление. Это означает, что энтальпия равна сумме внутренней энергии системы и потенциальной энергии находящегося с ней в механическом равновесии внешнего источника работы, каковым считается окружающая среда (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.

Таким образом, если тело находится в равновесии с внешней средой, то с любым состоянием его связана энергия $U + pV$, численно равная энтальпии тела I в данном состоянии. Сказанное хорошо иллюстрируется следующим примером. Пусть имеется цилиндр, под поршнем которого находится некоторое количество газа (см. рис. 1.1). Для уравновешивания давления газа поршень площадью Ω должен быть нагружен грузом $P = p\Omega$. Полная энергия E^* рассматриваемой системы, т. е. газа и груза,

равна в этом случае сумме внутренней энергии газа U и потенциальной энергии груза $Ph = pV$, т. е. $E^* = I$.

Другими словами, энтальпия тела — полная энергия расширенной системы, состоящей из тела и окружающей среды (за вычетом внутренней энергии последней).

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

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. 1.5). Рассмотрим цикл *1 — 2 — 3*, 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 (1.12)

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

Сумма $L_{1-2} + L_{3-1}$ есть работа цикла L, а сумма $Q_{1-2} + Q_{2-3} + Q_{3-1}$ — теплота, полученная телом от окружающей среды за один цикл. Так как $Q_{1-2} + Q_{3-1} = L_{1-2} + L_{3-1} = L$, 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 теплоту $Q_{2-3} = U_2 - U_3$; если $U_2 > U_3$, то $Q_{2-3} > 0$, причем эта теплота берется вопреки первому началу, термодинамически «из ничего».

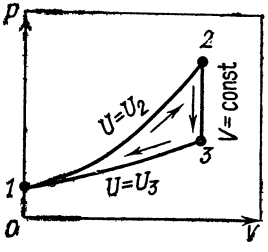


Рис. 1.5. К доказательству однозначности внутренней энергии U

Таким образом, допущение о неоднозначности внутренней энергии (и энтальпии) приводит к противоречию с первым началом термодинамики.

При изменении состояния тела внутренняя энергия и энтальпия тела изменяются согласно уравнениям (1.12) и (1.13) соответственно на величины

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

где dQ — полученная телом от окружающей среды теплота (равная при равновесном процессе CdT); dL — работа изменения объема тела (равная при равновесном процессе pdV); dL' — полезная внешняя работа (при равновесном процессе $dL' = -Vdp$).

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; V, T):

$$dU(\xi, \eta) = (\partial U/\partial \xi)_\eta \, d\xi + (\partial U/\partial \eta)_\xi \, d\eta;$$
$$dI(\xi, \eta) = (\partial I/\partial \xi)_\eta \, d\xi + (\partial I/\partial \eta)_\xi \, d\xi,$$

где ξ, η суть p, V, либо p, T, либо V, T.

По свойству полного дифференциала

$$\left(\frac{\partial}{\partial \eta}\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_\eta\right)_\xi = \left(\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial U}{\partial \eta}\right)_\xi\right)_\eta;$$
$$\left(\frac{\partial}{\partial \eta}\left(\frac{\partial I}{\partial \xi}\right)_\eta\right)_\xi = \left(\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial I}{\partial \eta}\right)_\xi\right)_\eta.$$

При изохорическом процессе ($V = \text{const}$) работа изменения объема $L = \int pdV = 0$, и поэтому в случае, когда работа L_0, не связанная с изменением объема, отсутствует,

$$Q_V = U_2 - U_1, \qquad (1.15)$$

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

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

$$Q_p = I_2 - I_1. \tag{1.16}$$

Из равенства (1.16) ясно, 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 (1.13) 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 (1.13) составляют

$$L_{ад} = U_1 - U_2;\ L'_{ад} = I_1 - I_2. \tag{1.17}$$

Уравнения (1.15) — (1.17) 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 значения зависят от пути, по которому совершается переход из начального состояния в данное. Математически это выражается тем, что бесконечно малые количества теплоты и работы dQ и dL не являются полными дифференциалами. Наоборот, разность $dQ - dL$ 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 ними и ее энергия, изменение энергии системы можно 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.

Для того чтобы получить абсолютное значение внутренней энергии и энтальпии тела, необходимо проинтегрировать уравнения (1.12) и (1.13). В результате интегрирования в выражения для U и I войдут некоторые постоянные интегрирования:

$$U = \int (dQ - dL) + U^0;\ I = \int (dQ - dL') + I^0.$$

Следовательно, в термодинамике внутренняя энергия и энтальпия тела определяются с точностью до постоянной слагаемой U^0 и I^0 соответственно. Постоянную U^0 называют *нулевой энергией*; ее значение можно вычислить с помощью квантовой теории.

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 и представляющей собой поверхностную энергию) можно пренебречь: $U = \sum_j U_j;\ I = \sum_j I_j$.

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 : $U = (G/\mu)\, U_\mu = Gu$.

Равновесное состояние однородного тела определяется двумя независимыми термическими параметрами. Поэтому в состоянии равновесия внутренняя энергия однородного тела—функция любых двух параметров, например p_1, V или p_1, T, или V_1, T. 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 : $I = (G/\mu)\, I_\mu = Gi$, причем I_μ и i — функции любых двух параметров.

Аналитическое выражение первого начала термодинамики. Прямым следствием первого начала термодинамики является существование во всякой термодинамической системе двух функций состояния — внутренней энергии и энтальпии. Этот результат имеет фундаментальное значение, так как, во-первых, пополняет перечень различных видов энергии—механической (кинетической и потенциальной), электромагнитной и т. п. — внутренней энергией тел, представляющей собой, как уже отмечалось выше, энергию теплового движения составляющих тело частиц, и, во-вторых, устанавливает возможность превращения внутренней энергии тел в другие виды энергии и обратно, что собственно и обусловливает всеобщность термодинамического метода исследования.

Согласно первому началу термодинамики в случае любой — в общем случае открытой — термодинамической системы количество полученной системой теплоты равняется

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

Подставив в первое из этих равенств выражение для dL из соотношений (1.1) и (1.2), будем иметь

$$dQ = dU + \sum_j A_j\, da_j - \sum_k \varphi_k\, dG_k. \tag{1.18}$$

Напомним, что обобщенная координата a_j представляет собой вообще один из параметров, определяющих состояние системы, а A_j — соответствующую этой координате обобщенную силу (причем под a_1 подразумевают объем V, а под A_1—давление p). Так как $\sum_j A_j\, da_j = \sum_j d\,(A_j a_j) - \sum_j a_j dA_j$, а $U + \sum_j A_j a_j = I$, то выражение для dQ может быть представлено также в виде

$$dQ = dI - \sum_j a_j\, dA_j - \sum_k \varphi_k\, dG_k. \tag{1.19}$$

Соотношения (1.18) и (1.19) представляют собой самое общее аналитическое выражение первого начала термодинамики для бесконечно малого процесса; они справедливы как для обратимых, так и для необратимых процессов (в последнем случае необходимо, чтобы термодинамические функции, в частности p, T, φ, сохраняли свой смысл).

Из соотношения (1.18), переписанного в виде $dU = dQ - \sum_j A_j da_j + \sum_k \varphi_k dG_k$, ясно, что внутренняя энергия тела может изменяться в результате получения теплоты, совершения работы и увеличения или уменьшения массы системы. Заметим, что член $\sum_k \varphi_k dG_k$ в выражении для dU связывают с химической энергией системы.

Выражение для теплоемкостей. В том случае, когда известны аналитические выражения для внутренней энергии или энтальпии тела в виде функций параметров состояния, при помощи первого начала термодинамики могут быть легко определены значения теплоемкостей тела при постоянном объеме $C_V = (\partial Q/\partial T)_V$ и постоянном давлении $C_p = (\partial Q/\partial T)_p$ и зависимость их от параметров состояния.

Рассмотрим для этого 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 (1.12) и с учетом того, что $dL = pdV$, составит

$$dQ = (\partial U/\partial T)_V dT + [p + (\partial U/\partial V)_T]\, dV.$$

Из полученного выражения для dQ следует, что при постоянном объеме, т. е. при $dV = 0$, $dQ = (\partial U/\partial T)_V\, dT$, и, следовательно, теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V. \tag{1.20}$$

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

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

$$C_p = (\partial U/\partial T)_V + [p + (\partial U/\partial V)_T]\, (\partial V/\partial T)_p,$$

или

$$C_p = C_V + [p + (\partial U/\partial V)_T]\, (\partial V/\partial T)_p. \tag{1.21}$$

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 $dQ = (\partial I/\partial T)_p dT + [-V + (\partial I/\partial p)_T] dp$ имеем при $dp = 0$

$$dQ = (\partial I/\partial T)_p\, dT;\ C_p = (\partial I/\partial T)_p. \tag{1.22}$$

Таким образом, C_p 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 $C_p > C_V$.

Теплоемкость в процессе $X = \text{const}$, где X есть либо один из параметров состояния, либо некоторая функция между независимыми параметрами, равняется $C_X = (\partial Q/\partial T)_X$ и в случае двух параметров может быть представлена в виде

$$\left.\begin{aligned} C_X &= C_V + [p + (\partial U/\partial V)_T]\, (\partial V/\partial T)_X; \\ C_X &= C_p + [-V + (\partial I/\partial p)_T]\, (\partial p/\partial T)_X. \end{aligned}\right\} \tag{1.23}$$

Если в рассматриваемом процессе производная $(\partial V/\partial T)_X$ не равна нулю, то C_X есть, как это очевидно, *теплоемкость при совершении телом работы*.

Величина C_X в зависимости от характера процесса может иметь как положительный, так и отрицательный знак. 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 работы над телом извне 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 (1.23), чтобы вычислить теплоемкость C_X для любого процесса, необходимо знать зависимость p от V и T (или V от p и T) и зависимость внутренней энергии U от V и T (или I от p и T).

Уравнение $f(p, T, V) = 0$, связывающее значения давления p, температуры T и интенсивных параметров тела в состоянии равновесия, называют *термическим*

уравнением состояния; уравнение $\varepsilon(U, T, V) = 0$ или $\omega(U, p, T) = 0$ — *калорическим уравнением состояния*.

Из уравнения (1.23) далее видно, что теплоемкость C_X любой системы, состоящей из нескольких независимых частей, вследствие аддитивности U и V равна сумме теплоемкостей C_{Xj} отдельных частей. Отсюда, в частности, вытекает, что теплоемкость однородного тела пропорциональна числу киломолей M, содержащихся в данном теле, или массе его G. Поэтому наряду с теплоемкостью всего тела можно ввести *мольную* и *удельную* массовую теплоемкости, представляющие собой соответственно теплоемкости 1 кмоля и 1 *кг* тела. В дальнейшем мольная теплоемкость обозначается $C_{X\mu}$, а удельная массовая — c_X. Таким образом, $C_X = MC_{X\mu} = Gc_X$.

Помимо удельной массовой 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 удельной объемной, мольной и удельной массовой теплоемкостями существует следующая очевидная связь: $c'_X = C_{X\mu}/V_{\mu н} = c_X/v_н$, где $V_{\mu н}$ и $v_н$ — соответственно мольный и удельный объемы вещества при нормальных условиях.

§ 1.7. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Исходя лишь из одного первого начала термодинамики, можно полагать, что любой процесс, который не противоречит закону сохранения энергии, возможен. Так, к числу возможных мог бы быть отнесен процесс передачи тепла от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой, если только количество тепла, отданного первым и полученного вторым телом, одинаково. Ограничение, налагаемое первым началом термодинамики на процесс подачи тепла, заключается только в этом последнем; тем не менее в природе процессы передачи тепла от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой без затраты при этом работы извне невозможны.

Второе начало термодинамики определяет направление, в котором происходит в действительности переход тепла между телами разной температуры, а также и другие реальные макроскопические процессы. Оно выражается совокупностью положений, обобщающих данные опыта в системах типа нашей Земли и относящихся как к состояниям равновесия систем, так и к происходящим в них процессам. Многообразие взаимных переходов энергии из одного вида в другие, в частности процессов превращения теплоты в работу и различные аспекты, в которых эти процессы могут рассматриваться, обусловливает наличие следующих нескольких формулировок второго начала термодинамики, которые, понятно, эквивалентны.

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, высказанного впервые Клаузиусом (1850 г.), 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 по предложению Оствальда (1901 г.) *вечным двигателем второго рода*.

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

В связи с введением понятия о вечном двигателе второго рода второе начало термодинамики можно согласно Томсону (1851 г.) сформулировать еще и так:

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; другими словами, вечный двигатель второго рода невозможен.

Это утверждение 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 тепла 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 а. При круговом изотермическом процессе, совершаемом системой обратимым образом, общее количество теплоты $Q = \oint dQ$, полученной системой, и произведенная ею работа $L = L' = \oint dL$ 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 $L = \oint dL$ эквивалентна количеству полученной ею теплоты $Q = \oint dQ$. Если эта работа положительна, она производится за счет охлаждения имеющегося единственого 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.

$$\oint\limits_{t=\text{const}} dQ \leqslant 0; \qquad \oint\limits_{t=\text{const}} dL \leqslant 0. \tag{1.24}$$

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 круговых изотермических процессов работа $\oint dL$ и количество теплоты $\oint dQ$ имеют отрицательный знак, т. е. работа затрачивается, а теплота отдается.

Следствие б. 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. 1.6) 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 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*, можно было бы получить полезную внешнюю работу L', состоящую согласно уравнению (1.13) из суммы работы адиабатического перехода *1* — *2*, равной $I_1 - I_2$, и работы изотермического перехода *2* — *1*, равной $Q_{2-1} - (I_1 - I_2)$, причем $Q_{2-1} = -Q_{1-2}$, т. е.

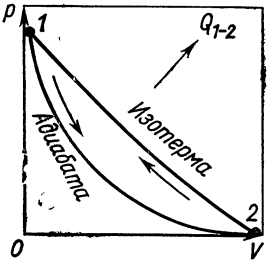


Рис. 1.6. К доказательству существования адиабатически недостижимых состояний

$$L' = (I_1 - I_2) + [Q_{2-1} - (I_1 - I_2)] = -Q_{1-2}.$$

Величина L' была бы положительной, так как по предположению $Q_{1-2} < 0$, т. е. 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.

Превращение тепла в работу в тепловом двигателе. Из сказанного выше ясно, что для того чтобы непрерывно производить работу за счет превращения тепла, 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 превращения теплоты в работу: 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 совершить 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), называют *рабочим телом*; сам же круговой процесс при наличии двух источников тепла называют *циклом Карно* (рис. 1.7).

На одном из участков кругового процесса рабочее тело расширяется, производя при этом положительную работу $L_{\text{рас}}$ за счет теплоты, полученной от более нагретых тел, 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 $L_{\text{сж}}$, одна часть которой передается рабочим телом менее нагретым телам 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 $L_{\text{рас}}$ и работы сжатия $L_{\text{сж}}$ равна работе изменения объема рабочего тела за цикл, а так как $\oint dL = L'$, то разность $L_{\text{рас}} - L_{\text{сж}}$ составляет положительную полезную работу двигателя за один цикл, передаваемую при помощи специального механизма внешнему объекту

работы:

$$L' = L_{\text{рас}} - L_{\text{сж}}.$$

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.

Абсолютное значение работы, производимой тепловым двигателем за один цикл, согласно первому началу термодинамики (независимо от того, обратимы или необратимы процессы в двигателе) равно 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:

$$L' = |Q_1| - |Q_2| = Q_1 + Q_2. \qquad (1.25)$$

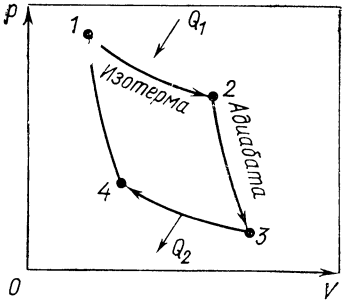


Рис. 1.7. Цикл Карно

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 — обратимый и необратимый — круговой процесс 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. Укажем в связи с этим на следующее высказывание Зоммельфельда [1]: «... Планк приводит сам собой напрашивающийся пример полного превращения тепла в работу, а именно изотермическое расширение идеального газа с подведением тепла от источников 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 круговой процесс. В циклах реальных двигателей рабочее вещество часто периодически обновляется, т. е. заменяется равным количеством находящегося в том же состоянии «свежего» вещества. С точки зрения термодинамики замену рабочего вещества можно рассматривать 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.

Цикл, совершаемый по часовой стрелке, называемый также *прямым циклом*, представляет собой цикл теплового двигателя; в результате прямого цикла над внешним объектом работы производится работа, численно равная разности количеств теплоты, отданных источниками теплоты с высшей температурой и полученной источниками теплоты с низшей температурой. Цикл, совершаемый против часовой стрелки, т. е. *обратный цикл*, характерен для теплового насоса или холодильной машины; в результате обратного цикла вследствие затраты работы внешним источ-

ником работы осуществляется перенос теплоты от источников с низшей температурой к источникам с высшей температурой; при этом источники теплоты низшей температуры отдают количество теплоты Q_2, а источники теплоты высшей температуры получают количество теплоты $|Q_1| = |Q_2| + |L'|$.

Обратный цикл Карно изображен на рис. 1.8.

В прямом и в обратном цикле Q_1 и Q_2 имеют всегда противоположные знаки. Это означает, что оба источника тепла не могут быть одновременно теплоотдатчиками или теплоприемниками; если один из них теплоотдатчик, то другой — теплоприемник. Поэтому при анализе циклов тепловых двигателей вместо названия *источник тепла* употребляют термины *теплоотдатчик* и *теплоприемник*.

Термическим КПД прямого обратимого цикла называют отношение произведенной осуществляющим этот цикл двигателем полезной внешней работы L' к количеству теплоты Q_1, отданной теплоотдатчиками: $\eta_t = L'/Q_1$. Однако $L' = Q_1 + Q_2$ и, следовательно

$$\eta_t = (Q_1 + Q_2)/Q_1.$$

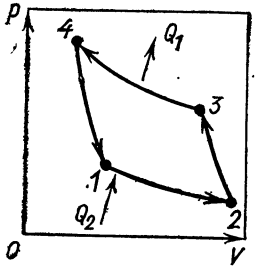


Рис. 1.8. Обратный цикл Карно

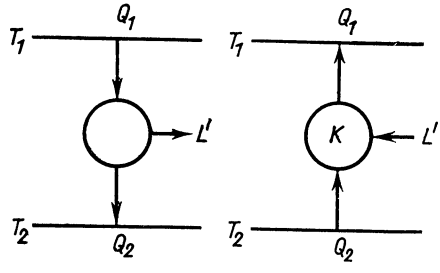


Рис. 1.9. К доказательству теоремы Карно

Так как Q_1 и Q_2 всегда имеют противоположные знаки, то $L' = Q_1 + Q_2 < Q_1$ и, следовательно, $\eta_t < 1$, т. е. термический КПД всегда меньше единицы.

Термический КПД цикла любого обратимого двигателя, работающего в заданном интервале температур (т. е. с температурами источников тепла T_1 и $T_2 < T_1$), равен термическому КПД цикла Карно в том же интервале температур (теорема Карно). Если бы это было не так, т. е. существовал бы двигатель с большим значением η_t, чем в цикле Карно, то при работе этого двигателя в прямом направлении, а двигателя с циклом Карно в обратном направлении и при условии, что Q_2 в обоих двигателях по абсолютному значению одно и то же (рис. 1.9), полезная внешняя работа производилась бы только за счет одного источника тепла (а именно источника с большей температурой), что согласно второму началу термодинамики невозможно.

Ясно также, что КПД двигателя, цикл которого необратим, меньше, чем КПД двигателя с обратимым циклом; в противном случае при комбинированном действии обоих двигателей (первого в прямом, второго в противоположном направлении и при условии $Q_1 + Q_2 = 0$) не возникало бы никаких остаточных изменений, несмотря на то, что процесс в целом необратим.

Полезное действие любого теплового двигателя, в частности максимальное значение КПД, устанавливается, как это видно из сказанного выше, на основе второго начала термодинамики; из этого следует, что второе начало термодинамики имеет основополагающее значение для теории тепловых двигателей.

Прямой преобразователь энергии. Тепловой двигатель представляет собой устройство, в котором выделяющаяся при сгорании топлива теплота превращается в полезную внешнюю работу, и, следовательно, в общем плане тепловой двигатель должен рассматриваться как преобразователь энергии. Специфическая особенность теплового двигателя как преобразователя энергии, вытекающая из его назначения

превращать теплоту в полезную внешнюю работу, заключается, во-первых, в двухтемпературной (а в некоторых случаях и в многотемпературной) схеме, во-вторых, в периодичности действия, т. е. в изменении состояния рабочего тела по определенному циклу. Все сказанное о тепловом двигателе относится и к тепловой машине, предназначенной для превращения работы в теплоту, которая отдается источнику теплоты при более высокой температуре, чем исходная.

Ясно, что в полезную внешнюю работу может преобразовываться не только теплота, но и другие виды энергии, например лучистая энергия (в частности, солнечное излучение), внутренняя энергия химически реагирующих веществ (т. е. так называемая химическая энергия) и т. п., причем полезная внешняя работа может получаться в виде энергии электрического тока, что имеет важное практическое преимущество, поскольку электрическая энергия — наиболее универсальная форма энергии.

Устройства, служащие для превращения различных видов энергии, кроме тепла, в электрическую энергию, называют *прямыми преобразователями энергии*.

В отличие от теплового двигателя в прямом преобразователе энергии процесс не обязательно должен быть циклическим. Это связано с тем, что в таком преобразователе полезная работа производится либо за счет расходования начального запаса рабочих веществ вследствие происходящих с ними химических реакций, либо за счет поступления извне энергии определенного вида, например лучистой энергии, либо путем уменьшения энтальпии рабочего тела и т. д., так что возвращение всех участвующих в рабочем процессе веществ к одному и тому же исходному состоянию не является необходимым; для непрерывного действия преобразователя достаточно пополнения запаса рабочих веществ или потоков энергии. Незамкнутость рабочего процесса прямого преобразователя снимает ограничения, накладываемые вторым началом термодинамики на КПД теплового двигателя, которые, как это должно быть ясно из предыдущего, сопряжены с тем, что для замыкания цикла, т. е. для возвращения рабочего тела к начальному состоянию, необходимо, чтобы определенное, не равное нулю количество теплоты было передано рабочим телом теплоотдатчику (например, окружающей среде).

Несмотря на это различие тепловых двигателей и прямых преобразователей энергии, выражение для КПД их может быть представлено в одинаковой форме. Для теплового двигателя КПД составляет $(Q_1 + Q_2)/Q_1$, т. е. $\eta = 1 + Q_2/Q_1$. Здесь Q_1 и Q_2 — количества тепла, отданного теплоотдатчиком и полученного теплоприемником в течение одного цикла. Пусть число циклов в единицу времени равняется N; тогда, умножая числитель и знаменатель второго члена правой части выражения для КПД на N, будем иметь

$$\eta = 1 + I_Q/I_E. \qquad (1.26)$$

Здесь $I_E = NQ_1$ — количество тепла, полученного в единицу времени рабочим телом от теплоотдатчика, т. е. количество энергии, введенной в двигатель за единицу времени от внешнего источника энергии; отнесенное к единице времени количество энергии будем называть *потоком* энергии; $I_Q = NQ_2$ — количество тепла, отданного рабочим телом теплоприемнику в единицу времени, т. е. поток тепла от двигателя к внешней окружающей среде.

В случае прямого преобразователя КПД равен

$$\eta = I_{L'}/I_E,$$

где $I_{L'}$ — полезная внешняя работа, производимая за единицу времени (т. е. мощность), а I_E — поток энергии, вводимой в преобразователь для участия в рабочем процессе.

Согласно первому началу термодинамики полезная внешняя работа преобразователя равна разности между вводимой в преобразователь энергией и теплом, которое поступает от преобразователя во внешнюю среду, т. е. $I_{L'} = I_E + I_Q$. Подставив это значение в выражение для η, получим $\eta = 1 + I_Q/I_E$, что совпадает с формулой (1.26). В случае прямых преобразователей лучистой энергии величина

I_E представляет собой поток лучистой энергии, поступающей в преобразователь; в преобразователях, использующих химические токообразующие реакции, I_E равняется так называемому тепловому эффекту реакции в данных условиях, отнесенному к единице времени.

Формула (1.26) имеет самое общее значение, т. е. относится как к тепловым двигателям, так и к прямым преобразователям энергии.

Из формулы (1.26) вытекают следующие важные выводы.

В тепловом двигателе Q_2, а следовательно, и I_Q вследствие необходимости замыкания цикла отрицательно и не равно нулю, поэтому КПД теплового двигателя всегда меньше единицы. В прямом преобразователе энергии, где цикл не замкнут, I_Q в зависимости от условий протекания рабочего процесса может быть отрицательным (при рабочей температуре T, большей температуры окружающей среды T'), или равным нулю. Соответственно КПД прямого преобразователя может достигать значений, равных единице, а при $Q_2 > 0$ полезная внешняя работа производится частично с использованием теплоты окружающей среды; однако в этом случае в качестве КПД надо брать отношение $I_L / (I_E + I_Q)$.

Интегрирующий множитель для элементарного количества теплоты. Дифференциал количества теплоты dQ, как это неоднократно подчеркивалось раньше, не является полным дифференциалом, вследствие чего круговой интеграл $\oint dQ$ имеет в зависимости от вида кругового процесса различные значения.

Неполный дифференциал, будучи умножен на так называемый интегрирующий множитель, обращается в полный дифференциал. Чтобы отыскать интегрирующий множитель для dQ, поступим следующим образом. Предположим вначале, что рассматривается закрытая термодинамическая система, состояние которой определяется только двумя параметрами, например U и V. Для такой системы согласно (1.18) $dQ = dU + p\,(U, V)\,dV$.

Заметим, что это выражение относится фактически к обратимому процессу изменения состояния системы, так как при необратимом процессе число независимых параметров было бы по крайней мере на один больше.

Правая часть выражения для dQ представляет собой линейную комбинацию из произведений некоторых функций на дифференциалы (в рассматриваемом случае двух независимых переменных имеется два таких произведения); подобную комбинацию в математике называют *пфафовой формой*. Функцию λ от тех же переменных, при умножении на которую всех членов пфафовой формы последняя превращается в полный дифференциал, называемый интегрирующим множителем. Пфафовы формы голономны, если они имеют интегрирующий множитель, и неголономны, если не имеют его.

Из математики известно, что пфафова форма от двух переменных всегда голономна. Это означает, что для термодинамической системы, состояние которой определяется двумя параметрами, существует — и притом не один — интегрирующий множитель $\lambda\,(U, V)$, при умножении на который выражение $dU + pdV = dQ$ обращается в полный дифференциал в переменных U, V:

$$\lambda\,(U, V)\,dQ = dS\,(U, V).$$

Здесь $dS\,(U, V)$ — полный дифференциал, а $S\,(U, V)$ — функция состояния системы, называемая *энтропией*.

На основании второго начала термодинамики можно заключить, что интегрирующий множитель λ зависит от температуры. Чтобы убедиться в этом, сопоставим условие $\oint dS = 0$ или

$$\oint \lambda\,(U, V)\,dQ = 0$$

с равенством (1.24) для обратимого кругового процесса

$$\oint_{t=\text{const}} dQ = 0,$$

выражающим второе начало термодинамики. Оба эти равенства могут иметь место только в том случае, если λ — функция лишь одной эмпирической температуры t, т. е. $\lambda = \lambda(t)$; из этого же ясно, что существует не один, а множество интегрирующих множителей для элементарного количества теплоты dQ. Обозначим $1/\lambda(t)$ через T и будем рассматривать величину T как термодинамическую температуру, тогда

$$dQ/T = dS.$$

Это соотношение определяет термодинамическую температуру и связанную с ней функцию состояния S не однозначно, но с точностью до произвольного числового коэффициента. Действительно, исходя из соотношения между dQ/T и dS, можно допустить, что существуют две абсолютные температуры $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$ и соответственно две функции состояния $S^{(1)}$ и $S^{(2)}$, такие, что

$$T^{(1)}dS^{(1)} = T^{(2)}dS^{(2)},$$

или

$$dS^{(2)}/dS^{(1)} = dT^{(1)}/dT^{(2)}.$$

T зависит только от эмпирической температуры t; следовательно, правая часть этого выражения — функция t. Левая часть является вообще функцией двух переменных; поэтому указанное равенство может иметь место лишь в том случае, если левая и правая части представляют собой одну и ту же постоянную величину α, т. е.

$$dS^{(2)} = \alpha dS^{(1)};\ dT^{(2)} = (1/\alpha)\ dT^{(1)}.$$

Из этого видно, что различие в определении термодинамической температуры T сводится только к выбору значения градуса в температурной шкале. Этот произвол легко устраняется тем, что в термодинамической шкале температуры за цену деления шкалы принимается обычный градус.

Что касается функции S, то, проинтегрировав полученное соотношение для $dS^{(2)}$, будем иметь $S^{(2)} = \alpha S^{(1)} + \text{const}$, т. е. неоднозначность заключается лишь в выборе начала отсчета функции S.

Рассмотрим теперь закрытую термодинамическую систему, состояние которой определяется более чем двумя независимыми параметрами. Для такой системы согласно (1.18) $dQ = dU + pdV + \sum_{j=2}^{n} A_j da_j$. В этом выражении U, $A_1 = p$, A_2, ..., A_n — функции параметров $a_1 = V$, a_2, ..., a_n и эмпирической температуры системы t.

Легко убедиться, что обобщенные силы A_1, A_2, ..., A_n 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 $\oint dL = 0$, а так как $dL = \Sigma A_j\, da_j$, то $\oint_{t=\text{const}} \Sigma A_j da_j = 0$.

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

Таким образом, $A_j = -(\partial Y/\partial a_j)_t$, откуда следует

$$\partial A_i/\partial a_k = \partial A_k/\partial a_i.$$

Воспользовавшись найденным выражением для A_j, перепишем соотношение (1.18) в виде

$$dQ = dU - \sum_{j=1}^{n} (\partial Y/da_j)_t\, da_j,$$

или

$$dQ = d\,(U - Y) - (\partial Y/\partial t)\,dt.$$

Обозначим величину $U - Y$ через Z, а $\partial Y/\partial t$ — через ξ, тогда

$$dQ = dZ - \xi dt.$$

Это уравнение содержит три переменные Z, ξ, t вместо $n + 1$ переменных, имевшихся в исходных уравнениях для dQ и dL. Уменьшение числа переменных в выражениях для dQ и dL, а именно переход от $n + 1$ всего лишь к трем переменным, оказалось возможным благодаря использованию второго начала термодинамики. Более того, эти три переменные зависят друг от друга, так что независимых переменных всего две. На это указывает уже тот факт, что в правой части выражения для dQ находятся два, а не три дифференциала, а именно dZ и dt. В этом же можно убедиться и из следующих соображений. При адиабатическом процессе $dQ = 0$, поэтому уравнение адиабаты имеет вид $dZ - \xi dt = 0$. Допустим, что переменные Z, ξ, t — независимые. Тогда можно принять, что в адиабатическом процессе $Z = \alpha\,(t)$, где α — произвольная функция t, такая, что $d\alpha/dt = \xi$; это есть уравнение линии в координатах Z, ξ, t. Поскольку функция α произвольна, то ее всегда можно выбрать так, чтобы можно было перейти по линии $\xi = d\alpha/dt$ из любого начального состояния Z, ξ, 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, ξ, t противоречит второму началу и должно быть отброшено. Следовательно, Z, ξ, t зависят друг от друга, и поэтому Z нужно рассматривать как функцию ξ и t : $Z = \beta\,(\xi,\ t)$. Тогда выражение для dQ приводится к линейной форме с двумя независимыми переменными:

$$dQ = \frac{\partial \beta\,(\xi,\ t)}{\partial \xi}\,d\xi + \left[\frac{\partial \beta\,(\xi,\ t)}{\partial t} - \xi\right] dt.$$

Но в случае двух независимых переменных для dQ всегда существуют интегрирующие множители, причем согласно второму началу термодинамики среди них имеется множитель $1/T$, зависящий от t. Следовательно, для любой системы справедливо соотношение

$$dQ/T = dS\ (U, a_1, a_2, \ldots, a_n, T). \tag{1.27}$$

Соотношение (1.27) получено из рассмотрения обратимого процесса. Это означает, что под Q подразумевается количество теплоты, полученной системой от внешнего источника теплоты, причем температуры источника теплоты и системы равны (в противном случае процесс передачи тепла был бы неравновесным, а следовательно, и необратимым); кроме того, каждый из членов $A_j da_j$, входящих в выражение для dQ, содержит равновесное значение силы A_j (в частности, собственное давление системы p).

В случае необратимого процесса равенство (1.27) переходит в неравенство

$$dQ/T < dS. \tag{1.28}$$

Действительно, допустим, что один раз изотермический переход системы из состояния *1* в близлежащее состояние *2* (рис.1.10) осуществляется обратимо по пути *1 — а — 2*, второй раз — необратимо по пути *1 — в — 2*. В первом случае система получит от внешнего источника, имеющего температуру T, количество тепла $dQ^{\text{обр}}$, а во втором dQ. Если рассмотреть круговой процесс *1 — b — 2 — а — 1*, то для него согласно уравнению (1.24), выражающему второе начало термодинамики, $dQ^{\text{обр}} + dQ < 0$. Но $dQ^{\text{обр}} = TdS$; поэтому $dQ/T < dS$.

Энтропия, энергия Гельмгольца, энергия Гиббса. Соотношение (1.27) определяет новую функцию состояния термодинамической системы $S\ (U, a_1, a_2, \ldots, a_n, T)$, на-

зываемую энтропией; из предыдущего ясно, что установление этой функции является прямым следствием второго начала термодинамики.

Энтропия системы в данном состоянии вычисляется из соотношения (1.27) с точностью до некоторой постоянной величины:

$$S = \int dQ/T + S^0,$$

где интеграл берется по любому пути в предположении, что процесс изменения состояния системы обратим. Численное значение постоянной S^0 на основе только первого и второго начал термодинамики определено быть не может.

Энтропия S — однозначная функция состояния системы; она характеризует состояние системы и может быть принята в качестве одного из параметров состояния.

Подобно внутренней энергии U и энтальпии I энтропия S — аддитивная величина, вследствие чего энтропия сложной системы равняется сумме энтропий ее независимых частей:

$$S = \sum_j S_j.$$

В случае однородного тела

$$S = (G/\mu)S_\mu = Gs,$$

где S_μ, s — сответственно мольная и удельная энтропии. Энтропия любого реального тела, отсчитываемая от абсолютного нуля температуры, есть, как это будет ясно из дальнейшего, положительная величина.

При бесконечно малом изменении состояния термодинамической системы изменение энтропии системы определяется следующим условием (знак равенства относится к обратимым процессам, знак больше — к необратимым):

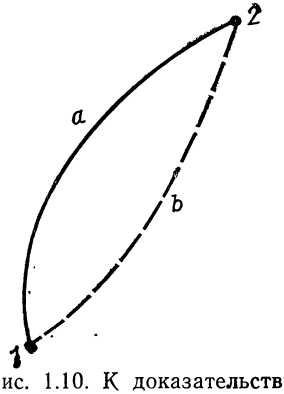


Рис. 1.10. К доказательству $dQ/T \leqslant dS$

$$dS \geqslant dQ/T, \qquad (1.29)$$

где dS — полный дифференциал энтропии системы; dQ — элементарное количество тепла, полученное системой от источника; T — термодинамическая температура источника тепла.

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 равен 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. Энтропию тела, находящегося в каком-либо состоянии по отношению к некоторому стандартному состоянию, вычисляют путем суммирования приведенных теплот, сообщенных телу при обратимом переходе его из стандартного состояния в данное.

В случае изолированной системы, где всякий процесс изменения состояния системы является адиабатическим, т. е. характеризуется условием $dQ = 0$, из (1.29) вытекает, что $S_2 \geqslant S_1$, 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 необратимы. 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 — критерий направления происходящих в изолированной системе реальных процессов, а ее приращение — мера необратимости этих процессов.

Если подставим значение $dQ = TdS$ в общее выражение (1.19) первого начала термодинамики, то получим

$$TdS = dU + \sum_j A_j da_j - \sum_k \varphi_k dG_k + dL_0'. \tag{1.30}$$

Это соотношение называют *термодинамическим тождеством*, оно получено для обратимых процессов, но, как будет ясно из дальнейшего, применимо и для необратимых процессов, во всяком случае для тех из них, степень необратимости которых сравнительно мала.

Из уравнения (1.30) видно, что обобщенные силы A_j, термодинамическая температура и химические потенциалы φ_k могут быть выражены через частные производные от энтропии, рассматриваемой как функция $U, a_1, a_2, \ldots, a_n, G_1, G_2 \ldots, G_k$:

$$A_j = T\,(dS/\partial a_j)_{U,\, a_{i\neq j},\, G,\, T}; \tag{1.31}$$

$$T = \frac{1}{(\partial S/\partial U)_{a,\, G}}; \tag{1.32}$$

$$\varphi_k = T\,(\partial S/\partial G_k)_{U,\, a,\, G_{i\neq k},\, T}. \tag{1.33}$$

Термодинамическое тождество позволяет также найти аналитическое выражение для химического потенциала φ_k, который до настоящего времени рассматривался только как коэффициент полезной внешней работы, производимой системой при изменении массы входящего в состав системы k-го компонента и равнялся, как это видно из (1.30), производной $(\partial L_0'/\partial G_k)_{U,\, S,\, a}$.

Примем во внимание, что $S = \sum_k S_k$, где $S_k = G_k s_k$; аналогично $U = \sum_k G_k u_k$, $V = \sum_k G_k v_k$, $a_j = \sum_k G_k a_{kj}^0$; S_k, μ_k, v_k, a_{kj}^0 — удельные значения энтропии, внутренней энергии, объема, обобщенной j-й координаты k-го компонента, причем для каждого из компонентов

$$G_k\, Tds_k = G_k\, du_k + G_k\, pv_k + G_k \sum_{j=2} A_j da_{kj}^0 + G_k\, dl_{0k}'.$$

Сложив эти уравнения, получим [учитывая, что $ydx = d\,(xy) - x\,(dy)$]

$$TdS = dU + pdV + \sum_{j=2} A_j da_j - \Sigma\,(u_k + pv_k + \sum_{j=2} A_j a_{kj}^0 - Ts_k)\, dG_k + dL_0.$$

Из сопоставления с термодинамическим тождеством заключаем, что

$$\varphi_k = u_k + pv_k + \sum_{j=2} A_j a_{kj}^0 - Ts_k = i_k - Ts_k.$$

С помощью соотношения (1.31) далее легко разъясняется смысл введенной ранее для характеристики закрытой системы функции $Y\,(a_1, a_2, \ldots, a_n, t)$, определяемой условием $A_j = -\,(\partial Y/\partial a_j)_{a\, i\neq j,\, t}$. Ясно, что в выражении для Y вместо

эмпирической температуры можно брать термодинамическую температуру T; тогда из сравнения приведенного выражения для A_j с (1.31) находим

$$Y = -TS + \rho(U),$$

где $\rho(U)$ — некоторая произвольная функция внутренней энергии системы. Положив $\rho(U)$ равной самой внутренней энергии системы U, получим новую функцию состояния системы от переменных $a_1, a_2, \ldots, a_n, T$, называемую *энергией Гельмгольца*:

$$F = U - TS. \tag{1.34}$$

Чтобы выяснить смысл функции F, продифференцируем выражение (1.34); в результате получим

$$dF = dU - TdS - SdT.$$

Заменив $dU - TdS$ на основании (1.30) $-\sum_j A_j da_j + \sum_k \varphi_k dG_k$ будем иметь (при $L_0' = 0$):

$$dF = -SdT - \sum_j A_j da_j + \sum_k \varphi_k dG_k.$$

Из этого следует, что

$$S = -(\partial F/\partial T)_{a,\ G}; \tag{1.35}$$

$$A_j = -(\partial F/\partial a_j)_{T,\ a_{i\neq j}}; \tag{1.36}$$

$$\varphi_k = (\partial F/\partial G_k)_{T,\ a,\ G_{i\neq k}}. \tag{1.37}$$

При постоянных T и G_k

$$dF = -\sum_j A_j da_j. \tag{1.38}$$

Следовательно, при изотермическом процессе в закрытой двухпараметрической системе дифференциал энергии Гельмгольца равен взятой со знаком минус работе изменения объема.

По аналогии с F образуется функция состояния системы:

$$\Phi = I - TS, \tag{1.39}$$

называемая *энергией Гиббса*. Эта функция характеризуется, как в этом легко убедиться, следующими условиями:

$$S = -(\partial\Phi/\partial T)_{A,\ G}; \tag{1.40}$$

$$a_j = (\partial\Phi/\partial A_j)_{T,\ A_{i\neq j},\ G}; \tag{1.41}$$

$$\varphi_k = (\partial\Phi/\partial G_k)_{T,\ A,\ G_{i\neq k}}. \tag{1.42}$$

При постоянных T и G_k

$$d\Phi = \sum_j a_j dA_j, \tag{1.43}$$

т. е. полезная внешняя работа, производимая закрытой системой при изотермическом процессе, равняется убыли энергии Гиббса. Энергия Гиббса обладает следующим важным свойством:

$$(\partial\Phi/\partial G_k)_{T,\ A,\ G_{i\neq k}} = \Phi_k/G_k.$$

Действительно, если система состоит из различных частей, то, учитывая аддитивность объема, внутренней энергии и одинаковость в состоянии равновесия действующих обобщенных сил и температуры каждой из частей, имеем

$$\Phi=\sum_k (i_k-Ts_k)\,G_k=\sum_k \Phi_k.$$

Отсюда и вытекает приведенное выше равенство. Так как согласно (1.42)

$$\varphi_k(\partial\Phi/\partial G_k)_{T,\,A,\,G_{l\neq k}}=\varphi_k,\quad \text{то, следовательно,}$$

$$\varphi_k=\Phi_k/G_k, \tag{1.44}$$

т. е. химический потенциал равен удельной энергии Гиббса.

Функции состояния $U\,(a_1,\ a_2,\ \ldots,\ a_n,\ S)$, $I\,(A_1,\ A_2,\ \ldots,\ A_n,\ S)$, $S\,(a_1,\ a_2,\ \ldots,\ a_n,\ U)$, $F\,(a_1,\ a_2,\ \ldots,\ a_n,\ T)$, $\Phi\,(A_1,\ A_2,\ \ldots,\ A_n,\ T)$ получили название *характеристических функций*. Это связано с тем, что путем комбинаций отдельно взятой характеристической функции, ее частных производных и параметров, через которые выражена эта характеристическая функция, может быть найдено соотношение для определения любого из термодинамических параметров и функций системы.

Функции $U\,(a_1,\ a_2,\ \ldots,\ a_n,\ S)$, $I\,(A_1,\ A_2,\ \ldots,\ A_n,\ S)$, $F\,(a_1,\ a_2,\ \ldots,\ a_n,\ T)$, $\Phi\,(A_1,\ A_2,\ \ldots,\ A_n,\ T)$ называют также *термодинамическими потенциалами*, поскольку убыль каждой из этих функций равна полезной внешней работе:

$$\left.\begin{aligned} -dU&=dL'_{a,\,S,\,G}=-dL'_0;\\ -dI&=dL'_{A,\,S,\,G}=dL'_0;\\ -dF&=dL'_{a,\,T,\,G}=dL'_0;\\ -d\Phi&=dL'_{A,\,T,\,G}=dL'_0. \end{aligned}\right\} \tag{1.45}$$

При $L'_0=0$ — $dU=dL_{a_{j\neq i},\,S,\,G}$; — $dF=dL_{a_{j\neq i},\,T,\,G}$; — $dI=dL'_{A_{j\neq 1},\,S,\,G}$;

$$-d\Phi=dL'_{A_{l\neq i},\,T,\,G}.$$

Соотношения (1.45) вытекают из обычного выражения (1.30) для термодинамического тождества.

Уравнения Гиббса — Гельмгольца и соотношения Максвелла. Если в выражения для F и Φ подставить значение S соответственно из уравнений (1.35) и (1.40), то для двухпараметрической закрытой системы получится:

$$\left.\begin{aligned} U&=F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{F}{T}\right\}\right)_V;\\ I&=\Phi-T\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p=-T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{\Phi}{T}\right\}\right)_p. \end{aligned}\right\} \tag{1.46}$$

Это — *уравнения Гиббса — Гельмгольца*; с их помощью по известному выражению $U\,(V,\ T)$ или $I\,(p,\ T)$ могут быть вычислены $F\,(V,\ T)$ или $\Phi\,(p,\ T)$ (причем в выражение для F и Φ войдет при интегрировании некоторая произвольная функция соответственно объема или давления).

Из выражений для dU, dI, dF, $d\Phi$ в случае двухпараметрической закрытой системы (соответственно при независимых параметрах $S,\ T$; $S,\ p$; $V,\ T$; $p,\ T$): $dU = TdS - pdV$; $dF = -pdV - SdT$; $dI = TdS + Vdp$; $d\Phi = Vdp - SdT$ имеем:

$$\left.\begin{aligned} T&=(\partial U/\partial S)_V; & p&=-(\partial U/\partial V)_S;\\ T&=(\partial I/\partial S)_p; & V&=(\partial I/\partial p)_S;\\ p&=-(\partial F/\partial V)_T; & S&=-(\partial F/\partial T)_V;\\ V&=(\partial\Phi/\partial p)_T; & S&=-(\partial\Phi/\partial T)_p. \end{aligned}\right\} \tag{1.47}$$

Посредством перекрестного дифференцирования в каждой из этих строк, учитывая равенство $\partial^2 y/\partial\xi\partial\eta = \partial^2 y/\partial\eta\partial\xi$, находим:

$$\left.\begin{array}{ll}(\partial p/\partial S)_V = -(\partial T/\partial V)_S; & (\partial V/\partial S)_p = (\partial T/\partial p)_S;\\ (\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T; & (\partial V/\partial T)_p = -(\partial S/\partial p)_T.\end{array}\right\} \qquad (1.48)$$

Равенства (1.48) называют *соотношениями Максвелла*; они связывают частные производные термических параметров p, V, T и энтропии S.

Количественная связь между эмпирической и термодинамической температурами. Выясним, каким образом, используя экспериментальные данные о свойствах термометрического вещества, можно установить соответствие между эмпирической и термодинамической температурами, т. е. зависимость $T(t)$.

Допустим, что состояние термометрического вещества определяется двумя параметрами, например V, t; тогда на основании третьего соотношения Максвелла $(\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$; dS в правой части этого соотношения можно представить в виде $\partial Q/T$, а так как вся правая часть есть частная производная по V при $T=\text{const}$, то $1/T$ можно вынести за знак производной. Учитывая далее, что $\partial p/\partial T = (\partial p/\partial t)\times$ $\times(\partial t/\partial T)$, переписываем рассматриваемое соотношение в виде $(\partial p/\partial t)_V\,(dt/dT) = (1/T)\,(\partial Q/\partial V)_t$. Из этого следует, что

$$\frac{d\ln T}{dt} = \frac{(\partial p/\partial t)_V}{(\partial Q/\partial V)_t}.$$

Правая часть выражения содержит экспериментально определяемые величины и поэтому является известной функцией t; выполнив интегрирование, получим

$$T = C\exp\left\{\frac{(\partial p/\partial t)_V}{(\partial Q/\partial V)_t}\,dt\right\}. \qquad (1.49)$$

Это и есть искомая зависимость $T(t)$; произвольный множитель C связан с выбором «цены деления» температурной шкалы, т. е. градуса.

Убедимся теперь, что термодинамическая температура совпадает с абсолютной температурой $T_{\text{ид}}$ (отсчитываемой по идеальной газовой шкале). Действительно, из уравнения состояния идеального газа следует, что

$$(\partial p/\partial T_{\text{ид}})_V = R/V; \quad (\partial Q/\partial V)_{T_{\text{ид}}} = [(\partial U + pdV)/\partial V]_{T_{\text{ид}}} = p$$

и, следовательно, $d\ln T/dT_{\text{ид}} = R/(pV) = 1/T_{\text{ид}}$.

Так как цена градуса в обеих температурных шкалах предполагается одной и той же, то из этого равенства следует $T = T_{\text{ид}}$.

В качестве термометрического устройства могут быть использованы помимо гермометров, термопар и т. п. также тепловой двигатель, работающий по обратимому циклу Карно, в котором одним из источников тепла является источник тепла стандартной температуры $T_{\text{ст}}$, а вторым источником тепла — тело, температура которого измеряется. Обратимый цикл Карно состоит из чередующихся обратимых изотерм и адиабат; поскольку по завершении цикла рабочее тело возвращается в первоначальное состояние, то изменение энтропии его равно нулю, т. е. $Q/T - Q_{\text{ст}}/T_{\text{ст}} = 0$. Из этого следует, что $T = (Q/Q_{\text{ст}})\,T_{\text{ст}}$. Измерив значения Q и $Q_{\text{ст}}$ (и учитывая, что $T_{\text{ст}}$ известно), находим T.

Термодинамические соотношения. Соотношения Максвелла являются частным случаем связей между частными производными первого порядка термодинамических функций и параметров, называемых термодинамическими соотношениями. Значение гермодинамических соотношений заключается в том, что частные производные термодинамических функций и параметров выражают собой физические свойства вещества, поэтому с помощью термодинамических соотношений по одним свойствам вещества можно определять другие свойства его. В двухпараметрической системе в общем случае имеется три независимых частных производных первого порядка: всякая четвертая производная может быть выражена через первые три на основании

первого и второго начал термодинамики. Это легко понять, если учесть, что в рассматриваемой двухпараметрической системе $f(p, V, T) = 0$, а согласно термодинамическому тождеству $TdS = dU + pdV$. Следовательно, пять переменных p, V, T, U, S связаны двумя соотношениями; соответственно этому число независимых частных производных первого порядка составит три.

Найдем прежде всего соотношения для теплоемкостей C_p и C_V. Так как $(\partial U/\partial S)_V = (dU/\partial T)_V/(dS/\partial T)_V$, то из первого равенства первой строки (1.47), имея в виду, что $(\partial U/\partial T)_V = C_V$, находим

$$C_V = T\,(\partial S/\partial T)_V. \tag{1.50}$$

Соответственно из первого равенства второй строки

$$C_p = T\,(\partial S/\partial T)_p. \tag{1.51}$$

Совершенно очевидно, что

$$C_X = T\,(dS/\partial T)_x. \tag{1.52}$$

Воспользовавшись термодинамическим тождеством в форме

$$TdS = (\partial U/\partial T)_V^{\square}\,dT + [(\partial U/\partial V)_T + p]\,dV;$$
$$TdS = (dI/\partial T)_p\,dT + [(dI/\partial p)_T - V]\,dp,$$

по свойству полного дифференциала получаем

$$(\partial/\partial V\,\{1/T\,(\partial U/\partial T)_V\})_T = (\partial/\partial T\,\{1/T\,[(\partial U/\partial V)_T + p]\})_V;$$
$$(\partial/\partial p\,\{1/T\,(\partial I/\partial T)_p\})_T = (\partial/\partial T\,\{1/T\,[(\partial I/\partial p)_T - V]\})_p$$

или

$$(\partial U/\partial V)_T = T\,(\partial p/\partial T)_V - p; \tag{1.53}$$
$$(\partial I/\partial p)_T = -T\,(\partial V/\partial T)_p + V. \tag{1.54}$$

Воспользовавшись (1.53) и (1.54), перепишем термодинамическое тождество следующим образом:

$$TdS = C_V dT + T\,(\partial p/\partial T)_V\,dV;$$
$$TdS = C_p dT - T\,(\partial V/\partial T)_p dp.$$

Из этого следует:

$$C_V = -T\,(\partial p/\partial T)_V\,(\partial V/\partial T)_S; \tag{1.55}$$
$$C_p = T\,(\partial V/\partial T)_p\,(\partial p/\partial T)_S; \tag{1.56}$$

$$C_p - C_V = T\,(\partial p/\partial T)_V\,(\partial V/\partial T)_p = -\frac{T\,(\partial p/\partial T)_V^2}{(\partial p/\partial V)_T} = -\frac{T\,(\partial V/\partial T)_p^2}{(\partial V/\partial p)_T}; \tag{1.57}$$

$$\frac{C_p}{C_V} = -\frac{(\partial p/\partial T)_V}{(\partial V/\partial T)_p\,(\partial p/\partial V)_S} = \frac{(\partial p/\partial V)_T}{(\partial p/\partial V)_S}. \tag{1.58}$$

Уравнения (1.55) — (1.57) получаются из исходных выражений для TdS приравниванием нулю соответственно dS и dp (или dV) и тождества $(dp/\partial V)_T + (\partial p/\partial T)_V\,(\partial T/\partial V)_p = 0$; уравнение (1.58) вытекает из (1.55) и (1.56).

Величины

$$d\alpha_\xi = \pm\,(1/\xi)\,(\partial\xi/\partial\eta)_\xi,$$

где ξ — любой из четырех параметров p, V, T, S, а знак в правой части выбирается так, чтобы $\alpha_\xi > 0$, называют *термодинамическими коэффициентами*; всего термодинамических коэффициентов двенадцать, причем независимых, как это ясно из предыдущего, только три. Наиболее часто встречаются следующие коэффициенты: теплового расширения $\alpha_p = (1/V)\,(\partial V/\partial T)_p$, изотермической сжимаемости $\beta_T =$

$= -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$, адиабатической сжимаемости $\beta_S = -(1/V)(\partial V/\partial p)_S$, температурный коэффициент давления $\gamma_V = (1/p)(\partial p/\partial T)_V$. К числу термодинамических коэффициентов могут быть отнесены также обратные величины теплоемкостей, т. е. $1/C_p$, $1/C_V$; комбинацией термодинамического коэффициента β_S и объема V является скорость звука.

Наиболее общий способ вывода термодинамических соотношений — использование якобиана:

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = \begin{vmatrix} (\partial x/\partial\xi)_\eta & (\partial x/\partial\eta)_\xi \\ (\partial y/\partial\xi)_\eta & (\partial y/\partial\eta)_\xi \end{vmatrix},$$

где x, y и ξ, η в случае системы с двумя независимыми переменными представляют собою одну из пар этих переменных. Якобиан обладает следующими очевидными свойствами:

$$(\partial x/\partial\xi)_\eta = \partial(x, \eta)/\partial(\xi, \eta);$$

$$\partial(x, y)/\partial(\xi, \eta) = -\partial(y, x)/\partial(\xi, \eta) = -\partial(x, y)/\partial(\eta, \xi);$$

$$\partial(x, y)/\partial(\xi, \eta) = \partial(x, y)\,\partial(\xi, \eta)/\partial(\xi, \eta)\,\partial(\xi, \eta) = \frac{\partial(x, y)/\partial(\xi, \eta)}{\partial(\xi, \eta)/\partial(\xi, \eta)}.$$

В выражении якобиана $\partial(x, y)$ можно рассматривать как числитель, а $\partial(\xi, \eta)$ — как знаменатель, и применять правило дробей, что существенно упрощает все операции.

В случае, когда $\partial(x, y)/\partial(\xi, \eta)$ равняется 0 или ∞, переменные x, y и ξ, η не являются независимыми.

Заметим, что с помощью якобиана термодинамическое тождество для двухпараметрической системы может быть записано в виде

$$\partial(T, S)/\partial(p, V) = 1. \qquad (1.59)$$

Действительно, так как $dU = -TdS - pdV$, причем dU — полный дифференциал, то

$$\partial(T, S)/\partial(V, S) = -\partial(p, V)/\partial(S, V).$$

Воспользовавшись свойствами якобиана, представим левую часть этого равенства в виде $[\partial(T, S)/\partial(p, V)]\,[\partial(p, V)/\partial(V, S)]$; если $\partial(p, V)/\partial(V, S) = -\partial(p, V)/\partial(S, V)$ не равно нулю или бесконечности, то после сокращения на $\partial(p, V)/\partial(V, S)$ приходим к указанному выражению для термодинамического тождества.

Графическое изображение равновесных процессов на термодинамических диаграммах. Равновесный процесс изменения состояния системы определяется уравнением $X = \text{const}$, где X — функция состояния параметров системы. В случае двухпараметрической системы уравнение процесса есть

$$X(x, y) = \text{const},$$

где x, y — независимые параметры. Процесс $X = \text{const}$ характеризуется теплоемкостью процесса $C_X = T(\partial S/\partial T)_X$. Простейшим является процесс с постоянным значением теплоемкости C_X. В таком процессе согласно равенству $dS = C_X(dT/T)$, где $C_X = \text{const}$, $S - S_1 = C_X \ln(T/T_1)$ энтропия изменяется с температурой по логарифмическому закону.

При рассмотрении идеальных газов процесс $C_X = \text{const}$ называют *политропным процессом*; это название целесообразно распространить и на другие рабочие тела.

Для анализа различных термодинамических процессов удобно пользоваться графическим представлением этих процессов на координатных плоскостях $p - V$ (pV-диаграмма), $T - S$ (TS-диаграмма), $T - V$ (TV-диаграмма) и т. д. Напомним, что любой из равновесных процессов изображается на термодинамических

диаграммах непрерывной линией, а работа (в pV-диаграмме) и количество теплоты (в TS-диаграмме) — площадью под линией процесса.

В случае, если $\partial(x, y)/\partial(\xi, \eta)$ не равно 0 или ∞ (здесь x, y, ξ, η — любая из величин p, V, T, S), то каждой точке одной из диаграмм однозначно соответствует одна-единственная точка другой диаграммы. Если же имеется область, где $\partial(x, y)/\partial(\xi, \eta) = 0$ (или ∞), то такое однозначное соответствие нарушается. Поучительным примером является вода, у которой производная $(\partial V/\partial T)_p$ положительна при $t > 4°$ С и отрицательна при $t < 4°$ С: при $t = 4°$ С и атмосферном давлении производная $(\partial V/\partial T)_p = 0$. Так как

$$(\partial V/\partial T)_p = \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)} = -\frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)}\frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)} = -\frac{\partial(p, V)/\partial(T, V)}{\partial(p, T)/\partial(V, T)},$$

то в точках, где $(\partial V/\partial T)_p = 0$, якобиан $\partial(p, V)/\partial(T, V) = 0$, и, следовательно, взаимнооднозначное соответствие между точками pV- и TV-диаграмм отсутствует; при этом на плоскости p — V точки, лежащие левее линии $(\partial V/\partial T)_p = 0$, не отвечают никаким реальным состояниям воды, а каждая из точек вправо от указанной линии соответствует двум возможным состояниям воды.

Далее, из уравнения (1.57) следует, что при $(\partial V/\partial T)_p = 0$ $C_p = C_V$, и, следовательно, на основании (1.58) $(\partial p/\partial V)_T = (\partial p/\partial V)_S$, т. е. линия $(\partial V/\partial T)_p = 0$ является одновременно и изотермой, и адиабатой. Это означает, что адиабата, проведенная из точки с температурой большей, чем температура на линии $(\partial V/\partial T)_p = 0$ (практически температура на этой линии не отличается от 4° С), не пересекает линию $(\partial V/\partial T)_p = 0$, но асимптотически приближается к последней; таким образом, перейти адиабатически от бо́льших температур на линии $(\partial V/\partial T)_p = 0$ к меньшим невозможно.

Уменьшение («потеря») полезной внешней работы при необратимом процессе. Необратимость приводит к уменьшению работы процесса, т. е. $L < L_{обр}$, где $L_{обр}$ — работа обратимого в тех же самых условиях процесса. Если бы это было не так, т. е. $L = L_{обр}$, то процесс мог бы быть обращен, а следовательно, не являлся бы необратимым. Уменьшение работы при необратимом процессе по сравнению с обратимым физически обусловлено диссипацией работы, т. е. превращением части работы, которая могла бы быть произведена при обратимом протекании процесса, в теплоту; доля продиссипировавшей работы обозначается $dQ_{дис}$.

Таким образом,

$$dL_{обр} - dL = dQ_{дис}, \tag{1.60}$$

причем всегда $dQ_{дис} \geqslant 0$. Знак равенства относится к обратимым процессам, а знак больше — к необратимым. На этом основании обратимый процесс можно характеризовать условием $dQ_{дис} = 0$, а необратимый — условием $dQ_{дис} > 0$.

Уравнение первого начала термодинамики для необратимого процесса имеет тот же вид, что и для обратимого процесса, а именно:

$$dQ = dU + dL,$$

где dQ — количество тепла, полученного системой извне, т. е. от внешних источников (для простоты система предполагается закрытой, а $L_0' = 0$).

Если согласно (1.60) заменить dL на $dL_{обр} - dQ_{дис}$, то

$$dQ + dQ_{дис} = dU + dL_{обр}.$$

Но, как было показано выше, величина $dU + dL_{обр}$ имеет интегрирующий множитель $1/T$, причем $(dU + dL_{обр})/T = dS$; следовательно,

$$dS = (dQ + dQ_{дис})/T, \tag{1.61}$$

т. е. теплота, обусловленная диссипацией работы, играет ту же роль, что и теплота внешних источников тепла. Этот вывод вполне очевиден, поскольку физически система не может отличить теплоту, переданную внешними источниками, от теплоты диссипации, выделившейся в системе, например, вследствие трения.

Полученное выражение для dS применимо, конечно, в предположении, что понятие энтропии (а также и обобщенных сил) сохраняет свой термодинамический смысл; это условие выполняется, если состояние системы в необратимом процессе не очень сильно отличается от равновесного.

Переходя к общему случаю открытой системы, совершающей необратимый процесс, имеем

$$TdS = dU + \sum_j A_j\, da_j - \sum_k \varphi_k\, dG_k,$$

что не отличается от (1.30). Это уравнение позволяет по известным значениям $U\ (a_1, a_2, \ldots, a_n, T)$, $A_j\ (a_1, a_2, \ldots, a_n, T)$, $\varphi_k(a_1, a_2, \ldots, a_n, T)$ установить выражение для $S\ (a_1, a_2, \ldots, a_n, T)$.

Хотя уравнение для TdS в случае необратимого процесса внешне не отличается от того, которое имеет место при обратимом процессе, не следует забывать, что при обратимом процессе TdS представляет собой полученную от внешних источников теплоту, тогда как при необратимом процессе величина TdS не есть полученная от этих источников теплота, но всегда больше ее; кроме того, при необратимом процессе число параметров $a_1, a_2, \ldots, a_n$ больше по сравнению с обратимым процессом.

Рассмотрим теперь адиабатически изолированную систему, способную производить полезную внешнюю работу над внешним, теплоизолированным от системы объектом работы. Для конкретности предположим, что рассматриваемая система состоит из двух частей—тела и окружающей среды, температура которой T' постоянна и не равна температуре тела T (параметры окружающей среды в дальнейшем обозначаются штрихом). При бесконечно малом изменении состояния тела последним производится полезная внешняя работа dL', причем вследствие того что процесс изменения состояния тела в общем случае необратим, в системе при температуре тела T выделяется теплота $dQ_{\text{дис}}$, равная согласно (1.60)

$$dQ_{\text{дис}} = dL'_{\text{обр}} - dL'.$$

Если температура тела больше температуры окружающей среды, т. е. $T > T'$, то теплота $dQ_{\text{дис}}$ передается от тела к окружающей среде, в результате чего энтропия системы $S^* = S + S'$ (которая при обратимом процессе неизменна) увеличивается при изменении состояния тела на величину

$$dS^* = dQ_{\text{дис}}/T + (-dQ_{\text{дис}}/T + dQ_{\text{дис}}/T').$$

Первый член правой части представляет собой прирост энтропии тела вследствие выделения в нем теплоты диссипации $dQ_{\text{дис}}$; выражение, заключенное в скобках, определяет изменение энтропии тела и окружающей среды при передаче тепла $dQ_{\text{дис}}$ от тела к окружающей среде. Подставив полученное значение $dQ_{\text{дис}} = T'dS$ в выражение для dL', находим окончательно

$$dL' = dL'_{\text{обр}} - T'dS^*. \qquad (1.62)$$

Это уравнение справедливо и для кругового процесса изменения состояния тела. Напомним, что для осуществления кругового процесса помимо окружающей среды должен иметься по крайней мере еще один источник теплоты с температурой $T \neq T'$. При заданном количестве теплоты Q_1, отдаваемой источником ($Q_1 > 0$ и соответственно $L' > 0$, если $T > T'$), теплота Q_2, полученная окружающей средой в результате кругового процесса, тем больше, чем больше степень необратимости процесса. Полезная внешняя работа L', равная $Q_1 - Q_2$, меньше работы обратимого кругового процесса $L'_{\text{обр}}$ на величину $\Delta Q_2 = Q_2 - Q_{2,\,\text{обр}}$, обусловленную диссипацией работы. Приращение энтропии системы ΔS^* за цикл, равное

$-Q_1/T + Q_2/T' = (Q_1/T + Q_{2,\,обр}/T') + \Delta Q_2/T'$, составит $\Delta S^* = \Delta Q_2/T'$ (поскольку выражение в скобках представляет собой изменение энтропии в обратимом цикле и, следовательно, равняется нулю). Из этого следует, что $L' = L'_{обр} - T'\Delta S^*$; так как в предшествующих рассуждениях не делалось каких-либо предположений о знаке разности температур $T - T'$, то соотношение (1.62) справедливо для круговых процессов как при $T > T'$, так и при $T < T'$.

Уравнение (1.62) выражает так называемую теорему Гюи — Стодолы; разность $L'_{обр} - L'$ часто называют потерей работы из-за необратимости.

Принцип Ле Шателье — Брауна. Энтропия изолированной работы не может убывать; она или возрастает, если процесс изменения состояния системы необратим, или остается неизменной, если процесс обратим. Из этого следует, что в состоянии равновесия энтропия изолированной системы имеет максимальное значение, что ясно из следующего рассуждения: если изолированная система находится в состоянии с максимумом энтропии, то никакие отклонения от этого состояния возникнуть сами по себе в системе не могут, так как при этом энтропия системы должна принимать значения, меньшие максимального, т. е. убывать, что в силу неравенства $S_2 - S_1 \geqslant 0$, выражающего второе начало термодинамики, невозможно.

Изолированная система характеризуется постоянством внутренней энергии и объема системы. Следовательно, условие равновесия изолированной системы имеет вид

$$dS_{U,V} = 0; \quad d^2S_{U,V} > 0.$$

Рассмотрим теперь теплоизолированную систему, состоящую из тела и окружающей тело среды. В общем случае эта система может производить полезную внешнюю работу L' над внешним объектом работы. Примем для определенности, что эта работа производится телом; работа L' максимальна и равна $L'_{макс}$, если тело не находится в равновесии с окружающей средой (при равновесии не было бы никакого процесса, а следовательно, и работы), но состояние тела изменяется равновесным образом. Производимая полезная внешняя работа L' равна убыли внутренней энергии U^* всей системы в целом (т. е. окружающей среды и тела):

$$L' = U_1^* - U_2^*.$$

При изменении состояния тела изменяется и энтропия S^* системы, равная сумме энтропии тела и окружающей его среды. Так как объем всей системы в целом (равный $V^* = V + V'$) не меняется, то энтропия системы S^* является функцией U^*.

Допустим, что тело в результате обратимого процесса приходит к состоянию равновесия с окружающей средой; ясно, что энтропия системы при этом не меняется, а ее внутренняя энергия уменьшается на величину $L'_{макс}$. Энтропия S^* в любой точке совершаемого телом процесса отвечает значению внутренней энергии равной $U^* + L'_{макс}$ (достигаемой в конце процесса) и, следовательно, отличается от значения энтропии системы S^* при внутренней энергии U^* на величину ΔS^*:

$$\Delta S^* = \frac{\partial S^*(U^*)}{\partial U^*} L'_{макс},$$

причем согласно условиям процесса $S^* = \text{const}$, $V^* = \text{const}$ из термодинамических тождеств для тела и окружающей среды имеем:

$$L'_{макс} = -(T - T')\,\Delta S + (p - p')\,\Delta V.$$

Производная $(\partial U^*/\partial S^*)_V$ представляет собой равновесную температуру системы, т. е. температуру окружающей среды T', поэтому $\Delta S^* = L'_{макс}/T'$.

Величина ΔS^* определяет, насколько энтропия всей системы в целом (тела с окружающей средой) отличается от своего наибольшего значения, когда тело не находится в равновесии с окружающей средой.

Выясним, что происходит с рассматриваемой системой (тело + окружающая среда), если один из параметров, определяющих состояние системы, изменяется.

Обозначим параметры системы, которая предполагается двухпараметрической, x и y; пусть оба эти параметра относятся к телу. Параметр y выбран так, что если выполнено условие $\partial S^*/\partial y = 0$, то тело находится в равновесии, не будучи при этом обязательно в равновесии с окружающей средой. Если к тому же $\partial S^*/\partial x = 0$, то тело находится как во внутреннем равновесии, так и в равновесии с окружающей средой. Обозначим далее X и Y значения $-\partial S^*/\partial x$, $-\partial S^*/\partial y$; тогда, учитывая, что $\partial S^* = \partial L'_{\text{макс}}/T'$, получаем

$$X = -\frac{1}{T'}\frac{\partial L'_{\text{макс}}}{\partial x};$$

$$Y = -\frac{1}{T'}\frac{\partial L'_{\text{макс}}}{\partial y}.$$

В состоянии устойчивого термодинамического равновесия энтропия системы максимальна, т. е. $X = 0$, $Y = 0$, а $d^2S^* > 0$. Квадратичная форма $d^2S = \frac{\partial X}{\partial x}dx^2 + 2\frac{\partial X}{\partial y}dxdy + \frac{\partial Y}{\partial y}dy^2$ положительна, если

$$\partial X/\partial x > 0;\ \partial Y/\partial y > 0;$$

$$(\partial X/\partial x)\,(\partial Y/\partial y) - (\partial X/\partial y)^2 > 0.$$

Пусть в результате внешнего воздействия, которое предполагается незначительным, нарушилось состояние равновесия между телом и окружающей средой. За меру внешнего воздействия можно взять изменение параметра x, т. е. величину Δx (y при этом считается неизменной); за меру изменения свойств тела под влиянием внешнего воздействия — величину ΔX. Вызванное внешним воздействием изменение величины X в момент воздействия составит

$$\Delta X = (\partial X/\partial x)_y\,\Delta x.$$

Изменение x при постоянном y вызовет нарушение условия $Y = 0$, т. е. внешнее воздействие выведет тело из состояния равновесия. После того как внутреннее равновесие тела восстановится, величина X (равная ΔX, поскольку в состоянии равновесия $X = 0$) будет иметь значение

$$\Delta X_{Y=0} = (\partial X/\partial x)_{Y=0}\Delta x.$$

По свойству якобиана

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, Y)} = \frac{\partial(X, Y)/\partial(x, y)}{\partial(x, Y)/\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y - \frac{(\partial X/\partial y)_x\,(\partial Y/\partial x)_y}{(\partial Y/\partial y)_x}.$$

Так как $\frac{\partial^2 S}{\partial x\,\partial y} = \frac{\partial^2 S^*}{\partial y\,\partial x}$, то $\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}$ и

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y - \frac{(\partial X/\partial y)_x^2}{(\partial Y/\partial y)_x}.$$

Согласно полученным выше неравенствам $(\partial Y/\partial y)_x > 0$ и $(\partial X/\partial x)_y(\partial Y/\partial y)_x > (\partial X/\partial y)_x^2$; поэтому $(\partial X/\partial x)_y > (\partial X/\partial x)_{Y=0} > 0$.

Это неравенство устанавливает связь между величинами $\Delta X_{Y=0} = (\partial X/\partial x)_{Y=0}\,\Delta x$ и $\Delta X_y = (\partial X/\partial x)_y\Delta x$, т. е. определяет меру изменения свойств тела в момент воздействия и после установления внутреннего равновесия; из него следует, что при восстановлении внутреннего равновесия значение ΔX уменьшается. Совершенно очевидно, что в полученном соотношении величины X, x можно заменить на Y, y, а $Y = 0$, y на $X = 0$, x, т. е. переписать его в виде

$$(\partial X_j/\partial x_j)_{x_{j+1}} > (\partial X_j/\partial x_j)_{x_{j+1}=0} > 0, \qquad (1.63)$$

где j принимает значения 1, 2, причем $X_1 = X$, $x_1 = x$, $X_2 = Y$, $x_2 = y$. Неравенство (1.63) выражает *принцип смещения равновесия Ле Шателье — Брауна*: под воздействием внешних сил, выводящих термодинамическую систему из равновесия, в ней развиваются такие процессы, которые всегда стремятся ослабить результаты внешнего воздействия.

С помощью принципа Ле Шателье — Брауна можно анализировать поведение термодинамической системы, подвергшейся внешнему воздействию, а также устанавливать качественные соотношения между различными свойствами реальных (т. е. находящихся в устойчивом состоянии равновесия) тел.

Возьмем, например, в качестве величин x и y объем V и энтропию тела S. Тогда согласно выражению для $dL'_{\text{макс}}$ и равенству $dS^* = dL'_{\text{макс}}/T'$ имеем:

$$X = -\frac{\partial S^*}{\partial x} = -\frac{1}{T'}\frac{\partial L'_{\text{макс}}}{\partial V} = -\frac{p-p'}{T'};$$

$$Y = -\frac{\partial S^*}{\partial y} = -\frac{1}{T'}\frac{\partial L'_{\text{макс}}}{\partial S} = \frac{T-T'}{T'}.$$

Условия равновесия $X = 0$, $Y = 0$ дают $p = p'$, $T = T'$, т. е. равенство давлений и температур тела и среды. Неравенство (1.63) принимает вид

$$(\partial p/\partial V)_S < (\partial p/\partial V)_T < 0;\ (\partial T/\partial S)_V > (\partial T/\partial S)_p > 0.$$

Эти неравенства показывают, что после восстановления равновесия внешнее воздействие ослабляется. Действительно, в системе, имеющей тепловой контакт с источником теплоты данной температуры, внешнее воздействие, заключающееся, например, во внезапном уменьшении объема, приводит к увеличению давления, имеющего, если учесть скоротечность процесса, адиабатический характер; таким образом, мерой начального внешнего воздействия является величина $(\partial p/\partial V)_S$. Результат внешнего воздействия — дальнейшее уменьшение температуры тела, вследствие чего усилится теплообмен с источником теплоты, направленный на приведение температуры тела к прежней равновесной величине. Как только эта температура будет достигнута, внешнее воздействие, например то же самое уменьшение объема, будет вызывать уже меньшее увеличение давления, а именно $(\partial p/\partial V)_T \Delta V$ вместо $(\partial p/\partial V)_S \Delta V$, т. е. будет ослаблено за счет происшедших в теле внутренних процессов.

Существенно, что в случае применения принципа смещения равновесия можно не пользоваться математическим выражением этого принципа, а исходить из общего положения о стремлении системы ослабить результат внешнего воздействия.

Проиллюстрируем применение принципа смещения равновесия на примере соотношения теплоемкостей C_p и C_V. Если тело нагревается при постоянном давлении и ему сообщается количество теплоты, которое было бы достаточно для повышения температуры тела на 1° при постоянном объеме, то при возможности изменения объема тело согласно принципу смещения равновесия будет при нагревании изменять свой объем так, чтобы уменьшилась степень нагрева, в результате чего его температура повысится не на 1°, а меньше. Из этого следует, что всегда $C_p > C_V$. Таким образом, превышение C_p над C_V будет наблюдаться как для тел, у которых объем с повышением температуры при постоянном давлении увеличивается, так и для тел, уменьшающих объем при повышении температуры в тех же условиях. Этот результат и заключается во втором из полученных неравенств.

Из сказанного выше ясно, что принцип смещения равновесия — следствие второго начала термодинамики. Он формулируется в виде неравенства (1.63) и поэтому весьма удобен для качественных выводов; проводить на его основании количественные оценки невозможно. В этом заключается недостаточность принципа смещения равновесия по сравнению с общим выражением второго начала термодинамики, исходя из которого можно получить количественное решение задачи.

Статистическое толкование второго начала термодинамики. Любая термодинамическая система в отношении молекулярной структуры представляет собой совокупность очень большого числа молекул (порядка 10^{23} и более). Если ввести понятие микросостояния как одного из возможных состояний системы, при котором молекулы распределены по энергии так, что N_j молекул имеют энергию u_j каждая, причем сумма энергий всех молекул $\sum_j u_j N_j$ равна внутренней энергии системы U (ясно также, что $\sum_j N_j = N$), то вероятность данного микросостояния будет характеризоваться общим числом различных эквивалентных микросостояний (т. е. имеющих одно и то же значение N_j и отличающихся друг от друга только составом молекул или их «номером», если вообразить, что все молекулы перенумерованы), равным

$$W_{th} = \frac{N!}{N_1!\, N_2! \ldots N_j!}.$$

Величину W_{th} называют термодинамической вероятностью; ясно, что $W_{th} > 1$. Состояние с максимальным значением W_{th} (обозначаемым в дальнейшем W^*_{th}) встречается наиболее часто (при огромном числе N практически всегда) и представляет собой равновесное состояние системы. Между значением энтропии системы в данном состоянии и максимальной термодинамической вероятностью W^*_{th} существует прямая связь. Чтобы установить ее, рассмотрим элементарный равновесный изотермический процесс изменения состояния системы.

В результате этого процесса изменится на величину dV объем системы, что вызовет изменение внутренней энергии на величину $-pdV$, и, кроме того, произойдет перераспределение молекул по энергиям, что приведет к некоторому дополнительному изменению внутренней энергии. Так как энергия каждого микросостояния та же, что и вся внутренняя энергия системы, то ясно, что изменение внутренней энергии, обусловленное перераспределением молекул по энергиям, пропорционально относительному изменению числа микросостояний, т. е. величине $\partial W^*_{th}/W^*_{th}$, и равно $\varepsilon(dW^*_{th}/W^*_{th})$, где множитель ε введен для соблюдения размерности. Поскольку рассматривается изотермический процесс, то ε зависит только от T и, следовательно, $\varepsilon = kT$, где k — константа Больцмана, ибо других величин, имеющих размерность энергии и зависимых от T, не существует. Таким образом, полное изменение энтропии системы при изотермическом процессе

$$dU = (kT/W^*_{th})\, dW^*_{th} - pdV.$$

Сравнивая полученное выражение со значением dU, вытекающим из первого начала термодинамики $dU = dQ - pdV$, заключаем, что $dQ = (kT/W^*_{th})\, dW^*_{th}$, а так как при равновесном изотермическом процессе $dQ/T = dS$, то $dS = (k/W^*_{th})\, dW^*_{th}$ или $S = k \ln W^*_{th} + \text{const}$.

В изолированной системе любому из состояний (как равновесному, так и неравновесному) соответствует одно и то же значение внутренней энергии. Поэтому полученное выражение для S может быть распространено на все состояния изолированной системы, т. е.

$$S = k \ln W_{th} + \text{const},$$

или, если ввести обычную вероятность состояния W,

$$S = -k \ln W. \qquad (1.64)$$

Из выражения (1.64), называемого *формулой Больцмана*, следует, что в равновесном состоянии, поскольку оно характеризуется наибольшим значением W, энтропия системы имеет максимальное значение. Этот вывод эквивалентен второму началу термодинамики и может рассматриваться как статистическое истолкование последнего. Статистическая формулировка второго начала термодинамики физически более содержательна по сравнению с феноменологической, поскольку не только

не отрицает, но напротив, предполагает возможность в изолированной системе процессов, при которых энтропия уменьшается.

Примером процессов, сопровождающихся уменьшением энтропии изолированной системы, являются случайные отклонения в этой системе физических величин от их равновесных значений, называемые *флуктуациями*. Обозначим параметры системы в равновесном значении a_{0j}; тогда при отклонении параметра a_j от его равновесного значения энтропия системы изменяется на величину $\Delta S = S - S_0$. Согласно формуле (1.64) вероятность такой флуктуации составит

$$W = C \exp [(S - S_0)/k],$$

где C — константа, равная W в состоянии равновесия, т. е. W_0. Это соотношение называют *формулой Эйнштейна*.

Любая из флуктуаций, будучи изменением состояния находящейся в равновесии системы, может характеризоваться работой, которая должна быть затрачена внешним источником работы для обратимого осуществления данного изменения состояния системы, т. е. величиной $L'_{\text{мин}}$ (равной, как это ясно, $-L'_{\text{макс}}$).

В дальнейшем рассматриваются флуктуации термодинамических величин, относящихся к малой (но не чрезмерно малой) части тела. По отношению к флуктуирующей части остальные части тела являются как бы «внешней средой»; при этом считают, что в результате флуктуации данной малой части тела давление и температура окружающих частей не меняются и остаются равными значениям p_0, T_0 в исходном состоянии равновесия тела в целом. Предположим, что после флуктуации малой части тела она приводится в исходное состояние равновесия посредством затраты некоторой работы L' внешним источником работы, теплоизолированным от тела. Так как тело при этом не получает тепла извне, а объем тела не изменяется, то согласно первому началу термодинамики

$$L' = \Delta U^*,$$

где U^* представляет собой внутреннюю энергию тела, равную сумме внутренней энергии рассматриваемой малой части тела U и остальных частей его U'.

В процессе возвращения профлуктуировавшей малой части тела к состоянию равновесия остальные части тела находятся в равновесии, и изменение их состояния происходит обратимым образом, так что

$$T_0 \Delta S' = \Delta U' + p_0 \Delta V'.$$

Заменив $\Delta U'$ согласно равенству $L' = \Delta U + \Delta U'$ на $L' - \Delta U$, $\Delta S'$ на $\Delta S^* - \Delta S$, получим следующее выражение для L':

$$L' = \Delta U + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S + T_0 \Delta S^*.$$

Работа L' минимальна, если $\Delta S^* = 0$, т. е.

$$L'_{\text{мин}} = \Delta U + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S. \tag{1.65}$$

Процесс возвращения рассматриваемой малой части тела после флуктуации к состоянию равновесия — сугубо необратимый процесс; никакой полезной внешней работы при этом производиться не может. Следовательно, вся полезная внешняя работа, которая могла бы быть получена при обратимом проведении этого процесса и которая равна $-L'_{\text{мин}}$, теряется, что на основании уравнения (1.62) приводит к равенству

$$L'_{\text{мин}} = - T_0 \Delta S^*. \tag{1.66}$$

Подставим теперь найденное значение $S^* - S_0^* = - L'_{\text{мин}}/T_0$ в выражение для вероятности флуктуации; в результате получим

$$W = C \exp [-L'_{\text{мин}}/kT]. \tag{1.67}$$

Эта формула определяет вероятность флуктуации, а в самом общем смысле — вероятность любого отклонения от состояния равновесия, и притом не только изолированной системы, но и системы, находящейся в неизменных внешних условиях. Другими словами, формула (1.67) имеет общее значение, т. е. может служить для определения вероятности любого неравновесного состояния и, следовательно, для характеристики различных необратимых процессов.

§ 1.8. ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Третье начало термодинамики заключается в утверждении, что в области абсолютного нуля температуры энтропия всех веществ в состоянии равновесия равняется нулю.

Эта формулировка третьего начала термодинамики принадлежит Планку; она, как и предшествующая ей тепловая теорема Нернста (согласно которой в области абсолютного нуля температуры энтропия любого тела в состоянии равновесия не зависит от температуры, объема и других параметров, характеризующих состояние тела; 1906 г.), является обобщением многочисленных опытных данных.

Если разложить значение S вблизи $T = 0$ в ряд по степеням T и $V - V_0$, где V_0 — значение объема тела при температуре абсолютного нуля (при $T \to 0$ все вещества находятся в твердом состоянии, за исключением He — II, который остается жидкостью), то получится

$$S = S_0 + (\partial S/\partial T)_V T + (\partial S/\partial V)_T (V - V_0).$$

Так как при температуре, близкой к абсолютному нулю, $S = S_0 = 0$, то при $T \to 0$

$$(\partial S/\partial T)_V = 0; \quad (\partial S/\partial V)_T = 0,$$

или, поскольку $T(\partial S/\partial T)_V = C_V$; $(\partial S/\partial V)_T = -(\partial p/\partial T)_V$, $C_V = 0$; $(\partial p/\partial T)_V = 0$.

Аналогично доказывается, что при $T \to 0$ $C_p = 0$; $(\partial V/\partial T)_p = 0$. Из соотношений $S = (\partial F/\partial T)_V = (\partial \Phi/\partial T)_p$ следует, что при $T \to 0$ $(\partial F/\partial T)_V = 0$; $(\partial \Phi/\partial T)_p = 0$.

На основании третьего начала термодинамики по известному значению теплоемкости можно вычислить абсолютное значение энтропии. Так как $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$, то при $p = \text{const}$ имеем (учитывая, что $S_0 = 0$)

$$S(p, T) = \int_{0,p}^{T,p} \frac{C_p(p, T)}{T} dT. \tag{1.68}$$

Так как подынтегральная функция положительна и при $T = 0$ обращается в нуль, то ясно, что всегда $S > 0$.

Покажем теперь, что достижение температуры, равной абсолютному нулю, невозможно. Наибольшее охлаждение тела достигается при обратимом адиабатическом расширении; тогда для любой точки процесса в силу условия $S = \text{const}$ из (1.68) имеем

$$\int_{0,p}^{T,p} \frac{C_p(p, T)}{T} dT = \text{const},$$

где $\text{const} \neq 0$ (так как в любом состоянии, кроме $T \to 0$, энтропия тела не равна нулю). Допустим, что в результате адиабатического процесса достигнута температура $T = 0$; тогда интеграл в левой части обратится в нуль. Но это невозможно, так как $\text{const} \neq 0$, и, следовательно, указанный интеграл не может быть равен

нулю. Таким образом, предположение о возможности достижения температуры, равной абсолютному нулю, неправильно.

Обращение энтропии в нуль при температуре, равной абсолютному нулю, прямо вытекает из выражения (1.64) для вероятности состояния молекулярной системы и квантовых характеристик состояния системы при $T = 0$. В случае $T = 0$ молекулярная система переходит в свое наинизшее энергетическое состояние, при котором энергия всех молекул одинакова; вследствие этого вероятность состояния системы при $T = 0$ становится равной единице, и поэтому S, пропорциональная $\ln W$, обращается в нуль.

§ 1.9. ЛИНЕЙНЫЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Первый способ описания необратимых процессов. Один из наиболее очевидных способов описания необратимых процессов исходит из аналитического выражения первого начала термодинамики $dQ = dU + dL$. Здесь dQ — тепло, полученное системой от внешних источников, а dL — действительная работа, произведенная системой. Рассмотрим простейшую систему, состоящую из однородного тела (состояние которого, понятно, определяется двумя параметрами), помещенного в некоторую среду, давление которой p'. Если тело и среда совершают обратимый процесс, то между телом и средой имеет место равновесие, т. е. $p = p'$, и, следовательно, работа тела $dL = pdV$; при необратимом процессе равновесие между телом и средой отсутствует, $p \neq p'$ и работа тела $dL = p'dV$. Соответственно dQ при необратимом процессе равно

$$dQ = dU + p'dV.$$

Различие в выражениях для dQ при обратимом и необратимом процессах заключается, таким образом, в том, что в первом случае элементарная работа равна pdV, а во втором $p'dV$, т. е. при необратимом процессе собственное давление тела заменяется давлением окружающей среды. Такой подход позволяет сделать ряд выводов об особенностях необратимых процессов (например, о том, что при расширении тела действительная работа в силу условия $p > p'$ меньше работы обратимого расширения при тех же условиях), однако только качественного характера. Причина заключается в том, что при этом не удается, вообще говоря, воспользоваться вторым началом термодинамики, так как для определения изменения энтропии надо в соответствии с уравнением (1.61) знать выражение для $dQ_{\text{дис}}$, которое неизвестно. Вот почему при подобном подходе выводы приобретают, как правило, форму неравенств, что делает невозможным полный количественный анализ необратимых процессов. Недостаточность указанного способа обусловливается тем, что в действительности необратимый процесс характеризуется бóльшим числом переменных, чем процесс обратимый; поэтому, не введя этих дополнительных переменных, нельзя вполне точно описать необратимый процесс.

Второй способ описания необратимых процессов основывается на использовании уравнения (1.30), которое, как показано выше, справедливо, если состояние системы в любой из точек процесса не очень сильно отличается от состояния равновесия, так что параметры или функции системы сохраняют свой первоначальный термодинамический смысл. Для таких термодинамических функций, как внутренняя энергия или энтропия, это ограничение не очень жесткое, так как ясно, что и в сравнительно удаленных от равновесия состояниях внутренняя энергия и энтропия имеют вполне определенные значения. То же относится и к объему системы. Более сложен вопрос о давлении (плотности) и температуре, которые в разных частях неравновесной системы могут иметь разное значение и поэтому для системы в целом неопределенны. Выход состоит в разбиении системы на части или подсистемы, которые могут характеризоваться определенными значениями давления и температуры, так что рассматриваемая система будет представлять собой совокупность находя-

щихся в локальном равновесии подсистем. Другая возможность станет ясна из следующего. Наложением некоторых внешних силового и температурного полей всегда можно осуществить равновесное состояние системы с таким же распределением давления и температуры, что и в неравновесном состоянии. Поэтому в принципе задачу описания неравновесной системы можно свести к задаче о равновесной системе, подверженной действию некоторых внешних полей; характеристики этих полей окажутся (так же как и характеристики подсистем, на которые разбивается система) теми дополнительными переменными, которые необходимы для описания необратимого процесса.

В дальнейшем используется в основном первая возможность, т. е. рассматриваются состояния системы, сравнительно близкие к равновесным.

Исходные соотношения. Как указывалось выше, для неравновесного состояния справедливо уравнение (1.30), выражающее в самом общем виде термодинамическое тождество

$$TdS = dU + \sum_j A_j da_j - \sum_k \varphi_k dG_k + dL_0'.$$

Второе исходное уравнение для описания необратимых процессов — уравнение баланса энтропии. Если разделить изменение энтропии системы dS на две части — первую $d'S$, представляющую собой вклад окружающей среды, или, что то же самое, поток энтропии извне вследствие взаимодействия системы с внешней средой, и вторую d^iS, составляющую производство энтропии внутри системы, обусловленное необратимостью внутренних процессов, то

$$dS = d'S + d^iS, \tag{1.69}$$

причем всегда $d^iS \geqslant 0$. Величина dS, равно как и $d'S$, d^iS, представляет собой изменение энтропии за время $d\tau$; соответственно изменение энтропии за единицу времени составит

$$\partial S/\partial\tau = \partial' S/\partial\tau + \partial^i S/\partial\tau.$$

Допустим для простоты, что система состоит из двух компонентов, причем состояние каждого из компонентов определяется двумя независимыми параметрами; массы обоих компонентов связаны соотношением $G_1 + G_2 = \text{const}$, выражающим закон сохранения вещества.

Так как $TdS = dQ + dQ_{\text{дис}}$, то при постоянных V, G_1 и $dL_0' = 0$

$$dQ + dQ_{\text{дис}} = dU.$$

Разделим обе части на дифференциал времени $d\tau$ и примем во внимание, что $U = \int_V \rho u dV$, где ρ — плотность, а u — удельная энергия; соответственно $Q + Q_{\text{дис}}$ может быть представлено в виде $\int_V \rho Q' dV$, где Q' — количество тепла $Q + Q_{\text{дис}}$, отнесенное к единице массы системы ($\rho Q'$ равно количеству тепла, выделяющемуся в единице объема в данной точке системы). Следовательно, при $V = \text{const}$ и $dL_0' = 0$ $\frac{\partial}{\partial\tau}\int_V \rho Q' dV = \frac{\partial}{\partial\tau}\int_V \rho u dV$. Каждый из этих интегралов может быть представлен в виде:

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\int_V \rho Q' dV = -\int_\Omega \mathbf{I}_Q \mathbf{n} d\Omega;$$

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\int_V \rho u dV = -\int_\Omega \mathbf{I}_U \mathbf{n} d\Omega,$$

выражающем тот факт, что изменение энергии внутри объема V обусловлено переносом энергии в этот объем или из него, т. е. потоком энергии через ограничивающую рассматриваемый объем поверхность Ω ($\mathbf{n}$ — единичный вектор внешней нормали).

По теореме Гаусса — Остроградского $\int_{\Omega} \mathbf{I}\,\mathbf{n}\,d\Omega = \int \operatorname{div}\mathbf{I}\,dV$, где $\operatorname{div}\mathbf{I}$ — дивергенция вектора $\mathbf{I}$, равная скалярному произведению символического вектора $\nabla = \frac{\partial}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y}\mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial x}\mathbf{k}$ на вектор $\mathbf{I}$, т. е. $\operatorname{div}\mathbf{I} = \nabla\mathbf{I} = \partial \mathbf{I}_x/\partial x + \partial \mathbf{I}_y/\partial y + \partial \mathbf{I}_z/\partial z$. Таким образом,

$$\frac{\partial}{\partial \tau}\int_V \rho Q'\,dV = -\int_V \operatorname{div}\mathbf{I}_Q\,dV;$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau}\int_V \rho u dV = -\int_V \operatorname{div}\mathbf{I}_U\,dV,$$

а так как эти равенства справедливы для любого объема, то

$$\frac{\partial}{\partial \tau}\rho Q' = -\operatorname{div}\mathbf{I}_Q;$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau}\rho u = -\operatorname{div}\mathbf{I}_U.$$

Здесь $\mathbf{I}_Q$ и $\mathbf{I}_U$ представляют собой векторы плотности потока тепла и потока внутренней энергии; $\mathbf{I}_Q$ обычно обозначается $\mathbf{q}$ (плотность потока есть поток через единицу поверхности, перпендикулярной к направлению потока.

Вектор $\mathbf{I}_U$ имеет две слагающие — кондуктивную $\mathbf{I}_{UK}$, т. е. не связанную с макроскопическим движением вещества в системе, и конвективную, обусловленную этим движением; при $\rho = \text{const}$ $\mathbf{I}_U = \mathbf{I}_{UK}$. Вектор $\mathbf{q}$ в тех случаях, когда тепловое излучение не принимается во внимание, имеет, независимо от того, движется или покоится вещество, лишь кондуктивную слагающую.

Из исходного равенства, относящегося к условиям $V = \text{const}$, $G_1 = \text{const}$, $dL_0' = 0$, вытекает $\mathbf{q} = \mathbf{I}_{UK}$. При $V = \text{const}$, $G_1 \neq \text{const}$, $dL_0' = 0$ имеем (после замены dG_2 на $-dG_1$)

$$T\,(dS/d\tau) = \partial U/\partial \tau - (\varphi_1 - \varphi_2)\,(\partial G_1/\partial \tau).$$

Заменив S и U на $\int \rho s dV$ и $\int \rho u dV$, а G_1 на $\int_V \rho_1 dV$ аналогично предыдущему, найдем (при $\rho = \rho_1 + \rho_2 = \text{const}$)

$$T\mathbf{I}_{SK} = \mathbf{q} - (\varphi_1 - \varphi_2)\,\mathbf{I}_G.$$

Здесь $\mathbf{I}_{SK}$ — кондуктивная составляющая вектора плотности потока энтропии, а $\mathbf{I}_G = \mathbf{I}_{G_1} = -\mathbf{I}_{G_2}$ — вектор плотности диффузионного потока вещества (при движении имеется еще поток вещества, равный $\rho\mathbf{w}$, где $\mathbf{w}$ — скорость движения среды). Таким образом, $\mathbf{I}_{SK} = (\mathbf{q} - (\varphi_1 - \varphi_2)\,\mathbf{I}_G)/T$. Наконец, вектор плотности полезной внешней работы определяется соотношением $\partial \rho l_0'/\partial \tau = -\operatorname{div}\mathbf{I}_L$, где l_0' — полезная внешняя работа, отнесенная к единице массы.

Уравнение баланса энтропии теперь может быть переписано в виде

$$\frac{\partial}{\partial \tau}(\rho s) = -\operatorname{div} I_{SK} + \frac{\partial^i}{\partial \tau}(\rho s). \tag{1.70}$$

Величину $\partial^i(\rho s)/\partial \tau$, представляющую собой приращение энтропии в единице объема за единицу времени, называют *производством энтропии в данной точке системы*; $\partial^i s/\partial \tau$ — общее производство энтропии в системе.

В дальнейшем потребуется еще знание уравнений баланса массы и энергии. Первое из уравнений хорошо известно (оно называется также уравнением неразрывности) и имеет вид

$$\partial \rho/\partial \tau = -\operatorname{div}\rho w. \tag{1.71}$$

Если система движется, то уравнение баланса полной энергии в случае двухпараметрической системы, например для несжимаемой жидкости, в отсутствие внешнего поля сил принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial \tau}(\rho u + \rho w^2/2) = -\operatorname{div}[\mathbf{q} + (w^2/2 + u + pv)\,\rho \mathbf{w} - (\mathbf{w}\sigma')]. \qquad (1.72)$$

Здесь $(\mathbf{w}\sigma')$ — вектор с компонентами $w_j\sigma'_{jk}$; σ'_{jk} — вязкий тензор напряжений: $\sigma'_{jk} = \eta\,(\partial w_j/\partial x_k + \partial w_k/\partial x_j)$.

Сила $\mathbf{P}$, действующая на единицу площади твердой поверхности, находящейся в потоке несжимаемой жидкости, равна

$$P_j = p n_j - \sigma'_{jk}\, n_k, \qquad (1.73)$$

где $\mathbf{n}$ — единичный вектор нормали, внутренней по отношению к твердой поверхности.

Уравнения линейной термодинамики необратимых процессов. Допустим, что состояние изолированной системы определяется температурой T и n — 1 параметрами $a'_2, a'_3, \ldots, a'_n$, в число которых не входят U и V (поскольку последние для изолированной системы имеют постоянное значение), причем параметры a'_j выбраны таким образом, что в состоянии равновесия их значение равно нулю (для этого достаточно за a'_j выбрать разности значений соответствующего параметра в данном состоянии и в состоянии равновесия; последнее обозначается значком «0»). Пусть рассматриваемая система совершает необратимый процесс; тогда каждый из этих параметров — функция времени, причем если состояние системы в каждой точке процесса незначительно отличается от равновесного, то любой из параметров мал, и поэтому в разложении какой-либо термодинамической величины в ряд по степеням a'_j можно ограничиться первыми двумя членами разложения.

Обозначим частную производную $-\partial S/\partial a'_j = A^{\text{д}}_j$ и назовем ее обобщенной диссипативной силой, а производную $-da'_j/d\tau$, которая так же как и $A^{\text{д}}_j$ является функцией всех a'_j, — диссипативным потоком I_j (в дальнейшем под I всюду разумеется плотность потока; для краткости слово «плотность» опускается). Тогда

$$\frac{\partial S}{\partial a'_j} = \frac{\partial S}{\partial a'_{j0}} + \frac{\partial^2 S}{\partial a'_{j0}\,\partial a'_{i0}}\, a'_i;$$

$$\frac{da'_j}{d\tau} = \frac{da'_j}{d\tau_0} + \frac{\partial\,(da'_j/d\tau)}{\partial a'_{i0}}\, a'_i.$$

В состоянии равновесия изолированной системы энтропия имеет максимум, так что $\partial S/\partial a'_{j_0} = 0$; любой из параметров a'_j при равновесии не меняется с течением времени, и поэтому $da'_j/d\tau_0 = 0$. Таким образом,

$$A^{\text{д}}_j = \sum_i \alpha_{ji}\, a'_i; \qquad (1.74)$$

$$\mathbf{I}_j = \sum_i \beta_{ji}\, a'_i, \qquad (1.75)$$

где α_{ji} и β_{ji} — соответственно значения $\dfrac{\partial^2 S}{\partial a'_j\,\partial a'_i}$ и $\dfrac{\partial}{\partial a'_i}\left(\dfrac{da'_j}{d\tau}\right)$ в состоянии равновесия. Каждое из выражений для $A^{\text{д}}_j$ и I_j является линейным уравнением параметров a'_j. Решив систему уравнений (1.74) относительно a'_j и подставив полученные значения в выражение (1.75), получим

$$\mathbf{I}_j = \sum_i \gamma_{ji}\, A^{\text{д}}_i. \qquad (1.76)$$

Из формулы (1.76) следует, что любой из диссипативных потоков выражается суммой произведений из некоторого не зависящего от a'_j (но не T) коэффициента γ_{ji} на соответствующую обобщенную диссипативную силу $A^{\text{д}}_i$. В случае изолирован-

ной системы $\mathbf{I}_{S,K} = 0$, и поэтому согласно (1.70) $dS/d\tau = \partial^i S/\partial\tau$. Но $\partial S/\partial\tau = \sum_j (\partial S/\partial a_j')(\partial a_j'/\partial\tau)$, а так как $\partial S/\partial a_j' = -A_j^{\text{п}}$ и $\partial a_j'/\partial\tau = -I_j$, то

$$\partial^i S/\partial\tau = \sum_j A_j^{\text{п}} I_j. \tag{1.77}$$

Таким образом, локальное производство энтропии в необратимом процессе равно сумме произведений обобщенных диссипативных сил на соответствующие диссипативные потоки. Полученное выражение для $\partial^i S/\partial\tau$ согласуется с термодинамическим тождеством (1.30), поскольку для изолированной системы $dU = 0$, $dV = 0$, $dG_k = 0$ и поэтому $\partial S/\partial a_j = A_j/T$, т. е. $A_j^{\text{п}} = -A_j/T$.

Производство энтропии обусловлено диссипацией энергии; поэтому каждая из величин I_j в уравнениях (1.75) — (1.77) представляет собой необратимый поток, связанный с тем или иным способом диссипации энергии. Поток — кинетическая величина, тогда как обобщенная диссипативная сила имеет термодинамический характер: следовательно, производство энтропии является, как это видно из (1.77), и термодинамической, и кинетической величиной.

В состоянии термодинамического равновесия все необратимые потоки и все обобщенные диссипативные силы равны нулю, т. е.

$$I_j = 0;\ A_j^{\text{п}} = 0. \tag{1.78}$$

Заметим, что линейный (и однородный) характер связи между потоками и силами обусловлен предположением о малости отклонения состояния системы от равновесного и поэтому не является неожиданным; при сравнительно больших отклонениях соотношения между потоками и силами уже не будут линейными. Однако и ограничиваясь только линейными соотношениями, т. е. не выходя за рамки линейной термодинамики необратимых процессов, можно получить ценную информацию об особенностях необратимых процессов. Малость отклонения рассматриваемых состояний от равновесных приводит далее к выводу, что обобщенные силы должны выражаться через градиенты соответствующих термодинамических параметров (функций). Действительно, ни термическое, ни калорическое уравнения состояния вещества не включают в себя градиенты термодинамических величин и содержат только сами эти величины. Другими словами, в состоянии равновесия градиенты термодинамических величин равны нулю, а следовательно, обобщенная сила в неравновесном состоянии, достаточно близком к состоянию равновесия, должна быть пропорциональна градиенту соответствующего термодинамического параметра или термодинамической функции, т. е.

$$A_j^{\text{п}} \sim \operatorname{grad} x_j, \tag{1.79}$$

где x_j может быть как термодинамической функцией, так и одним из термодинамических параметров системы.

Каждая из обобщенных сил соответствует определенному типу диссипации энергии; следовательно, величина x_j должна быть характеристикой данного типа диссипации энергии, что и определяет выбор x_j из всей совокупности термодинамических функций и параметров системы.

Уравнения (1.74) — (1.78) являются исходными соотношениями для термодинамического описания необратимых процессов, характеризующихся не слишком большой степенью неравновесности; их называют *общими феноменологическими соотношениями термодинамики необратимых процессов.*

§ 1.10. УСЛОВИЕ ВЗАИМНОСТИ

Кинетические коэффициенты. В общем выражении (1.76), связывающем поток I_j с обобщенными силами $A_i^{\text{п}}$, коэффициенты γ_{ji} представляют собой некоторые (вообще, переменные) величины, называемые *кинетическими коэффициентами.* Следует различать два типа кинетических коэффициентов: переноса, или *собственные*

(*прямые*), характеризующиеся равенством индексов $i = j$, и коэффициенты *взаимности* (*перекрестные*), у которых $i \neq j$. Первые из этих коэффициентов, т. е. γ_{jj}, соответствуют переносу теплоты, вещества, электрического заряда, импульса и т. д. (и поэтому их называют соответственно коэффициентами диффузии, электропроводности, теплопроводностью, вязкостью и т. д.), в условиях когда других необратимых процессов, кроме j-го, нет; вторые коэффициенты описывают наложение (интерференцию) двух необратимых процессов — j-го и i-го. Кинетические коэффициенты удовлетворяют следующему важному соотношению:

$$\gamma_{ji} = \gamma_{ij}, \tag{1.80}$$

впервые установленному Онзагером и называемому *условием взаимности*. Условие взаимности выражает тот факт, что если на поток I_j, соответствующий необратимому процессу j, влияет обобщенная сила $A_i^{\text{д}}$ необратимого процесса i, то на поток I_i сила $A_j^{\text{д}}$ воздействует с тем же кинетическим коэффициентом.

Условие взаимности определяет производство энтропии вследствие перекрестного влияния налагающихся необратимых процессов и является дополнением второго начала термодинамики; в этом смысле условие взаимности должно рассматриваться как самостоятельная аксиома термодинамики.

Необходимо отметить, что взаимное влияние или наложение нескольких необратимых процессов может иметь место только в том случае, если эти процессы имеют одинаковый геометрический (тензорный) характер, т. е. если обусловливающие эти процессы обобщенные силы — либо скаляры, либо векторы, либо тензоры одного и того же ранга. Необратимые процессы различного тензорного характера налагаться и влиять друг на друга не могут (во всяком случае в изотропной среде). Эти выводы будут понятны, если учесть, что в системе должен существовать некоторый общий принцип симметрии (принцип Кюри).

Кинетические коэффициенты в рамках термодинамики не определяются и должны рассматриваться как характерные для данного тела величины, подлежащие измерению на опыте (или вычислению на основе кинетической теории). Важное значение условия взаимности заключается еще и в том, что оно вследствие равенства $\gamma_{ji} = \gamma_{ij}$ существенно сокращает число подлежащих измерению кинетических коэффициентов (число коэффициентов взаимности уменьшается вдвое), а тем самым и объем измерений.

Коэффициенты переноса (т. е. собственные кинетические коэффициенты) имеют всегда положительный знак, тогда как коэффициенты взаимности могут быть как положительны, так и отрицательны. Убедимся в этом на простейшем примере двух необратимых процессов (1 и 2) одинакового тензорного характера. В этом случае в соответствии с (1.76)

$$I_1 = \gamma_{11} A_1^{\text{д}} + \gamma_{12} A_2^{\text{д}};$$
$$I_2 = \gamma_{21} A_1^{\text{д}} + \gamma_{22} A_2^{\text{д}}.$$

Для производства энтропии согласно (1.77) имеем $\partial^i S/\partial\tau = \gamma_{11} A_1^{\text{д}2} + (\gamma_{12} + \gamma_{21}) A_1^{\text{д}} A_2^{\text{д}} + \gamma_{22} A_2^{\text{д}2}$, причем $\gamma_{12} = \gamma_{21}$. Так как $\partial^i S/\partial\tau > 0$, то квадратичная форма, стоящая в правой части, должна быть положительна. Последнее выполняется, если

$$\left.\begin{aligned} &\gamma_{11} > 0;\ \gamma_{22} > 0; \\ &(\gamma_{12} + \gamma_{21})^2 = 4\gamma_{12}^2 < 4\gamma_{11}\gamma_{22}. \end{aligned}\right\} \tag{1.81}$$

То же относится и к случаю, когда имеется больше одного коэффициента взаимности; единственное ограничение, налагаемое на эти коэффициенты, заключается в том, чтобы абсолютная величина их удовлетворяла второму (или ему аналогичному) условию (1.81).

В некоторых особых случаях между коэффициентами взаимности может существовать связь типа $\gamma_{ji} = -\gamma_{ij}$. Легко видеть, что в правой части выражения для

$\partial^i S/\partial\tau$ члены с такими коэффициентами (их называют антисимметричными) взаимно сокращаются и, следовательно, не приводят к производству энтропии.

Диссипативная функция. Из соотношения (1.76) видно, что любой из потоков I_j может быть представлен в виде частной производной от некоторой функции $\psi\ (A_2^д, \ldots, A_n^д)$:

$$I_j = (\partial\psi/\partial A_j^д)_{A_{i\neq j}^д}, \tag{1.82}$$

представляющей собой квадратическую форму от $A_i^д$ с коэффициентами γ_{ji}:

$$\psi(A_2^д, \ldots, A_n^д) = \sum_i \sum_j (1/2)\,\gamma_{ji} A_j^д A_i^д. \tag{1.83}$$

Подставив значения I_j из (1.82) в выражение (1.77) для производства энтропии, имеем: $\partial^i S/\partial\tau = \sum_j A_j^д (\partial\psi/\partial A_j^д)_{A_{i\neq j}^д}$.

На основании теоремы Эйлера $\sum_j A_j^д (\partial\psi/\partial A_j^д) = 2\psi$; поэтому

$$\partial^i S/\partial\tau = 2\psi. \tag{1.84}$$

Функцию $\psi\ (A_2^д, \ldots, A_n^д)$ называют *диссипативной функцией*: она непосредственно определяет производство энтропии.

Если в выражении (1.83) для диссипативной функции перейти к переменным $a_2', \ldots, a_n'$ (для чего следует каждую из обобщенных сил $A_j^д$ заменить согласно (1.74) на $\sum_i \alpha_{ji} a_i'$, где $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$), то получим

$$\psi(a_2', \ldots, a_n') = \sum_i \sum_j \gamma_{ji} a_j' a_i'. \tag{1.85}$$

Воспользовавшись уравнениями (1.84) и (1.85) и имея в виду, что $dS = dQ/T + d^i S$, перепишем термодинамическое тождество в виде

$$dQ = dU + pdV + \sum_{j=2} A_j\, da_j - \sum_k \varphi_k\, dG_k - 2T\psi(A_2^д, \ldots, A_n^д)\, d\tau.$$

Это соотношение выражает первое начало термодинамики. Из его структуры отчетливо видно, в чем заключается разница в описании обратимых и необратимых процессов. Первые четыре члена правой части описывают вклад в величину dQ от изменения термодинамических параметров системы; они выражаются одинаковым образом для обратимого и необратимого процессов (это не означает, конечно, что сами изменения dU, dV, da_i, dG_k при этом одинаковы); последний член правой части описывает диссипацию работы — он равен нулю для обратимого процесса и имеет положительное значение для необратимого. Из этого следует, что при заданных изменениях dU, dV, da_j, dG_k в необратимом процессе dQ меньше (а соответственно меньше и работа, определяемая вторым, третьим, четвертым и пятым членами) на величину диссипативного члена $2T\psi d\tau$ по сравнению с обратимым процессом.

Далее, из выражения для dQ видно, что необратимый процесс требует для своего определения большего числа переменных; эти дополнительные переменные — параметры диссипативной функции, т. е. диссипативные обобщенные силы $A_2^д, \ldots, A_n^д$ (либо соответствующие им диссипативные потоки I_i). Кроме того, в необратимом процессе в выражение для dQ входит дифференциал $d\tau$ (в виде множителя в диссипативном члене), т. е. тепло процесса — функция процесса и времени.

Стационарный необратимый процесс. Существуют необратимые процессы, которые вследствие непрерывного внешнего воздействия на систему (или, что то же самое, из-за наложенных на систему граничных условий) не дают ей возможности достичь равновесного состояния. Такой процесс называют *стационарным*, если характеризующие состояние системы параметры не зависят от времени; при этом в системе действуют обобщенные диссипативные силы и, следовательно, имеются соответствующие необратимые потоки, значение которых также неизменно по времени.

Если стационарное состояние сравнительно близко к состоянию равновесия (а кинетические коэффициенты не зависят явно от времени τ), то производство энтропии в стационарном состоянии имеет минимум. Чтобы убедиться в этом, воспользуемся выражением (1.77) для простейшего случая, когда число действующих обобщенных сил равно двум; тогда $\partial^i S/\partial\tau = A_1^д I_2 > A_2^д I_2$.

Так как I_1, I_2, $A_1^д$, $A_2^д$ в стационарном состоянии не меняются с течением времени, то, продифференцировав выражения для $\partial^i S/\partial\tau$ по τ, получим

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\partial^i S}{\partial\tau}\right)=0.$$

Но в любом неравновесном состоянии энтропия есть возрастающая функция времени; следовательно, если $\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\partial^i S}{\partial\tau}\right) = 0$, то обязательно $\frac{\partial^2}{\partial\tau^2}\left(\frac{\partial^i S}{\partial\tau}\right) > 0$. Таким образом, в стационарном состоянии для любого необратимого процесса

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\partial^i S}{\partial\tau}\right)=0; \quad \frac{\partial^2}{\partial\tau^2}\left(\frac{\partial^i S}{\partial\tau}\right)>0, \tag{1.86}$$

т. е. производство энтропии минимально (этот результат принадлежит И. Пригожину).

Равновесное состояние можно рассматривать как частный случай стационарного состояния, при котором обобщенные силы (а следовательно, и соответствующие им потоки) имеют нулевое значение.

Обобщенные силы диссипативных процессов. В § 1.9 показано, что любая обобщенная сила пропорциональна градиенту соответствующей термодинамической функции, однако полное выражение для $A_i^д$ найдено не было. Это связано с тем, что соображений, развитых в § 1.9, было достаточно, чтобы показать наличие линейной связи между обобщенными силами и потоками, но не для того, чтобы установить аналитическое выражение для обобщенных сил; из них, например, вообще не вытекает существование теплового потока, несмотря на то, что именно этот диссипативный поток является наиболее характерным для необратимых процессов и чаще всего встречающимся на практике. Действительно, среди параметров T, a_2', ..., a_n', которые были выбраны в § 1.9 для характеристики состояния системы, нет ни одного, производная по времени от которого давала бы поток тепла (поскольку рассматривалась изолированная система и, следовательно, внутренняя энергия не входила из-за постоянства последней в число параметров, а энтропия системы сама считалась функцией указанных параметров; количество же теплоты по вполне понятным причинам, проистекающим из того факта, что теплота—функция процесса, а не состояния, считаться параметром состояния не может).

Будем исходить из термодинамического тождества, которое, как это уже неоднократно подчеркивалось, сохраняет свою силу для необратимых процессов. Для простоты рассуждений допустим, что система состоит всего из двух компонентов, причем каждый из них характеризуется двумя независимыми параметрами; тогда термодинамическое тождество для единицы объема примет вид

$$Td\,(\rho s) = d\,(\rho u) - (p/\rho^2)\,d\rho - \varphi d\rho_1.$$

Здесь $\rho = \rho_1 + \rho_2$ — плотность в данной точке системы, равная сумме плотностей первого и второго компонентов в этой точке; $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$, где φ_1, φ_2 — химические потенциалы обоих компонентов в рассматриваемой точке. Если конвективное движение отсутствует, т. е. скорость $\mathbf{w} = 0$, то согласно уравнению неразрывности $\partial\rho/\partial\tau = 0$. Тогда, разделив обе части выражения на $d\tau$, получим

$$T\frac{\partial}{\partial\tau}(\rho s)=\frac{\partial}{\partial\tau}(\rho u)-\varphi\frac{\partial\rho_1}{\partial\tau}.$$

Но $\frac{\partial}{\partial\tau}(\rho u) = -\operatorname{div}\mathbf{I}_{UK}$ причем, как было показано ранее, $\mathbf{I}_{UK} = q$, а $\partial\rho_1/\partial\tau = -\operatorname{div}\mathbf{I}_{G_1}$, где $\mathbf{I}_{G_1} = -\mathbf{I}_{G_2}$ — вектор плотности потока вещества (в дальней-

шем индекс 1 у $\mathbf{I}_{G_1}$ опускается); так как конвективное движение отсутствует, то $\mathbf{I}_G$ характеризует диффузионный поток вещества.

Заменив в выражении для $\frac{\partial}{\partial\tau}(\rho s)$ производные $\frac{\partial}{\partial\tau}(\rho u)$ и $\frac{\partial\rho_1}{\partial\tau}$ соответственно на $-\operatorname{div}\mathbf{q}$ и $-\operatorname{div}\mathbf{I}_G$, получим

$$\frac{\partial}{\partial\tau}(\rho s)=-\operatorname{div}\mathbf{q}/T+\varphi\operatorname{div}\mathbf{I}_G/T.$$

Так как по формулам векторного анализа

$$\operatorname{div}\frac{\mathbf{q}-\varphi\mathbf{I}_G}{T}=\frac{\operatorname{div}\mathbf{q}}{T}-\frac{\mathbf{I}_G}{T}\operatorname{grad}\varphi-\frac{\varphi\operatorname{div}\mathbf{I}_G}{T}-\frac{\mathbf{q}-\varphi\mathbf{I}_G}{T^2}\operatorname{grad}T,$$

то выражение для $\frac{\partial}{\partial\tau}(\rho s)$, равное согласно уравнению баланса энтропии $\frac{\partial'}{\partial\tau}(\rho s)+\frac{\partial^i}{\partial\tau}(\rho s)$, преобразуется к виду

$$\frac{\partial'}{\partial\tau}(\rho s)+\frac{\partial^i}{\partial\tau}(\rho s)=-\operatorname{div}\frac{\mathbf{q}-\varphi\mathbf{I}_G}{T}-\frac{\mathbf{q}-\varphi\mathbf{I}_G}{T^2}\operatorname{grad}T-\frac{\mathbf{I}_G}{T}\operatorname{grad}\varphi.$$

Вектор $(\mathbf{q}-\varphi\mathbf{I}_G)/T$ представляет собой, как это было выяснено ранее, вектор плотности кондуктивного потока энтропии $\mathbf{I}_{SK}$, так что $\frac{\partial'}{\partial\tau}(\rho s)=-\operatorname{div}\frac{\mathbf{q}-\varphi\mathbf{I}_G}{T}$. На основании этого для $\frac{\partial'}{\partial\tau}(\rho s)$ имеем

$$\frac{\partial^i}{\partial\tau}(\rho s)=-\frac{\mathbf{q}-\varphi\mathbf{I}_G}{T^2}\operatorname{grad}T-\frac{\mathbf{I}_G}{T}\operatorname{grad}\varphi. \tag{1.87}$$

Из этого выражения вытекают следующие важные выводы.

Во-первых, так как согласно общему соотношению (1.77) $\frac{\partial^i}{\partial\tau}(\rho s)$ равняется сумме произведений плотностей потоков $\mathbf{I}_j$ на соответствующие им обобщенные силы $A_j^{\text{п}}$, то из (1.87) вытекают выражения обобщенных сил $A_Q^{\text{п}}$ и $A_G^{\text{п}}$, ответственных за потоки тепла и вещества.

Допустим, что $\varphi=0$, $\mathbf{I}_G=0$, т. е. имеется лишь один необратимый поток тепла $\mathbf{q}$; учитывая, что согласно (1.76) $\mathbf{q}=\gamma_Q A_Q^{\text{п}}$, из (1.87) имеем

$$\mathrm{A}_Q^{\text{п}}=-\operatorname{grad}T/T^2;\quad \mathbf{q}=-(\gamma_Q/T^2)\operatorname{grad}T. \tag{1.88}$$

Положительную величину γ_Q/T^2 называют *теплопроводностью* вещества и обозначают λ, тогда $\mathbf{q}=-\lambda\operatorname{grad}T$. Это уравнение теплопроводности, описывающее распространение тепла в изотропной среде; оно выражает *закон Фурье*.

В анизотропной среде λ — тензор, так что компоненты вектора плотности теплового потока равны $q_j=-\lambda_{ji}\,\partial T/\partial x_i$, где x_i — одна из трех пространственных координат.

Тензор теплопроводности всегда симметричен (так как иначе было бы нарушено условие взаимности), т. е. $\lambda_{ji}=\lambda_{ij}$.

Пусть теперь $T=\text{const}$, $\mathbf{q}=0$, тогда из (1.87) имеем:

$$\mathrm{A}_G^{\text{п}}=-(1/T)\operatorname{grad}\varphi;\quad \mathbf{I}_G=(\gamma_G/T)\operatorname{grad}\varphi. \tag{1.89}$$

Здесь $\varphi=\varphi_1-\varphi_2$ — разность химических потенциалов диффундирующего вещества и среды, в которой происходит диффузия, т. е. избыточный химический потенциал (то обстоятельство, что обобщенная сила выражается через разность химических потенциалов, связано с тем, что в процессах диффузии, так же как и в аналогичных им процессах растворения, участвует всегда не менее двух веществ); величина γ_G, согласно сказанному ранее, положительна.

В случае изотропной среды, температура и давление которой не меняются от точки к точке, а концентрация диффундирующего вещества g переменна, величина $[\gamma_G/(\rho T)]\ (\partial\varphi/\partial g)_{p,\,T}$ представляет собой коэффициент диффузии D; при этом $\mathbf{I}_G = -D\ \mathrm{grad}\ g$. Это уравнение выражает *закон Фика*. В анизотропной среде

$$\mathbf{I}_{Gj} = D_{ji}\partial g/\partial x_i,$$

причем тензор диффузии симметричный: $D_{ji} = D_{ij}$.

Во-вторых, если правая часть выражения для $\partial^i\rho_S/\partial\tau$ взята, как в (1.87), то во все отношения линейной термодинамики необратимых процессов, в том числе в уравнения (1.76), вектор $\mathbf{q}$ входит в комбинации с вектором $-\varphi\mathbf{I}_G$, т. е. в виде $\mathbf{q} - \varphi\mathbf{I}_G$; только в том частном случае, когда $\mathbf{I}_G = 0$, вектор $\mathbf{q}$ фигурирует самостоятельно.

Уравнение (1.87), учитывая, что $(\varphi\mathbf{I}_G/T^2)\ \mathrm{grad}\ T - (\mathbf{I}_G/T)\ \mathrm{grad}\ \varphi = -\mathbf{I}_G\ \mathrm{grad}\ (\varphi/T)$ может быть переписано также в виде

$$\frac{\partial^i}{\partial\tau}(\rho s) = -\frac{\mathbf{q}}{T^2}\ \mathrm{grad}\ T - \mathbf{I}_G\ \mathrm{grad}\ \frac{\varphi}{T}\ . \tag{1.90}$$

Из этого следует, что в качестве обобщенной силы $\mathbf{A}^{\text{д}}_G$ можно брать также величину—$\mathrm{grad}\ (\varphi/T)$; тогда во все соотношения будет входить не комбинация векторов $\mathbf{q} - \varphi\mathbf{I}_G$, но только вектор $\mathbf{q}$. Такой выбор обобщенных сил в ряде случаев более удобен.

Пусть теперь в среде наряду с переносом массы имеет место перенос электрического заряда. Химический потенциал, как это видно из общего выражения для TdS:

$$TdS = dU + pdV + \sum_{j=2} A_j\,da_j - \sum_k \varphi_k\,dG_k + dL'_0,$$

представляет собой (при $dS = 0$, $dU = 0$, $dV = 0$, $da_j = 0$) полезную внешнюю работу, производимую системой при изменении массы одной из компонент на единицу. При наличии электрического поля эта работа будет больше на величину $\varphi_e\rho_e$ (где φ_e — потенциал электрического поля; ρ_e — электрический заряд единицы массы вещества); поэтому в феноменологических соотношениях термодинамики необратимых процессов под φ_k следует в общем случае подразумевать сумму $\varphi_k + \varphi_e\rho_{ek}$.

Из этого следует, что при переносе электрического заряда, т. е. при наличии электрического тока (не сопровождающегося переносом вещества) в изотропной среде,

$$\left.\begin{aligned} A^{\text{д}}_e &= -\mathrm{grad}\ \varphi_e/T;\\ I_e &= -\sigma\ \mathrm{grad}\ \varphi_e, \end{aligned}\right\} \tag{1.91}$$

где $\sigma > 0$ — электропроводность среды. В анизотропной среде электропроводность есть тензор σ_{ji}; соответственно $I_{e,\,j} = -\sigma_{ji}\ (\mathrm{grad}\ \varphi_e)_j$, причем $\sigma_{ji} = \sigma_{ij}$.

Рассмотрим далее перенос импульса в вязкой жидкости. Так как в случае, когда жидкость вращается как целое, диссипация кинетической энергии отсутствует, то обобщенная сила должна представлять собой такую комбинацию компонент градиента скорости, которая обращается в нуль при $\mathbf{w} = [\boldsymbol{\omega}\cdot\mathbf{r}]$, где $\boldsymbol{\omega}$ — угловая скорость. Этому условию удовлетворяют суммы $\partial w_j/\partial x_i + \partial w_i/\partial x_j$, вследствие чего обобщенная сила, отвечающая за перенос импульса, должна быть равна тензору

$$A^{\text{д}}_{\nu,\,ji} = -\ (1/2T)\ (\partial w_j/\partial x_i + \partial w_i/\partial x_j). \tag{1.92}$$

Соответственно необратимый поток импульса, обусловленный вязкостью жидкости, составит

$$I_{\nu,\,ji} = -\eta\left(\frac{\partial w_j}{\partial x_i} + \frac{\partial w_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3}\,\delta_{ji}\,\frac{\partial w_k}{\partial x_k}\right) - \zeta\delta_{ji}\,\frac{\partial w_k}{\partial x_k}\ . \tag{1.93}$$

Поток импульса представляет собой симметричный (вследствие условия взаимности) тензор, т. е. $I_{v,ji} = I_{v,ij}$; η и ζ — вязкости (соответственно сдвиговая и объемная), имеющие всегда положительное значение.

Обобщенные силы, а следовательно, и соответствующие им потоки — в общем случае тензорные величины, причем ранг I_j и $A_j^{\text{д}}$, понятно, один и тот же. Например, поток тепла и вызывающая его обобщенная сила — градиент температуры — векторы; поток импульса и соответствующая обобщенная сила — тензоры (причем симметричные).

В химических реакциях потоком считают скорость реакции I_{cj}, соответствующая обобщенная сила равна

$$A_{cj}^{\text{д}} = -(1/T)\sum_k \nu_{jk}\varphi_k \qquad (1.94)$$

(здесь ν_{jk} — стехиометрический коэффициент компонента k в j-й реакции). Обобщенную силу химической реакции называют *химическим сродством*. Как скорость реакции, так и химическое сродство — скаляры; при этом линейное соотношение между I_c и $A_c^{\text{д}}$ имеет место только в том случае, если $(\sum_k \nu_{jk}\varphi_k)/RT \ll 1$.

§ 1.11. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МЕРА УСТОЙЧИВОСТИ НЕОБРАТИМОГО СТАЦИОНАРНОГО ПРОЦЕССА

Система, совершающая необратимый стационарный процесс, находится в неравновесном состоянии, характеризующемся постоянством во времени величин диссипативных необратимых потоков и производства энтропии в каждой из точек системы; при этом сама система удерживается в стационарном режиме посредством внешних воздействий, т. е. за счет неравновесного обмена энергией и веществом с внешними источниками.

В тех случаях, когда состояние системы достаточно далеко от состояния равновесия, а внешние условия, в которых протекает процесс, неизменны, могут иметь место потеря устойчивости первоначальной структуры (типа) процесса и переход к новой, более устойчивой структуре. Явление потери устойчивости, делающее невозможным дальнейшее продолжение первоначальной структуры процесса, называют *кризисом*. Критические ситуации могут иметь самый разнообразный характер, однако, с точки зрения термодинамики, они представляются достаточно идентичными, поскольку допускают, как это будет ясно из дальнейшего, единое термодинамическое описание посредством тех же макроскопических параметров, с помощью которых анализируются равновесные состояния.

Неустойчивость наиболее часто проявляется при движении вязкой и теплопроводящей жидкости; типичным примером является переход ламинарного движения в турбулентное. Именно поэтому более всего разработана гидродинамическая теория устойчивости, основывающаяся на анализе поведения во времени возмущений разного рода, накладываемых на основное движение. В случае малых возмущений уравнения движения (а также переноса тепла) приводят к системе частных решений, характеризующих так называемые *нормальные возмущения* (или *моды*), имеющие в простейшем случае вид $w_j = B\ (x_j)\ \exp(-i\nu\tau)$. Если у частоты ν (величины в общем случае комплексной) имеется отрицательная мнимая часть, то возмущение затухает со временем; при положительном знаке мнимой части возмущение безгранично возрастает, следовательно, если среди нормальных возмущений имеется хотя бы одно нарастающее, движение окажется неустойчивым по отношению к этому возмущению.

Уже в этой теории гидродинамической устойчивости по существу вводятся в рассмотрение флуктуации, поскольку малое возмущение основного движения в конечном счете есть не что иное, как флуктуация кинетической энергии. Это не случайно: любая теория устойчивости должна исходить из факта возникновения в макроскопических системах при определенных условиях спонтанных флуктуаций, так

как всякая новая структура — следствие неустойчивости первоначальной структуры, реализующаяся через образование флуктуаций: затухание флуктуаций является условием устойчивости данной структуры, а нарастание флуктуаций — условием неустойчивости ее. Следовательно, для развития термодинамической теории устойчивости нужно прежде всего знать реакцию системы на флуктуации.

Простейшая форма такой реакции — хорошо известное релаксационное соотношение, которое приводит к следующей зависимости между скоростью изменения энтропии $\partial S/\partial\tau$ замкнутой системы и отклонением системы от состояния равновесия, т. е. разностью $S - S^*$ (где S^* — энтропия системы в состоянии равновесия): при возвращении системы, выведенной из исходного равновесного состояния, к равновесию

$$\partial S/\partial\tau = -(S - S^*)/\tau^*. \tag{1.95}$$

Постоянную τ^*, имеющую размерность времени, называют *временем релаксации*; она является характерной для данной системы величиной, определяющей приближение системы к равновесию. Действительно, проинтегрировав уравнение (1.95) и считая, что при $\tau = \infty$, $S = S^*$, имеем

$$S - S^* = \text{const} \cdot \exp\{-\tau/\tau^*\}$$

(где константа равна значению $S - S^*$ при $\tau = 0$). Из полученного выражения видно, что система приближается к состоянию равновесия тем быстрее, чем меньше τ^*.

Всякое макроскопическое неравновесное состояние вблизи состояния равновесия можно рассматривать как некоторую флуктуацию; это значит, что изменение состояния макроскопической неравновесной системы и испытавшей флуктуацию микроскопической системы происходит во времени одинаковым образом. Это предположение, высказанное впервые Онзагером, позволяет использовать закономерности флуктуационных процессов для описания эволюции макроскопических систем при установлении в них равновесия. Следующий шаг был сделан И. Пригожиным [2], который распространил этот подход и на удаленные от состояния равновесия системы; кроме того, он указал, что подходящим соотношением теории флуктуаций, которое следует использовать для анализа устойчивости макроскопических систем, является уравнение Эйнштейна для вероятности образования флуктуаций в замкнутой системе:

$$W = \text{const} \cdot \exp\{(S - S^*)/k\}.$$

При необратимом процессе в системе развиваются диссипативные потоки, приводящие к производству энтропии. В случае необратимого процесса в изолированной системе последняя находится в неравновесном состоянии, а производство энтропии $\partial^i S/\partial\tau$ составляет согласно уравнению реакции $-(S - S^*)/\tau^*$; заменив в формуле Эйнштейна $S - S^*$ на $-(\partial^i S/\partial\tau)\,\tau^*$, получим

$$W = \text{const} \cdot \exp\{-(\partial^i S/\partial\tau)\tau^*/k\}. \tag{1.96}$$

Формула (1.96) имеет самое общее значение. Из нее следует, в частности, что из двух диссипативных структур (например, двух стационарных необратимых процессов разного типа) наибольшей вероятностью обладает та, у которой при одном и том же производстве энтропии время релаксации меньше и, следовательно, граница устойчивости диссипативной структуры I и переход к более устойчивой при данных внешних условиях диссипативной структуре II определяется равенством

$$\tau_{\text{I}}^* = \tau_{\text{II}}^*. \tag{1.97}$$

Время релаксации в некоторых случаях может быть вычислено вполне точно. В других случаях оно может быть оценено из соображений размерности; для этого достаточно знать определяющие данный процесс параметры и составить из них комбинацию, имеющую размерность времени. Поэтому практическое использование равенства (1.97) как критерия кризиса (т. е. условия потери устойчивости исходной диссипативной структуры и перехода к более устойчивой структуре) сравнительно просто. Термодинамическая общность этого равенства гарантирует плодотворность его применения.

Глава 2. РАВНОВЕСИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

§ 2.1. РАБОТА И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПРИ ОТКЛОНЕНИИ СИСТЕМЫ ОТ РАВНОВЕСИЯ

Максимальная работа. Максимальная работа, как это неоднократно подчеркивалось выше, производится при обратимом изменении состояния системы.

Максимальная полезная внешняя работа $L'_{1-2,\,\text{макс}}$ представляет собой работу, которую производит система над внешним объектом работы в данном обратимом процессе 1 — 2. Внешний объект работы (источник работы) предполагается теплоизолированным от рассматриваемой системы, вследствие чего взаимодействие между системой и источником работы имеет исключительно механический характер; в каждой точке обратимого процесса источник работы оказывает на систему давление, в точности равное давлению системы. 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*; ясно, что $L'_{1-2,\,\text{макс}} = L'_{1-2,\,\text{мин}}$.

Найдем выражение для максимальной работы, совершаемой системой 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 двухпараметрической системы, характеризующийся постоянством энтропии: $S = \text{const}$. В этом случае из термодинамического тождества $TdS = dU + pdV + L'_0 = dI - Vdp + L'_0$ следует:

$$\left.\begin{aligned}(L + L'_0)_{S,\text{макс}} &= U_1 - U_2;\\ (L' + L'_0)_{S,\text{макс}} &= I_1 - I_2.\end{aligned}\right\} \tag{2.1}$$

При $L'_0 = 0$

$$L_{S,\text{макс}} = U_1 - U_2; \quad L'_{S,\text{макс}} = I_1 - I_2. \tag{2.2}$$

Таким образом, при изоэнтропическом процессе максимальная работа изменения объема равна убыли внутренней энергии, а максимальная полезная внешняя работа — убыли энтальпии.

Определим теперь максимальную работу, производимую при изотермическом процессе, т. е. при $T = \text{const}$. Рассмотрим с этой целью обратимый изотермический переход системы из начального состояния 1 в состояние 2 (как начальное, так и конечное состояние вследствие того, что рассматривается обратимый процесс, являются равновесными и характеризуются одним и тем же значением температуры), для осуществления которого может быть использован источник тепла, имеющий ту же температуру, что и система в начальном состоянии. Согласно первому началу термодинамики $L = Q - (U_2 - U_1)$, но вследствие обратимости процесса и постоянства температуры системы

$$Q = \int_1^2 TdS = T_1 (S_2 - S_1).$$

Таким образом, при $L'_0 = 0$

$$L_{T,\,\text{макс}} = (U - TS)_1 - (U - TS)_2,$$

или

$$L_{T,\,\text{макс}} = F_1 - F_2. \tag{2.3}$$

Следовательно, максимальная работа изменения объема, совершаемая системой при обратимом изотермическом переходе из начального состояния 1 в конечное состояние 2, равняется убыли энергии Гельмгольца.

Определим максимальную полезную внешнюю работу, которая может быть произведена системой над внешним объектом работы, при обратимом изотермическом процессе. Так как согласно первому началу термодинамики $L' = Q - (I_2 - I_1)$, а при обратимом процессе (изотермическом) $Q = T_1 (S_2 - S_1)$, то

$$L'_{T,\text{ макс}} = (I - TS)_1 - (I - TS)_2,$$

или

$$L'_{T,\text{ макс}} = \Phi_1 - \Phi_2, \tag{2.4}$$

т. е. максимальная полезная внешняя работа при изотермическом процессе равняется убыли энергии Гиббса.

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, составит

$$L' = U_1 - U_2 - T' (S_1 - S_2) + p' (V_1 - V_2) - T'\Delta S^*, \tag{2.5}$$

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; — $T' (S'_2 - S'_1)$, $p' (V'_2 - V'_1)$ — отданная окружающей средой телу теплота и совершенная над телом работа.

Максимальная работа производится при обратимом проведении процесса 1 — 2, когда $\Delta S^* = 0$:

$$L'_{\text{макс}} = U_1 - U_2 - T' (S_1 - S_2) + p' (V_1 - V_2). \tag{2.6}$$

При этом предполагается, что вся работа над внешним объектом 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 $\Delta S^* = 0$ изменения энтропии окружающей среды и тела связаны равенством $S'_2 - S'_1 = -(S_2 - S_1)$, 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 $-T' (S_1 - S_2) + p' (V_1 - V_2) = U'_1 - U'_2$, что при подстановке в (2.5) дает, как этого и следовало ожидать, $L'_{\text{макс}} = (U_1 - U_2) + (U'_1 - U'_2)$.

Определим теперь полезную внешнюю работу, производимую адиабатически изолированной системой, которую составляет тело вместе с окружающей средой. Изолированная система имеет постоянный объем, и поэтому 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, то состояние системы изменяется обратимым образом.

Максимальная полезная внешняя работа адиабатически изолированной системы, производимая при неизменных значениях объема и энтропии системы в целом (т. е. при $V^* = \text{const}$, $S^* = \text{const}$, равняется, как это видно из термодинамического тождества, убыли внутренней энергии системы:

$$L'_{S,\,V,\text{макс}} = U^*_1 - U^*_2. \tag{2.7}$$

Рассмотрим теперь систему, состоящую из тела и внешней среды, в которой при изменении состояния сохраняют неизменные значения объем и внутренняя энергия (т. е. $V^* = \text{const}$, $U^* = \text{const}$). Тогда для обратимого процесса на основании термодинамического тождества имеем для внешней среды

$$T'(S'_2 - S'_1) = U'_2 - U'_1 + p'(V'_2 - V'_1).$$

Сопоставляя это равенство с (2.5), после очевидных преобразований получаем

$$L'_{U,V,\text{макс}} = T'(S^*_2 - S^*_1). \tag{2.8}$$

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 (2.5) максимальная полезная внешняя работа тела

$$L'_{S,\text{макс}} = U_1 - U_2 + p'(V_1 - V_2). \tag{2.9}$$

Если давление тела при изоэнтропическом процессе не меняется и равно давлению окружающей среды, т. е. $p = p'$, то

$$L'_{S,p,\text{макс}} = I_1 - I_2. \tag{2.10}$$

Поскольку тело вместе с окружающей средой представляет собой адиабатически изолированную систему, то уравнение (2.10) 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 (2.5)

$$L'_{T,V,\text{макс}} = (U - TS)_1 - (U - TS)_2 = F_1 - F_2. \tag{2.11}$$

Ясно, что при $V = \text{const}$ полезная внешняя работа не связана с изменением объема системы, т. е. равна L'_0.

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

$$L'_{T,p,\text{макс}} = \Phi_1 - \Phi_2. \tag{2.12}$$

Найдем, наконец, 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'. Обратимый переход из состояния 1 в состояние 0 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 термодинамического тождества $L'^0_{\text{макс}} = I_1 - I_0 - T'(S - S_0)$. Из этого следует, что величину $U + p'V - T'S = I - T'S$ можно рассматривать как термодинамический потенциал; ее называют *эксергией* и обозначают Э. Таким образом,

$$L'^0_{\text{макс}} = Э_1 - Э_2. \tag{2.13}$$

Работа смещения (отклонения) системы от состояния равновесия. Чтобы вывести систему из состояния устойчивого равновесия, необходимо совершить над системой (т. е. затратить извне) некоторую работу. Это позволяет связать полученные выше выражения для полезной внешней работы системы с условиями равновесия. Допустим, что отклонение системы от исходного состояния равновесия осуществляется обратимо. Тогда на основании (2.7) — (2.12), учитывая, что $L'_{\text{мин}} = -L'_{\text{макс}}$, имеем:

$$\left.\begin{aligned} L'_{S,V,\text{мин}} &= U - U_1; \\ L'_{U,V,\text{мин}} &= -T'(S - S_1); \\ L'_{S,p,\text{мин}} &= I - I_1; \\ L'_{T,V,\text{мин}} &= F - F_1; \\ L'_{T,p,\text{мин}} &= \Phi - \Phi_1. \end{aligned}\right\} \tag{2.14}$$

Из этих соотношений видно, что минимуму $L'_{\text{мин}}$ в данных условиях отвечает минимум соответствующего термодинамического потенциала (либо максимум энтропии в процессе $U = \text{const}$, $V = \text{const}$).

В случае необратимого отклонения системы от состояния равновесия полезная внешняя работа меньше максимальной полезной внешней работы, производимой в тех же условиях между теми же начальным и конечным состояниями. Поэтому из уравнений (2.1), (2.2), (2.4) для отдельно рассматриваемого тела имеем:

$$\left.\begin{aligned} L'_S &\leqslant -(I - I_1); \\ L'_T &\leqslant -(F - F_1); \\ L'_T &\leqslant -(\Phi - \Phi_1), \end{aligned}\right\} \tag{2.15}$$

а из уравнений (2.7), (2.8), (2.10) для адиабатически изолированной системы:

$$\left.\begin{aligned} L'_{S,V} &\leqslant -(U - U_1); \\ L'_{U,V} &\leqslant T'(S - S_1); \\ L'_{S,p} &\leqslant -(I - I_1), \end{aligned}\right\} \tag{2.16}$$

и из уравнений (2.9) — (2.12) для тела, находящегося в окружающей среде с постоянными T', p':

$$\left.\begin{aligned} L'_{S,V} &\leqslant -(U - U_1); \\ L'_{S,p} &\leqslant -(I - I_1); \\ L'_{T,V} &\leqslant -(F - F_1); \\ L'_{T,p} &\leqslant -(\Phi - \Phi_1). \end{aligned}\right\} \tag{2.17}$$

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. $L'_0 = 0$, то $L'_{S,V} = 0$ и $L'_{U,V} = 0$, и, следовательно, изолированная система (при $L'_0 = 0$ адиабатически изолированная система является изолированной) никакой полезной внешней работы не производит. Поэтому для изолированной системы

$$0 \leqslant -(U - U_1)_{S,V}; \quad 0 \leqslant (S - S_1)_{U,V}. \tag{2.18}$$

Тело, находящееся в окружающей среде с постоянными T', p', при $L'_0 = 0$ полезной внешней работы не производит, так что:

$$\left.\begin{aligned} 0 &\leqslant -(U - U_1)_{S,V}; \\ 0 &\leqslant -(I - I_1)_{S,p}; \\ 0 &\leqslant -(F - F_1)_{T,V}; \\ 0 &\leqslant -(\Phi - \Phi_1)_{T,p}. \end{aligned}\right\} \tag{2.19}$$

Для того чтобы можно было воспользоваться этими неравенствами, достаточно знать U, I, F, Φ, S в начальном и конечном состояниях при соответствующих постоянных значениях параметров состояния. Неравенства (2.18) и (2.19) определяют направление, в котором изменяются термодинамические потенциалы системы, не производящей полезной внешней работы над внешним объектом работы. Из этих неравенств вытекают следующие утверждения:

1. В изолированной системе с постоянными объемом и внутренней энергией энтропия не может убывать, т. е. $(S - S_{\text{нач}})_{U, V} \geqslant 0$. Это неравенство выражает второе начало термодинамики для изолированной системы.

2. В изолированной системе с постоянными объемом и энтропией внутренняя энергия не может возрастать, т. е. $(U - U_{\text{нач}})_{S, V} \leqslant 0$.

Заметим, что требованиям $V = \text{const}$, $S = \text{const}$ в случае однородной системы отвечают только неравновесные процессы: равновесные процессы невозможны, поскольку состояние равновесия однородной системы вполне определяется заданием двух независимых параметров, и поэтому условия $V = \text{const}$, $S = \text{const}$ 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. (Сказанное относится не только к процессу с постоянными V и S, но и к любому другому процессу, при котором два параметра имеют постоянные значения.)

3. В системе с постоянными давлениями и энтропией энтальпия не может возрастать, т. е. $(I - I_{\text{нач}})_{S, p} \leqslant 0$.

4. В системе с постоянными объемом и температурой энергия Гельмгольца не может возрастать, т. е. $(F - F_{\text{нач}})_{T, V} \leqslant 0$.

5. В системе с постоянными давлением и температурой энергия Гиббса (изобарный потенциал) не может возрастать, т. е. $(\Phi - \Phi_{\text{нач}})_{T, p} \leqslant 0$.

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 имеют одно и то же значение в начале и конце процесса.

Утверждение «1» означает, что изолированная система с неизменными V и U в состоянии равновесия имеет максимальное значение энтропии.

Утверждения «2 — 5» приводят к выводу, что термодинамическая система в зависимости от условий, в которых она находится, имеет в состоянии равновесия минимальное значение соответствующего термодинамического потенциала.

Следовательно, состояние устойчивого равновесия термодинамической системы в зависимости от ограничений, накладываемых на возможные в данной системе процессы (к числу этих ограничений помимо постоянства двух из термодинамических параметров относится также требование равенства нулю полезной внешней работы, т. е. $L_0' = 0$), характеризуется одним из следующих условий:

$$\left.\begin{aligned} S_{U,V} &= \max; \\ U_{S,V} &= \min; \\ I_{S,p} &= \min; \\ F_{T,V} &= \min; \\ \Phi_{T,p} &= \min. \end{aligned}\right\} \qquad (2.20)$$

Равновесие термодинамических систем оказывается, таким образом, связанным с экстремальными свойствами термодинамических потенциалов либо энтропии при определенных типах граничных условий, налагаемых на систему. Разнообразие граничных условий на самом деле является значительно более широким, чем то, которое рассмотрено выше, поэтому указанные условия равновесия не исчерпывают всех возможных случаев.

Устойчивое равновесие термодинамической системы характеризуется тем, что после устранения 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, в системе происходят различные неравновесные, а следовательно, и необратимые процессы, заключающиеся в затухании механических движений, выравнивании плотностей и температур и т. д. Другими словами, процесс установления равновесия характеризуется ненулевым значением необратимых, т. е. диссипатив-

ных, потоков, убывающим по мере приближения к состоянию равновесия; в состоянии равновесия все необратимые потоки I_j и обусловливающие их обобщенные силы $A_j^{\text{д}}$ обращаются в нуль. А так как обобщенные силы и потоки определяются градиентами давления, температуры, химического потенциала, скоростей, то в состоянии равновесия все эти градиенты должны отсутствовать.

Устойчивость состояния равновесия в энергетическом отношении есть не что иное, как требование максимума той полезной внешней работы, которая должна быть затрачена на смещение системы из состояния равновесия обратимым образом.

§ 2.2. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ УСЛОВИЙ РАВНОВЕСИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ

Общие условия равновесия. Допустим, что рассматриваемая система находится в контакте с окружающей средой, которая характеризуется температурой T', давлением p', химическим потенциалом k-го компонента φ_k', и пусть на систему со стороны окружающей среды действуют обобщенные силы A_j'; при таком подходе окружающую среду можно считать неким термостатом, состояние которого изменяется всегда обратимым образом.

Количество теплоты $dQ = -dQ'$, полученной системой от окружающей среды, может быть определено на основании первого начала термодинамики. Применим его к окружающей среде, в результате получим

$$dQ' = dU' + p'\,dV' + \sum_{j=2} A_j'\,da_j' - \sum_k \varphi_k'\,dG_k,$$

где dU', dV', da_j', dG_k' удовлетворяют следующим соотношениям:

$$dU' = -dU; \quad dV' = -dV; \quad da_j' = -da_j; \quad dG_k' = -dG_k.$$

Первые два и четвертое соотношения выражают сохранение внутренней энергии, объема и вещества. Кроме того, $dQ' = T'dS'$, причем между изменением энтропии системы и окружающей среды существует соотношение $dS + dS' = dS^*$, где $dS^* \geqslant 0$.

С помощью приведенных соотношений выражение для dQ' можно преобразовать к виду

$$dU + p'\,dV + \sum_{j=2} A_j'\,da_j - \sum_k \varphi_k'\,dG_k - T'\,dS + T'\,dS^* = 0.$$

Так как $dS^* \geqslant 0$, то

$$dU - T'\,dS + p'\,dV + \sum_{j=2} A_j'\,da_j - \sum_k \varphi_k'\,dG_k \leqslant 0. \qquad (2.21)$$

Это неравенство (называемое неравенством Гиббса) позволяет установить возможно ли то или иное изменение рассматриваемой системы. Допустим мысленно какое-либо из изменений состояний системы, не сопровождающееся совершением полезной внешней работы (такое воображаемое произвольное изменение состояния является виртуальным и обозначается в случае, когда оно бесконечно мало, знаком δ); если при этом неравенство (2.21) выполняется, то такое изменение возможно. Наоборот, если виртуальное изменение состояния системы приводит к нарушению неравенства (2.21), то такое изменение невозможно. Если любое из виртуальных изменений состояний системы приводит к нарушению неравенства (2.21), 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 (2.21) не удовлетворяется, т. е. если

$$\delta U - T'\,\delta S + p'\,V + \sum_{j=2} A_j'\,a_j - \sum_k \varphi_k'\,G_k > 0. \qquad (2.22)$$

Из этого неравенства видно, что при всяком малом отклонении системы от состояния равновесия изменение величины $U_{\text{—}} T'S + p'V + \sum_{j=2} A'_j da_j - \sum_k \varphi'_k dG_k$ должно быть положительно. Так как

$$\partial U/\partial S = T; \qquad \partial U/\partial V = -p; \qquad \partial U/\partial a_j = -A_j; \qquad \partial U/\partial G_k = \varphi_k,$$

то, разложив величину U вблизи состояния равновесия системы в ряд по степеням δS, δV, δa_j, δG, получим

$$\delta U = T\delta S - p\delta V - \sum_{j=2} A_j\, \delta a_j + \sum_k \varphi_k\, \delta G_k + (1/2)\, \delta^2 U.$$

Здесь значения T, p, A_j, φ_k относятся к состоянию равновесия.

При равновесии между системой и окружающей средой левая часть неравенства (2.22) обращается в нуль; тогда

$$(T - T')\, \delta S - (p - p')\, \delta V - \sum_{j=2} (A_j - A'_j)\, \delta a_j + \sum_k (\varphi_k - \varphi'_k)\, \delta G_k = 0.$$

Так как вариации δS, δV, δa_j, δG_k независимы, то левая часть может равняться нулю лишь в том случае, если множители перед этими вариациями равны нулю. Следовательно, в состоянии равновесия $T = T'$, $p = p'$, $A_j = A'_j$, $\varphi_k = \varphi'_k$.

Для закрытых систем ($\delta G_k = 0$), в которых $L'_0 = 0$ и вся работа связана только с изменением объема (т. е. все $\delta a_j = 0$, за исключением δV), из (2.22) вытекают условия равновесия (2.20):

$$\delta S_{U,V} \leqslant 0; \quad \delta U_{S,V} \geqslant 0;$$
$$\delta T_{S,p} \geqslant 0; \quad \delta F_{V,T} \geqslant 0; \quad \delta \Phi_{p,T} \geqslant 0.$$

Отсюда же следует критерий устойчивости термодинамического равновесия: равновесие системы устойчиво, если любое из возмущений (обусловленных как внешним энергетическим воздействием, так и внутренними факторами, например молекулярными флуктуациями, приводящими к отклонению макроскопических параметров системы от их средних значений) удовлетворяет неравенству (2.22).

Это означает, что условия равновесия закрытых систем, в которых вся работа связана с изменением объема, имеют следующий общий вид:

а) изолированные системы:

$$\left.\begin{aligned} \delta S_{U,V} = 0; \quad \delta^2 S_{U,V} > 0; \\ \delta U_{S,V} = 0; \quad \delta^2 U_{S,V} < 0; \end{aligned}\right\} \qquad (2.23)$$

б) системы, имеющие неизменные значения двух параметров состояния:

$$\left.\begin{aligned} \delta I_{S,p} = 0; \quad \delta^2 I_{S,p} < 0; \\ \delta F_{V,T} = 0; \quad \delta^2 F_{V,T} < 0; \\ \delta \Phi_{p,T} = 0; \quad \delta^2 \Phi_{p,T} < 0. \end{aligned}\right\} \qquad (2.24)$$

Может случиться, что система, находящаяся в состоянии равновесия, устойчива по отношению к малым возмущениям (определяемым значением второго дифференциала соответствующего термодинамического потенциала), но неустойчива по отношению к возмущениям конечного значения. Такое состояние равновесия называют *метастабильным*; метастабильное состояние равновесия характеризуется условиями $\delta Y = 0$; $\delta^2 Y \geqslant 0$, причем второе условие выполняется только в ограниченной области изменения параметров состояния x_j, т. е. при $\delta x_j < \Delta x_j$, где Δx_j — некоторая определенная величина (здесь Y — термодинамический потенциал либо энтропия, x_j — параметр состояния).

Метастабильное состояние возникает в тех случаях, когда термодинамические потенциалы имеют несколько, например, три экстремума, т. е. два минимума и лежащий между ними максимум (рис. 2.1), причем один из минимумов значительно более глубокий, чем второй, а максимум сравнительно невысок. Метастабильному

состоянию отвечает относительный, т. е. не наименьший, минимум. Именно поэтому система испытывает тенденцию перейти из относительного минимума, если она там оказалась, в наименьший минимум. При этом точка максимума будет соответствовать неустойчивому состоянию системы: если система, находясь в метастабильном состоянии, достигнет этого максимума, то затем она обязательно (как только представится возможность) перейдет («скатится») в наименьший минимум. Положение точки максимума термодинамического потенциала относительно точки метастабильного состояния определяет некоторое критическое изменение этого состояния, в результате которого система переходит из метастабильного во вполне устойчивое состояние. 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. 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.

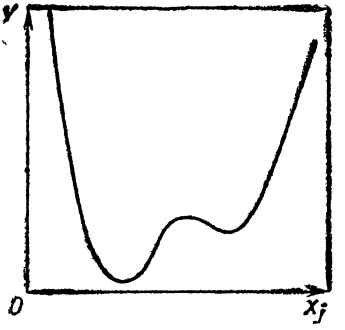


Рис. 2.1. Стабильные (слева) и метастабильные (справа) состояния

Соотношение (2.21) [или (2.22)] указывает также на преимущественное значение переменных U, V, S, G. Дело в том, что оба эти соотношения, равно как и термодинамическое тождество (1.30), из которого они вытекают, сохраняют свою форму и для конечных изменений входящих в него членов (т. е. δ просто заменяется Δ), тогда как вид термодинамического тождества в других переменных для бесконечных малых и конечных изменений различен. Например, выражение для $\delta\Phi$ отличается от $\Delta\Phi$, которое при конечных ΔS, ΔV, ΔT, Δp равно $\Delta\Phi = V\Delta p - S\Delta T + \Delta p\Delta V + \Delta T\Delta S$, членами $\Delta p\Delta V + \Delta T\Delta S$, сравнимыми по порядку величины с $V\Delta p$ или $S\Delta T$. Выражение для $\Delta\Phi$ получается следующим образом:

$$\Delta\Phi = [(U + \Delta U) + (p + \Delta p)\ (V + \Delta V) - (T + \Delta T)\ (S + \Delta S)] - (U + pV - TS).$$

Заменив $\Delta U + p\Delta V$ согласно термодинамическому тождеству на $T\Delta S$, приходим к приведенному значению $\Delta\Phi$.

Отмеченное преимущество параметров U, V, S, G, легко уясняющееся на примере двухпараметрической системы, оказывается весьма существенным в отношении правильного выбора независимых переменных при описании некоторых свойств вещества.

Условия устойчивости. Как следует из предыдущего, в состоянии устойчивого равновесия энтропия изолированной системы имеет максимум. У неизолированных систем в состоянии равновесия имеет минимум один из термодинамических потенциалов, соответствующий внешним (граничным) условиям, в которых находится рассматриваемая система.

Выше отмечалось преимущество переменных U, V, S, G (для однородной системы U, V, S); поэтому анализ устойчивости двухпараметрической системы целесообразно проводить в предположении, что за независимые переменные выбрана любая пара из величин U, V, S, G, например V и S. Этот анализ будет относиться не только к изолированной системе, но и к любой другой системе, поскольку, как показано выше, полагая, что данная система находится в окружении внешней среды, можно рассмотрение поведения неизолированной системы свести к задаче об изолирован-

ной системе. В состоянии равновесия изолированной системы $\delta U_{S,\,V}=0$; $\delta^2 U_{S,\,V}>0$. Так как

$$\delta^2 U=\frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\delta S^2+2\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\delta S\delta V+\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\delta V^2\right],$$

то $(\partial^2U/\partial S^2)\,\delta S^2+2\,(\partial^2U/\partial S\partial V)\,\delta S\delta V+(\partial^2U/\partial V^2)\,\delta V^2>0$.

Выражение для δ^2U представляет собой квадратическую форму от переменных δS и δV; она положительна, если

$$\left.\begin{aligned}&\partial^2U/\partial S^2>0;\quad \partial^2U/\partial V^2>0;\\&(\partial^2U/\partial S^2)\,(\partial^2U/\partial V^2)-[\partial^2U/(\partial S\partial V)]^2>0.\end{aligned}\right\}\qquad(2.25)$$

Но $(\partial U/\partial V)_S=-p$; $(\partial U/\partial S)_V=T$; поэтому из первых двух неравенств следует:

$$(\partial T/\partial S)_V>0;\qquad (\partial p/\partial V)_S<0,\qquad(2.26)$$

или, так как $(\partial T/\partial S)_V=T/C_V$, $C_V>0$.

Второе из неравенств (2.25) может быть переписано в виде $\partial\,(p,\,T)/\partial\,(V,\,S)<0$. По свойству якобиана $\partial\,(p,\,T)/\partial\,(V,\,S)=(\partial\,(p,\,T)/\partial\,(V,\,T))\,(\partial\,(V,\,T)/\partial\,(V,\,S))$, поэтому $(\partial p/\partial V)_T\,(\partial T/\partial S)_V<0$, или на основании (2.26)

$$(\partial p/\partial V)_T<0.\qquad(2.27)$$

Из соотношений (2.26), (2.27) следует, что теплоёмкость C_V (а соответственно и $C_p\geqslant C_V$), изотермическая сжимаемость $-(1/V)\,(\partial V/\partial p)_T$, адиабатическая сжимаемость $-(1/V)\,(\partial V/\partial p)_S$ всегда положительны.

Допустим теперь, что термодинамическая система не закрытая, т. е. в левой части неравенства (2.22) член $\sum\limits_k \varphi_k' dG_k\neq 0$. Значения p', T', A_j', φ_k' в этом неравенстве соответствуют, как было показано выше, состоянию равновесия между системой и окружающей средой.

Величину δU вблизи состояния равновесия представим в виде ряда по степеням δS, δV, δa_j, δG_k:

$$\delta U=T'\,\delta S+p'\,\delta V-\sum_{j=2}A_j'\,\delta a_j-\sum_k\varphi_k'\,\delta G_k+(1/2)\,\delta^2U.$$

Подставив это значение δU в неравенство (2.22), получим $\delta^2U>0$.

Предположим для простоты, что $a_2=a_3=\ldots=a_n=0$, $G_3=G_4=\ldots G_k=0$ и система однородна; тогда на основании закона сохранения массы $G_1+G_2=G=\text{const}$, $G_1=g_1G$, $G_2=g_2G$, ..., где g_1 и $g_2=1-g$ — концентрации первого и второго веществ соответственно, и, учитывая, что $\varphi_k=(\partial U/\partial G_k)_{V,\,S}=(1/G)\,(\partial U/\partial g_k)_{V,\,S}$, имеем

$$\delta^2U=\frac{1}{2}\left\{\left[\frac{\partial^2U}{\partial S^2}\delta S^2+2\frac{\partial^2U}{\partial S\partial V}\delta S\delta V+\frac{\partial^2U}{\partial V^2}\delta V^2\right]+\frac{1}{G}\left[\frac{\partial^2U}{\partial g_1}\delta g_1^2+\right.\right.$$
$$\left.\left.+2\frac{\partial^2U}{\partial g_1\,\partial g_2}\delta g_1\delta g_2+\frac{\partial^2U}{\partial g_2^2}\delta g_2^2\right]\right\}.$$

Величина δ^2U представляет собой квадратическую форму от δS, δV, δg_1, δg_2, которая, как будет ясно из дальнейшего, включает в себя две квадратические формы от δS, δV и δg_1, δg_2.

Матрица коэффициентов квадратической формы для δ^2U:

$$\begin{vmatrix}\dfrac{\partial^2U}{\partial S^2} & \dfrac{\partial^2U}{\partial S\partial V} & & \\ \dfrac{\partial^2U}{\partial V\partial S} & \dfrac{\partial^2U}{\partial V^2} & & \\ & & \dfrac{1}{G}\dfrac{\partial^2U}{\partial g_1^2} & \dfrac{1}{G}\dfrac{\partial^2U}{\partial g_1\partial g_2}\\ & & \dfrac{1}{G}\dfrac{\partial^2U}{\partial g_2\partial g_1} & \dfrac{1}{G}\dfrac{\partial^2U}{\partial g_2^2}\end{vmatrix}$$

Квадратическая форма положительна, если диагональные члены матрицы коэффициентов формы и все миноры второго порядка положительны. Первое условие приводит к неравенствам:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,G}\geqslant 0;\quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}=-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,G}\geqslant 0;\quad \frac{1}{G}\frac{\partial^2 U}{\partial g_k^2}=\frac{\partial \varphi_k}{\partial g_k}\geqslant 0.$$

Второе условие приводит к неравенству

$$(\partial^2 U/\partial S^2)(\partial^2 U/\partial V^2)-[\partial^2 U/(\partial S\partial V)]^2\geqslant 0,$$

которое было уже получено ранее, и к неравенству

$$(\partial\varphi_1/\partial g_1)\quad(\partial\varphi_2/\partial g_2)-(\partial\varphi_1/\partial g_2)\quad(\partial\varphi_2/\partial g_1)\geqslant 0. \tag{2.28}$$

Неравенства (2.25) [или (2.26) и (2.27)] и (2.28) имеют простой физический смысл. Пусть в однородной системе, которая вначале находилась в равновесном состоянии, возникло возмущение. Из неравенства (2.26) следует, что система стремится восстановить первоначальную, одинаковую во всех ее частях, температуру. Это вытекает из следующих соображений, вполне аналогичных тем, которые использованы в § 1.7. Если возмущение состояло в отрицательном изменении энтропии за счет передачи некоторого количества тепла внешнему источнику, то температура системы согласно (2.26) понизится, что приведет к увеличению разности температур между источником тепла и системой и к притоку тепла от внешнего источника к системе, в результате чего температура системы начнет повышаться. Неравенство (2.27) указывает на стремление системы возвратиться к первоначальному значению давления; неравенство (2.28) означает, что система стремится восстановить первоначальное, одинаковое во всех точках, распределение обоих веществ.

Другими словами, первое неравенство (2.26) — условие теплового равновесия; неравенство (2.27) — условие механического равновесия; неравенство (2.28) — условие концентрационного равновесия в системе.

§ 2.3. РАВНОВЕСИЕ ФАЗ

Условия равновесия фаз. Равновесное сосуществование нескольких соприкасающихся между собой различных фаз вещества называют *фазовым равновесием*.

Каждая из фаз представляет собой одно из агрегатных (т. е. газообразное, жидкое, кристаллическое, плазменное) состояний вещества; в случае кристаллического состояния фазой является любая из аллотропных или полиморфных разновидностей последнего. Фаза — однородная система с одинаковыми физическими свойствами во всех ее частях; характерная особенность фазы — 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 называют *фазовым переходом* или *фазовым превращением*.

Переход вещества из конденсированной (т. е. кристаллической или жидкой) фазы в газообразную называют *испарением* или *парообразованием* (а для кристалла, кроме того, *возгонкой* или *сублимацией*); обратный переход называют *конденсацией*. Переход из кристаллической фазы в жидкую называют *плавлением*, а обратный переход из жидкой фазы в кристаллическую — *кристаллизацией*.

Фазовые переходы сопровождаются поглощением или выделением теплоты, называемой *теплотой фазового перехода*; удельное значение теплоты фазового перехода обозначается в дальнейшем r.

Чтобы найти условия фазового равновесия, рассмотрим сначала равновесное осуществование двух фаз одного и того же вещества. Эти фазы в совокупности могут рассматриваться как изолированная система, состояние равновесия которой определяется условиями (2.23) или (2.24). Допустим для определенности, что общий объем

системы, равный сумме объемов обоих фаз $V^{(1)}+V^{(2)}$, и общая энтропия системы, равная $S^{(1)}+S^{(2)}$, неизменны; тогда согласно (2.23) внутренняя энергия в состоянии равновесия имеет минимальное значение, т. е. $\delta\,(U^{(1)}+U^{(2)})_{V,\,S}=0$, или

$$-p^{(1)}\,\delta V^{(1)}-p^{(2)}\,\delta V^{(2)}+T^{(1)}\,\delta S^{(1)}+T^{(2)}\,\delta S^{(2)}+\varphi^{(1)}\,\delta G^{(1)}+\varphi^{(2)}\,\delta G^{(2)}=0.$$

Но согласно условиям $V^{(1)}+V^{(2)}=\text{const}$, $S^{(1)}+S^{(2)}=\text{const}$, $G^{(1)}+G^{(2)}=\text{const}$ вариации $\delta V^{(1)}$, $\delta S^{(2)}$, $\delta G^{(2)}$ равны соответственно $-\delta V^{(1)}$, $-\delta S^{(1)}$, $-\delta G^{(1)}$, и, следовательно,

$$-(p^{(1)}-p^{(2)})\,\delta V^{(1)}+(T^{(1)}-T^{(2)})\,\delta S^{(1)}+(\varphi^{(1)}-\varphi^{(2)})\,\delta G^{(1)}=0.$$

Вариации $\delta V^{(1)}$, $\delta S^{(1)}$, $\delta G^{(1)}$ независимы; поэтому равенство будет выполняться лишь в том случае, если множители перед вариациями — нули, т. е. $p^{(1)}-p^{(2)}=0$; $T^{(1)}-T^{(2)}=0$; $\varphi^{(1)}-\varphi^{(2)}=0$. Следовательно, условием равновесия двухфазной системы является равенство давлений и температур обеих фаз и их химических потенциалов:

$$p^{(1)}=p^{(2)};\qquad T^{(1)}=T^{(2)};\qquad \varphi^{(1)}=\varphi^{(2)}. \tag{2.29}$$

В условия (2.29) не входит масса фаз, т. е. от изменения количества вещества в каждой из фаз равновесие не нарушается.

Уместно отметить, что фактически условия (2.29) были сформулированы еще в § 2.2 при рассмотрении равновесия системы с термостатом, поскольку этот случай равновесия наиболее общий. Условия равенства давлений, температур, химических потенциалов сохраняют свою силу и для равновесия более чем двух фаз.

Условия фазового равновесия могли бы быть получены не только из условий равновесия изолированной системы, но и из условий равновесия других типов систем (условия равновесия не могут зависеть от того, каким путем, т. е. в каких условиях, система достигла состояния равновесия).

Подчеркнем, что равенство химических потенциалов равновесно сосуществующих фаз в условиях $T=\text{const}$ — прямое следствие второго начала термодинамики. Действительно, представим себе обратимый круговой процесс, состоящий из изотермического перехода некоторого количества первой фазы во вторую и последующего перехода такого же количества второй фазы в первую. При первом переходе будет произведена полезная внешняя работа $\varphi^{(1)}G$, при втором — $\varphi^{(2)}G$; общая полезная работа всего кругового процесса равна $(\varphi^{(1)}-\varphi^{(2)})\,G$. Но при изотермическом круговом процессе полезная внешняя работа согласно второму началу термодинамики равняется нулю, следовательно, $\varphi^{(1)}-\varphi^{(2)}=0$. Ясно также, что изотермический процесс фазового превращения должен быть и изобарическим: полезная внешняя работа есть $\oint V\,dp$, а так как она равна нулю, то $dp=0$, т. е. $p=\text{const}$.

Для того чтобы система из двух равновесно сосуществующих фаз была устойчива, должны удовлетворяться условия (2.25)—(2.27) для каждой из фаз.

Решив уравнения (2.29) относительно p, найдем зависимость давления при фазовом равновесии от температуры:

$$p=p_S\ (T). \tag{2.30}$$

Давление при фазовом равновесии — функция температуры. Из этого 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 — функции только температуры T. Вид этих функций может быть найден из уравнения состояния каждой из фаз путем подстановки в них значения p из уравнения (2.30).

Устойчивость фазы. Равенство химических потенциалов выражает одинаковую устойчивость равновесно сосуществующих фаз. Поэтому третье из условий (2.29 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 p любой фазы может быть как больше, так и меньше p_S), и изобразим графически зависимости химического потенциала каждой из фаз от давления при $T = \text{const}$ (рис. 2.2). Равенство химических потенциалов $\varphi^{(1)}$ и $\varphi^{(2)}$ сосуществующих фаз означает, что при данной температуре T кривые $\varphi^{(1)}$ (p, $T = \text{const}$) и $\varphi^{(2)}$ (p, $T = \text{const}$) пересекаются в точке, абсцисса которой равна значению давления при равновесии фаз, т. е. равна p_S. Обе кривые $\varphi^{(1)}$ (p, $T = \text{const}$) и $\varphi^{(2)}$ (p, $T = \text{const}$) имеют положительный угловой коэффициент, так как согласно выражению (1.41) $(\partial\varphi/\partial p)_T = v$. С изменением температуры точка пересечения кривых $\varphi^{(1)}$ и $\varphi^{(2)}$ соответственно перемещается.

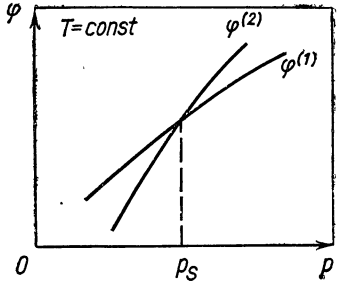


Рис. 2.2. Зависимость химического потенциала от давления при $T = \text{const}$

Из рис. 2.2 видно, что при давлении $p > p_S$ первая фаза имеет меньший химический потенциал по сравнению со второй, а при $p < p_S$, наоборот, первая фаза обладает большим химическим потенциалом. Фаза, имеющая при данных условиях более высокий химический потенциал, стремится перейти в фазу с меньшим химическим потенциалом. В самом деле, в случае постоянных значений температуры и давления обеих фаз, но не одинаковых значений химических потенциалов энергия Гиббса системы, состоящей из двух фаз, при стремлении к равновесию убывает, т. е. $\varphi^{(1)}\, dG^{(1)} + \varphi^{(2)}\, dG^{(2)} < 0$.

Так как общее количество вещества $G^{(1)} + G^{(2)} = G$ не меняется, то $dG^{(2)} = -dG^{(1)}$, и, следовательно,

$$(\varphi^{(1)} - \varphi^{(2)})\, dG^{(1)} < 0.$$

Из этого неравенства следует, что при $\varphi^{(1)} > \varphi^{(2)}$ $dG^{(1)} < 0$, а при $\varphi^{(1)} < \varphi^{(2)}$ $dG^{(1)} < 0$, т. е. вещество всегда стремится переходить из фазы с бо́льшим химическим потенциалом в фазу с меньшим химическим потенциалом. Другими словами, фаза, имеющая при данных условиях (т. е. при заданных p и T) наименьшее значение химического потенциала, наиболее устойчива.

В области $p > p_S$ наименьшим химическим потенциалом обладает первая фаза, а в области $p < p_S$ — вторая. Следовательно, при $p > p_S$ более устойчива первая фаза, так что в этой области вещество преимущественно находится в виде первой фазы (или во всяком случае стремится перейти в нее). При $p < p_S$ более устойчива вторая фаза, и вещество находится в виде второй фазы. При $p = p_S$ химические потенциалы обеих фаз одинаковы, т. е. ни одна из фаз не имеет преимущества перед другой в отношении устойчивости, и поэтому вещество существует в виде смеси двух фаз, находящихся в равновесии.

Каждая из равновесно сосуществующих фаз, так же как и смесь этих фаз, устойчива. Это следует, помимо сказанного выше относительно величин $\varphi^{(1)}$ и $\varphi^{(2)}$, еще и из условий $C_V^{(1)} > 0$, $C_V^{(2)} > 0$, $C_V > 0$. Что же касается условия механической устойчивости (2.27), то согласно (2.30) $(\partial p/\partial V)_T = 0$, т. е. каждая из фаз находится на границе механической устойчивости, следствием чего и является, собственно, распад однородного вещества на две фазы по достижении при данной температуре давления p_S.

На рис. 2.3 изображена зависимость химического потенциала каждой из фаз от температуры при постоянном давлении. В отличие от кривой φ (p, $T = \text{const}$) кривая φ (T, $p = \text{const}$) монотонно убывает, так как производная $(\partial\varphi/\partial T)_p = -s$ и, следовательно, отрицательна (поскольку всегда $s > 0$).

Фазу, имеющую при температурах, больших температуры равновесия, при данном давлении (эта температура равна абсциссе точки пересечения кривых $\varphi^{(1)}$ (T, $p = \text{const}$) и $\varphi^{(2)}$ (T, $p = \text{const}$)) меньший химический потенциал и, следова-

тельно, являющуюся при высоких температурах более устойчивой, называют *высокотемпературной фазой*. Наоборот, фазу, более устойчивую при температурах, меньших температуры фазового равновесия, называют *низкотемпературной*.

Энергия Гиббса двухфазной системы, состоящей из двух равновесно сосуществующих фаз, равняется (с учетом условия $\varphi^{(1)} = \varphi^{(2)}$)

$$\Phi = G^{(1)}\varphi^{(1)} + G^{(2)}\varphi^{(2)} = (G^{(1)} + G^{(2)})\varphi^{(1)}.$$

Из этого следует, что термодинамический потенциал Φ в двухфазной области не зависит от соотношения масс фаз и, в частности, сохраняет неизменное значение в течение равновесного фазового перехода.

Превращения энергии при фазовых переходах. При обратимых процессах с постоянными p и T, к числу которых относится равновесный фазовый переход, полезная внешняя работа L' согласно (2.3) равна убыли энергии Гиббса $\Phi_1 - \Phi_2$. Но при равновесном фазовом переходе энергия Гиббса системы сохраняет неизменное значение, поэтому и $L' = 0$; это видно также из выражения для

$$L' = \int_1^2 V dp.$$

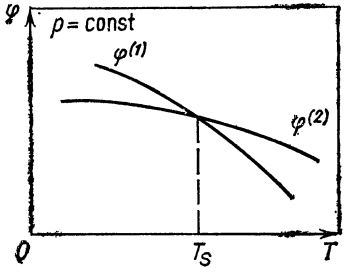


Рис. 2.3. Зависимость химического потенциала от температуры при p=const

Таким образом, равновесным переводом некоторого количества вещества из одной фазы в другую невозможно — и это отмечалось ранее — получить полезную внешнюю работу. Это и означает, в частности, что в состоянии фазового равновесия обе фазы вещества одинаково устойчивы.

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 $s = -(\partial\varphi/\partial T)_p$, то при равновесном фазовом переходе, являющемся изотермически-изобарическим процессом,

$$r = T[(\partial\varphi^{(1)}/\partial T)_p - (\partial\varphi^{(2)}/\partial T)_p].$$

Как видно из рис. 2.3, высокотемпературная фаза, т. е. фаза, имеющая при температурах, больших температуры фазового равновесия при данном давлении, меньшее значение химического потенциала и, следовательно, более устойчивая при высоких температурах, характеризуется большим наклоном кривой φ (T, p = = const) (на рис. 2.3 высокотемпературной фазой является фаза *1*, а низкотемпературной — фаза *2*). Соответственно этому при равновесном фазовом переходе от низкотемпературной фазы к высокотемпературной разность $(\partial\varphi^{(2)}/\partial T)_p - (\partial\varphi^{(1)}/\partial T)_p$, а следовательно, и количество теплоты r положительны, т. е. переход низкотемпературной фазы в высокотемпературную будет сопровождаться поглощением теплоты извне. Это также прямое следствие принципа Ле Шателье—Брауна: поскольку процесс состоит в переходе в высокотемпературную фазу, должно происходить поглощение тепла, чтобы воспрепятствовать повышению температуры. Наоборот, при фазовом переходе от высокотемпературной фазы к низкотемпературной теплота будет выделяться.

С молекулярной точки зрения положительный знак теплоты плавления и парообразования очевиден: кристаллическая фаза, будучи самой упорядоченной, должна иметь меньшую энтропию по сравнению с жидкостью и газом; в свою очередь, жидкая фаза, особенно вблизи кривой плавления, сохраняя некоторые элементы ближнего порядка, будет иметь меньшую энтропию, чем полностью «неупорядоченная» газовая фаза.

Чтобы найти уравнение для r, примем во внимание, что при фазовом равновесии давление p и объемы каждой из фаз $v^{(1)}$, $v^{(2)}$, а также энтальпии их $i^{(1)}$, $i^{(2)}$ и энтропии $s^{(1)}$, $s^{(2)}$ — функции температуры T. Поэтому и теплота фазового пере-

хода r — функция T. Продифференцируем равенство $r = T\,(s^{(2)} - s^{(1)})$ по T; в результате получим

$$\frac{dr}{dT} = (s^{(2)} - s^{(1)}) + T\left(\frac{ds^{(2)}}{dT} - \frac{ds^{(1)}}{dT}\right) = \frac{r}{T} + T\left\{\left[\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \frac{dv^{(1)}}{dT}\right]_1 - \right.$$
$$\left. - \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \frac{ds^{(2)}}{dT}\right]_2\right\}.$$

Но $T\,(\partial s/\partial T)_V$ есть теплоемкость c_V, а производная $(\partial s/\partial v)_T$, как это видно из уравнения (1.48), равна $(\partial p/\partial T)_V$. Вследствие этого

$$\frac{dr}{dT} = \frac{r}{T} + c_{V,2} - c_{V,1} + T\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,2} \frac{dv^{(2)}}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,1} \frac{dv^{(1)}}{dT}\right]. \qquad (2.31)$$

Выразив теплоемкость c_V через c_p согласно уравнению (1.57), получим также

$$\frac{dr}{dT} = \frac{r}{T} + c_{p,2} - c_{p,1} - T\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,2} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,1}\right] \frac{dp}{dT}.$$

Индексы 1 и 2 у теплоемкости и частных производных означают, что эти величины относятся к однородному состоянию вещества на границах двухфазной области.

Фазовая диаграмма. Если в координатах p—T построить кривую $p = p_S\,(T)$, то точки этой кривой будут представлять собой те состояния, в которых имеет место равновесие фаз (рис. 2.4). Поэтому кривая $p_S\,(T)$ получила наименование *кривой равновесия фаз*, а сама диаграмма — *фазовой диаграммы*. Фазовая диаграмма может быть построена также в координатах p — V, T — s и т. д., а также в термодинамическом пространстве p, T, V.

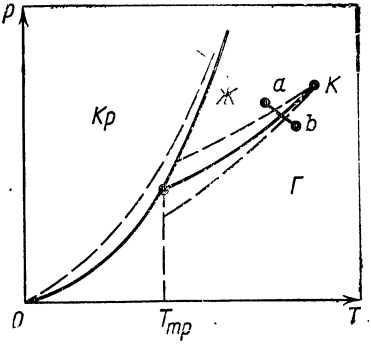


Рис. 2.4. Фазовая диаграмма в координатах p—T

Точки, лежащие на p—T-диаграмме по обе стороны от кривой равновесия фаз $p\,(T)$, соответствуют однородным состояниям, т. е. отдельным фазам, верхние (т. е. лежащие над кривой или слева от нее) — низкотемпературной фазе, а нижние (или лежащие справа от кривой равновесия фаз) — высокотемпературной. Например, в случае равновесия жидкой и газообразной фаз над кривой фазового равновесия находится область жидкого состояния, а под этой кривой — область газообразного состояния; кривая фазового равновесия представляет собой в данном случае кривую давления насыщенного пара жидкости. При изменении состояния тела вдоль линии ab (см. рис. 2.4), пересекающей кривую равновесия фаз, в точке пересечения происходит распад вещества на две фазы или расслоение фаз с последующим превращением одной фазы в другую. Следует отметить, что при достаточно осторожном изменении состояния жидкости или газа расслоения фаз при переходе через кривую фазового равновесия может иногда не наступать, так что тело будет оставаться однородным (т. е. в виде первоначальной фазы) и в той области вблизи кривой фазового равновесия, где оно должно было бы распасться на две фазы.

Такие состояния, в которых вещество остается в однофазном состоянии вместо того, чтобы распадаться на две фазы, являются метастабильными. Существование метастабильных состояний вещества связано с тем, что по обе стороны кривой фазового равновесия каждая из фаз сама по себе устойчива, поскольку условия устойчивости однородного тела $c_V > 0$ и $(\partial p/\partial v)_T < 0$ здесь выполняются. Так, жидкое состояние, будучи вполне устойчивым выше кривой фазового равновесия, в некоторой степени устойчиво и несколько ниже этой кривой. Аналогично газообразное состояние, вполне устойчивое ниже кривой фазового равновесия, обладает некоторой устойчивостью и несколько выше этой кривой. Поэтому жидкое состояние

вещества может встречаться ниже кривой фазового равновесия, а газообразное состояние — выше этой кривой. Однако химический потенциал $\varphi^{(1)}$ жидкого состояния в области ниже кривой фазового равновесия (см. рис. 2.3) больше химического потенциала газообразного состояния, а выше кривой фазового равновесия, наоборот, химический потенциал жидкого состояния меньше химического потенциала газообразного состояния. Поэтому жидкое состояние вещества ниже кривой фазового равновесия (это состояние называется *перегретой жидкостью*) менее устойчиво по сравнению с газообразным состоянием и рано или поздно перейдет в последнее. Точно так же газообразное состояние выше кривой фазового равновесия, называемое *пересыщенным паром* (а иногда *переохлажденным паром*), менее устойчиво по сравнению с жидким состоянием. Область метастабильных состояний сравнительно невелика; на рис. 2.4 она ограничена пунктирной линией.

Метастабильные состояния встречаются и при фазовом переходе от жидкой или газообразной фазы к кристаллической, т. е. могут быть у всех трех фаз. При фазовом переходе от кристаллической фазы к жидкой, т. е. при плавлении кристаллов, метастабильных состояний в обычных условиях не возникает.

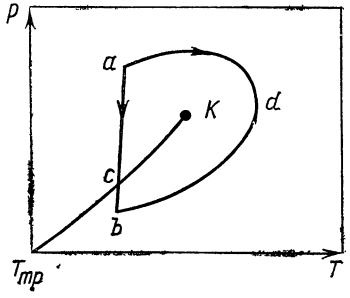


Рис. 2.5. Непрерывность жидкого и газообразного состояний

Метастабильные состояния возникают тогда, когда новая фаза образуется в мелкодисперсном виде (в форме мелких капель жидкости, малых пузырьков пара, мелких кристаллов). В этом случае существенную роль начинает играть поверхностное натяжение, благодаря чему (как это будет подробно разъяснено далее) рост малого зародыша новой фазы оказывается термодинамически невыгодным; в результате фазовый переход «задерживается» и исходная фаза наблюдается за точкой фазового превращения, т. е. в метастабильном виде.

Метастабильные состояния вещества вследствие относительно меньшей устойчивости не могут существовать длительное время; достаточно привести находящееся в этом состоянии вещество в соприкосновение с другой фазой, чтобы немедленно произошло распадение вещества на две фазы.

Кривая фазового равновесия жидкой и газообразной фаз проходит всегда под острым углом к оси температур (см. рис. 2.4), 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, больших, чем в точке K, фазовый переход жидкости в газ (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.

Существование конечной (критической) точки у кривой фазового равновесия жидкой и газообразной фаз показывает, что между жидким и газообразным состояниями вещества при высоких температурах (больших T) нет принципиального различия.

Вблизи критической точки от жидкости к газу (например, из точки a к точке b) и обратно кроме перехода по пути acb (рис. 2.5), 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 состояния при температурах, больших критической, не представляется возможным.

Областью жидкого состояния называют область над кривой фазового равновесия между осью ординат и критической изобарой; 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 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 кристаллического состояния в жидкое или газообразное (при высоких температурах, например больших критической) невозможен, поэтому кривая фазового равновесия между кристаллической и жидкой или газообразной 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.

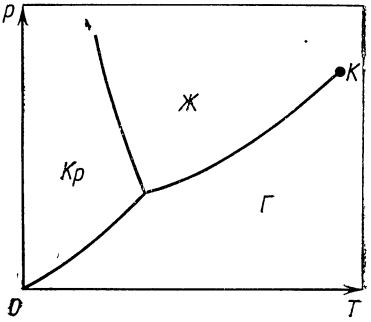


Рис. 2.6. Фазовая диаграмма в координатах p—T (случай $dp/dT<0$)

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.

Промежуточное (между твердыми и газообразными) положение жидкого состояния проявляется, во-первых, в степени упорядоченности частиц жидкости (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 вблизи друг друга. Тепловое движение в кристаллах представляет собой колебания составляющих кристалл частиц вблизи узлов кристаллической решетки (с возможными диффузионными скачками частиц из узлов), в газах — трансляционное движение в промежутках между столкновениями, а в жидкостях — колебания частиц вблизи временных положений равновесия наряду с трансляционным движением.

Промежуточное положение жидкого состояния проявляется и в квазикристаллической структуре жидкости при температурах, близких к температуре плавления. Например, в воде обнаруживается тетраэдрическая координация молекул, образующаяся в результате «размывания» колеблющимися молекулами кристаллической структуры, присущей льду; при этом «оторвавшиеся» молекулы могут заполнять пустоты квазикристаллической структуры.

Кривая фазового равновесия p (T) кристаллической и жидкой фаз, т. е. линия плавления, может образовывать с положительным направлением оси температур *как острый (см. рис. 2.4), так и тупой (рис. 2.6) угол; при больших давлениях* кривая плавления проходит через экстремум.

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 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*. Значения давления и температуры в тройной точке могут быть аналитически определены из условий равновесия трех фаз, которые аналогичны условиям (2.29) равновесия двух фаз:

$$p^{к} = p^{ж} = p^{г}; \quad T^{к} = T^{ж} = T^{г}; \quad \varphi^{к} = \varphi^{ж} = \varphi^{г}.$$

Третье из этих условий (с учетом равенства давлений и температур всех трех сосуществующих фаз) дает два уравнения с двумя неизвестными:

$$\varphi^{к}(p, T) = \varphi^{ж}(p, T) = \varphi^{г}(p, T),$$

решив которые, получим искомые значения давления и температуры в тройной точке.

Многие вещества имеют несколько кристаллических фаз, или полиморфных модификаций. Это связано с тем, что каждая кристаллическая фаза характеризуется определенной степенью симметрии, например, определенным видом кристаллической структуры (решетки), и, следовательно, изменение степени симметрии означает

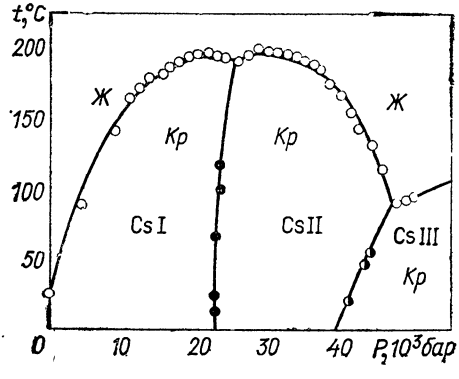


Рис. 2.7. Фазовая диаграмма цезия

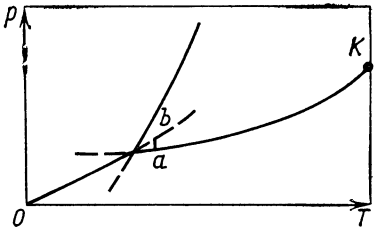


Рис. 2.8. Взаимное расположение линий фазового рановесия

появление новой кристаллической фазы. При наличии нескольких полиморфных модификаций помимо тройной точки равновесия трех различных фаз (называемой основной тройной точкой) — кристаллической, жидкой, газообразной — существуют такие тройные точки, в которых в равновесии находятся две кристаллические фазы и жидкая или газообразная фаза либо три кристаллические фазы (рис. 2.7).

Равновесное существование более 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 несовместимых и не приводящих поэтому к определенным значениям p и T.

Рис. 2.8 дает 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 химического потенциала φ в ряд по степеням $T - T_{тр}$ и $p - p_{тр}$ вдоль кривой фазового равновесия в окрестностях тройной точки:

$$\varphi = \varphi_{тр} + (\partial\varphi/\partial T_{тр})_p (T - T_{тр}) + (\partial\varphi/\partial p_{тр})_T (p - p_{тр}),$$

причем для всех фаз $\left(\frac{\partial\varphi}{\partial T_{тр}}\right)_p$ и $\frac{\partial\varphi}{\partial p_{тр}}$ имеют одинаковые значения, равные $-s_{тр}$ и $v_{тр}$.

Тогда для точек a и b, соответствующих одной и той же температуре и расположенных на кривой фазового равновесия жидкость — газ (точка a) и на продолже-

нии кривой фазового равновесия кристалл—газ (точка b), имеем:

$$\varphi_a^{\text{г}} = \varphi_{\text{тр}} + (\partial\varphi/\partial T_{\text{тр}})_p (T - T_{\text{тр}})^{\text{ж}-\text{г}} + (\partial\varphi/\partial p_{\text{тр}})_T (p - p_{\text{тр}})^{\text{ж}-\text{г}};$$

$$\varphi_b^{\text{г}} = \varphi_{\text{тр}} + (\partial\varphi/\partial T_{\text{тр}})_p (T - T_{\text{тр}})^{\text{кр}-\text{г}} + (\partial\varphi/\partial p_{\text{тр}})_T (p - p_{\text{тр}})^{\text{кр}-\text{г}}.$$

Так как точка b находится в области жидкого состояния, то ясно, что вследствие одинаковой температуры $\varphi_b^{\text{г}} > \varphi_a^{\text{ж}} = \varphi_a^{\text{г}}$. Поэтому

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial T_{\text{тр}}}\right)_p [(T - T_{\text{тр}})^{\text{кр}-\text{г}} - (T - T_{\text{тр}})^{\text{ж}-\text{г}}] + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial p_{\text{тр}}}\right)_T [(p - p_{\text{тр}})^{\text{кр}-\text{г}} - (p - p)^{\text{ж}-\text{г}}] > 0$$

или после деления на $(T - T_{\text{тр}})^{\text{кр}-\text{г}} = (T - T_{\text{тр}})^{\text{ж}-\text{г}}$

$$(dp/dT)^{\text{кр}-\text{г}} > (dp/dT)^{\text{ж}-\text{г}}.$$

Если теперь рассмотреть точки a' и b', соответствующие одной и той же температуре, но лежащие на кривой фазового равновесия кристалл—газ и на продолжении кривой жидкость — газ, то из аналогичных рассуждений найдем

$$|(dp/dT)^{\text{к}-\text{ж}}| > (dp/dT)^{\text{к}-\text{г}}.$$

Геометрически это означает, что если продолжить из тройной точки каждую из кривых фазового равновесия, то продолженные отрезки расположатся между соответствующими двумя кривыми.

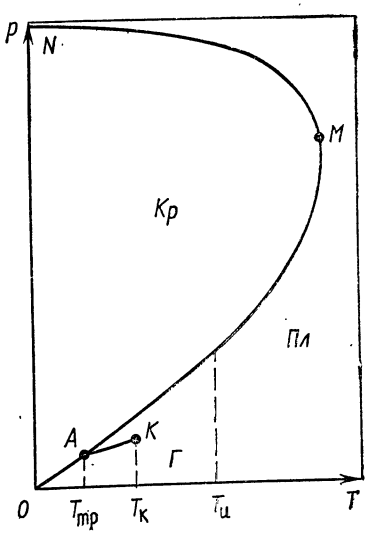


Рис. 2.9. Общий вид фазовой диаграммы

Общий вид p—T-диаграммы вещества, включая сверхвысокие температуры и сверхвысокие давления, показан на рис. 2.9 (в области сверхвысоких давлений диаграмма имеет гипотетический характер [3], причем масштаб в верхней части диаграммы взят много меньшим, чем в нижней части). Эта диаграмма определяет границы каждой из четырех возможных фаз вещества и состояния равновесного сосуществования различных фаз. Точка K на диаграмме представляет собой критическую точку вещества, A — основную тройную точку, M — верхнюю точку экстремума на кривой плавления, N — граничную точку кристаллического состояния вещества; участок OA кривой фазового равновесия соответствует равновесию кристаллической и газообразной фаз (угол наклона этого участка всегда острый), AK — равновесию жидкости и газа; нижняя часть участка AM соответствует равновесию кристаллической и жидкой и далее газообразной фаз, а верхняя часть — равновесию кристалла и плазмы. Температура $T_{\text{тр}}$ есть температура основной тройной точки, $T_{\text{к}}$ — критическая температура, $T_{\text{и}}$ — температура ионизации.

Критическая температура зависит от значения энергии взаимодействия $u(r)$ двух молекул вещества в точке минимума этой кривой: $T_{\text{к}} \approx -u_{\text{мин}}/k$.

Температура ионизации связана со значением потенциала ионизации $I_{\text{и}}$: $T_{\text{и}} \approx I_{\text{и}}/k$.

Область собственно жидкого состояния вещества заключена между линиями $T = T_{\text{тр}}$ и $p = p_{\text{к}}$ и лежит выше участка AK (однако состояния вблизи кривой плавления справа от нее иногда также называют жидкоподобными при $p > p_{\text{к}}$).

При температурах $T > T_{\text{и}}$ вещество находится в плазменном состоянии; плазма должна рассматриваться как четвертое агрегатное состояние вещества, поскольку может иметь место фазовый переход из плазменного состояния в кристаллическое и обратно. При температурах много больших $T_{\text{и}}$, когда энергия теплового движения *во много раз превышает энергию кулоновского взаимодействия* составляющих

плазму ионов и электронов, плазма по своим свойствам близка к газу (газоподобная плазма, состоящая из ионного и электронного газов). С уменьшением температуры или при повышении давления роль кулоновского взаимодействия возрастает и свойства плазмы приближаются к свойствам жидкости (жидкоподобная плазма). При некоторой температуре — не слишком высокой, но большей $T_и$ — и при не очень малом давлении, энергетически более выгодным (т. е. отвечающим меньшему значению химического потенциала) окажется не жидкоподобное состояние вещества в виде плазмы, а упорядоченное, т. е. кристаллическое состояние, вследствие чего станет возможным фазовый переход плазма — кристалл. Кривая плавления в точке M, соответствующей очень большим давлениям (реализующимся, например, в астрофизических условиях), проходит через экстремум; точка M лежит на участке кривой AN, отвечающем фазовому равновесию кристалл — плазма, и является точкой максимума кривой $T = T^{к-п}(p)$.

У некоторых — сравнительно немногих — веществ вблизи тройной точки $(dp/dT)^{кр-ж} < 0$, это означает, что точке максимума M предшествует по крайней мере один минимум на кривой фазового равновесия*. Для большинства веществ вблизи тройной точки $(dp/dT)^{кр-ж} > 0$ и кривая фазового равновесия кристалл — жидкость (точнее, кристалл — жидкоподобная фаза) вплоть до точки M монотонна или же проходит по крайней мере через два экстремума — максимум и минимум.

Возможность появления точек экстремума на кривой плавления вполне понятна, поскольку при достаточно больших давлениях плотность вещества в жидком или плазменном жидкоподобном состоянии может стать вследствие плотной упаковки молекул меньше, чем в кристаллическом состоянии; изменение знака разности плотностей жидкоподобной и кристаллической фаз вдоль кривой фазового равновесия и означает, как это станет ясно из дальнейшего, изменение наклона этой кривой; ясно, что в точке M эта разность обращается в нуль.

То обстоятельство, что кривая фазового равновесия кристалл — плазма пересекает в точке N кривую OP, связано с квантовыми эффектами и очень грубо может быть истолковано так: при очень высоких давлениях частицы вещества силами давления будут «вдавлены», т. е. смещены, на наинизшие энергетические уровни, которые, как известно, соответствуют $T = 0$. Вблизи точки N возможно своеобразное «холодное плавление» кристалла, связанное с тем, что нулевая энергия вещества может оказаться больше энергии связи кристаллической структуры.

В практическом отношении наиболее важная часть диаграммы фазового равновесия — область вблизи основной тройной точки.

Классификация фазовых переходов. В зависимости от непрерывного или скачкообразного изменения производных химического потенциала по p и T при фазовом переходе последние делятся на разные типы. Если скачкообразное изменение при переходе из одной фазы в другую претерпевают первые производные $(\partial\varphi/\partial p)_T$, $(\partial\varphi/\partial T)_p$, то такой переход называют *фазовым переходом первого рода.*

При скачкообразном изменении вторых производных химического потенциала $(\partial^2\varphi/\partial p^2)_T$, $(\partial^2\varphi/\partial T^2)_p$ и непрерывных производных первого порядка имеют дело с *фазовым переходом второго рода*, а при скачкообразном изменении производных n-го порядка $(\partial^n\varphi/\partial p^n)_T$, $(\partial^n\varphi/\partial T^n)_p$ — с *фазовыми переходами n-го рода.*

В действительности, по-видимому, реализуются только фазовые переходы первого и второго рода. Эти переходы характеризуются в общем случае скачкообразным изменением некоторых свойств вещества при переходе из одной фазы в другую.

Фазовые переходы первого рода. К фазовым переходам первого рода относятся плавление кристалла и кристаллизация жидкости, испарение жидкости и конденсация ее пара, сублимация кристалла и конденсация пара. При всех этих переходах производные $(\partial\varphi/\partial p)_T = v$ и $(\partial\varphi/\partial T)_p = -s$ имеют различные значения для каждой из фаз, т. е. $v^{(1)} \leqslant v^{(2)}$; $s^{(1)} \neq s^{(2)}$.

---

* Такой минимум обнаружен, в частности, у висмута; он имеет место при давлениях свыше $27 \cdot 10^3$ *бар*. При этом нормальная кристаллическая структура висмута, характеризующаяся сравнительно большей рыхлостью, переходит в более плотно упакованную.

Второе из этих неравенств имеет место во всех точках кривой фазового равновесия (кроме критической точки, которая будет рассмотрена позже); что касается первого неравенства, то на кривой фазового равновесия может существовать одна или несколько изолированных точек, в которых объемы равновесно сосуществующих фаз одинаковы.

Чтобы установить, как изменяется при фазовом равновесии давление в зависимости от температуры, рассмотрим два близлежащих состояния фазового равновесия, различающиеся значениями давления и температуры на dp и dT соответственно. По условиям фазового равновесия

$$\varphi^{(1)}(p, T) = \varphi^{(2)}(p, T); \quad \varphi^{(1)}(p + dp, \quad T + dT) = \varphi^{(2)}(p + dp, T + dT).$$

Разложим левую и правую части второго равенства в ряд по степеням dp и dT; ограничиваясь членами первого порядка малости, будем иметь (с учетом первого равенства):

$$(\partial\varphi^{(1)}/\partial p)_T dp + (\partial\varphi^{(1)}/\partial T)_p\, dT = (\partial\varphi^{(2)}/\partial p)_T dp + (\partial\varphi^{(2)}/\partial T)_p\, dT,$$

или, так как $(\partial\varphi/\partial p)_T = v$, $\quad (\partial\varphi/\partial T)_p = -s$,

$$dp/dT = (s^{(2)} - s^{(1)})/(v^{(2)} - v^{(1)}). \tag{2.32}$$

Это формула Клаузиуса — Клапейрона.

Из формулы (2.32) вытекает, что в случае равновесия жидкой и паровой фаз вследствие условия $v^{ж} < v^{г}$ производная $dp/dT > 0$, т. е. давление насыщенного пара жидкости возрастает с температурой. При равновесии кристаллической и жидкой фаз $v^{ж}$ может быть как больше $v^{к}$, так и меньше $v^{к}$; поэтому температура плавления с ростом давления может в зависимости от величины последнего как повышаться, так и понижаться.

Фазовые переходы второго рода. В этом случае $(\partial\varphi/\partial p)_T^{(1)} = (\partial\varphi/\partial p)_T^{(2)}$, $(\partial\varphi/\partial T)_p^{(1)} = (\partial\varphi/\partial T)_p^{(2)}$, т. е. $v^{(1)} = v^{(2)}$, $\quad s^{(1)} = s^{(2)}$, а вторые производные $(\partial^2\varphi/\partial p^2)_T$, $(\partial^2\varphi/\partial T^2)_p$, $(\partial^2\varphi/\partial p\partial T)$ различны для фаз 1 и 2. Соответственно в разложении химического потенциала в ряд по степеням dp и dT [условия равновесия фаз, разумеется, те же самые, т. е. $T^{(1)} = T^{(2)}$, $p^{(1)} = p^{(2)}$, $\varphi^{(1)} = \varphi^{(2)}$] необходимо учитывать члены второго порядка малости [так как в равенстве $\varphi^{(1)}(p + dp, T + dT) = \varphi^{(2)}(p + dp, T + dT)$ члены первого порядка сокращаются]. В результате получится

$$\Delta(\partial^2\varphi/\partial p^2)_T dp^2 + 2\Delta(\partial^2\varphi/\partial p\partial T)\, dpdT + \Delta(\partial^2\varphi/\partial T^2)_p dT^2 = 0,$$

где значок Δ означает разность соответствующих величин в обеих фазах, т. е. скачок данной величины. Ясно, что производная dp/dT должна иметь вполне определенное и притом единственное значение, что выполняется в случае, если

$$\Delta(\partial^2\varphi/\partial p^2)_T \Delta(\partial^2\varphi/\partial T^2)_p - [\Delta(\partial^2\varphi/\partial p\partial T)]^2 = 0.$$

Тогда

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{\Delta(\partial^2\varphi/\partial p\partial T)}{\Delta(\partial^2\varphi/\partial p^2)},$$

или

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{\Delta(\partial v/\partial T)_p}{\Delta(\partial v/\partial p)_T} = \frac{\Delta(\partial s/\partial p)_T}{\Delta(\partial v/\partial p)_T}.$$

Переписав приведенное выше равенство в виде $-\Delta(\partial s/\partial T)_p \Delta(\partial v/\partial p)_T + \Delta(\partial v/\partial T)_p \Delta(\partial s/\partial p)_T = 0$, имеем $\Delta(\partial v/\partial p)_T = \dfrac{\Delta(\partial v/\partial T)_p \Delta(\partial s/\partial p)_T}{\Delta(\partial s/\partial p)_T}$,

и, следовательно,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta(\partial s/\partial p)_T}{\Delta(\partial v/\partial p)_T} = \frac{\Delta(\partial s/\partial T)_p}{\Delta(\partial v/\partial T)_p}. \tag{2.33}$$

Нетрудно видеть, что правая часть полученного выражения для dp/dT — не что иное, как результат раскрытия неопределенности в правой части формулы Клаузиуса—Клапейрона (приводящейся при $s^{(2)} = s^{(1)}$, $v^{(2)} = v^{(1)}$ к виду 0/0) по правилу Лопиталя. Из этого следует, что уравнение Клаузиуса — Клапейрона формально применимо и к фазовым переходам второго рода.

Заменив в первом из полученных выражений для dp/dT величину $\Delta\,(\partial v/\partial p)_T$ величиной $[\Delta\,(\partial s/\partial p)_T]^2/\Delta\,(\partial s/\partial T)_p$, будем иметь также

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{\Delta\,(\partial v/\partial T)_p}{\Delta\,(\partial v/\partial p)_T} = -\frac{\Delta\,(\partial s/\partial T)_p}{\Delta\,(\partial s/\partial p)_T};$$

$$\Delta c_p = -T\frac{[\Delta\,(\partial v/\partial T)_p]^2}{\Delta\,(\partial v/\partial p)_T} = T\frac{dp}{dT}\Delta\,(\partial v/\partial T)_p = -T\,(dp/dT)^2\,\Delta\,(\partial v/\partial p)_T; \qquad (2.34)$$

$$\Delta\,(c_p - c_V) = -T\frac{(dv/dT)^2}{\Delta\,(\partial v/\partial p)_T} - T\,(dp/dT)^2\,\Delta\,(\partial v/\partial p)_T;$$

$$\Delta c_V = T\frac{(dv/dT)^2}{\Delta\,(\partial v/\partial p)_T}. \qquad (2.35)$$

С помощью тождества $dp/dT = (\partial p/\partial T)_V + (\partial p/\partial v)_T\,dv/dT$ находим далее

$$\Delta\,(\partial p/\partial T)_V = -(dp/dT)\;\Delta\;(\partial p/\partial v)_T.$$

Из предыдущего видно, что при любых фазовых переходах некоторые из свойств меняются скачкообразно; различие фазовых переходов первого и второго рода заключается в том, что в первом случае происходит изменение первичных свойств, а во втором случае — их производных.

Тот факт, что в кристаллах при фазовом переходе второго рода не меняются объем и энтропия, обусловлен тем, что скачкообразное изменение симметрии при этом связано с изменением геометрического положения настолько малого числа атомов или с перемещением атомов на столь малые расстояния, что для этого не требуются ни затраты энергии, ни изменения первоначального объема.

Фазовые переходы второго рода наблюдаются в кристаллах, построенных из атомов разных элементов; в случае кристаллов, построенных из одних и тех же атомов, фазовые переходы второго рода имеют место при переходе из ферромагнитного (точка Кюри) или антиферромагнитного (точка Нееля) состояния, либо при переходе в сверхпроводящее состояние.

Фазовое равновесие при неодинаковых давлениях фаз. Ранее были рассмотрены 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, равняется нулю; 2) тепловое равновесие системы — равенство температур обеих фаз; 3) химическое равновесие — равенство химических потенциалов обеих фаз. Следовательно, условия равновесия фаз в рассматриваемом случае имеют вид:

$$p^{(1)} - p^{(2)} + p' = 0; \quad T^{(1)} = T^{(2)}; \quad \varphi^{(1)}\,(p^{(1)}, T) = \varphi^{(2)}\,(p^{(2)}, T),$$

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 $p^{(1)}$, $p^{(2)}$, T равными соответственно $p^{(1)} + \Delta p^{(1)}$, $p^{(2)} + \Delta p^{(2)}$, $T + \Delta T$. Из условия $\varphi^{(1)}(p^{(1)}, T) = \varphi^{(2)}(p^{(2)}, T)$ можно установить зависимость между изменениями параметров при смещении равновесия. Разложив каждый из членов этого условия в ряд по степеням $\Delta p^{(1)}$, $\Delta p^{(2)}$, ΔT и проделав преобразования, аналогичные тем, которые были сделаны при выводе формулы Клаузиуса — Клапейрона, получим

$$v^{(2)}\Delta p^{(2)} - v^{(1)}\Delta p^{(1)} = (r/T)\ \Delta T, \tag{2.36}$$

где r, $v^{(1)}$, $v^{(2)}$ относятся к начальному состоянию.

Уравнение (2.36) является обобщением формулы Клаузиуса—Клапейрона для случая неодинаковых давлений равновесно сосуществующих фаз. Это уравнение применяется для исследования фазовых переходов (например, плавления) при добавочном внешнем давлении на одну из фаз. Следует подчеркнуть, что формула (2.36) относится к тому случаю, когда действие внешнего давления на одну из фаз проявляется в процессе изменения фазового равновесия, т. е. в начальный момент имеет место равенство $p^{(1)} = p^{(2)}$, а в последующие $p^{(1)} - p^{(2)} + p' = 0$; этим и объясняется приведенная форма написания ее.

§ 2.4. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЗООБРАЗНОЙ, ЖИДКОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗ

Во всех предшествующих рассуждениях считалось, что внутренняя энергия термодинамической системы, а следовательно, и все термодинамические потенциалы обусловлены только объемными эффектами; эффектами на границе раздела разных фаз или отдельных отличающихся по своим свойствам областей одной и той же фазы пренебрегалось. На самом деле в довольно большом числе случаев оказывается необходимым учитывать энергию на поверхности раздела сосуществующих фаз вещества или на границах особых областей внутри данной фазы.

Газообразная фаза. Для газообразного состояния характерна способность занимать весь предоставленный объем, т. е. у отдельно взятой газообразной фазы собственных границ не существует; объем данной массы газа ограничивается только стенками сосуда, в котором помещен газ. Поэтому термодинамические функции газа не содержат членов, связанных с поверхностными эффектами (вообще говоря, у ограничивающей твердой или жидкой стенки состояние газа будет иное, чем вдали от стенки, так что эффект присутствия стенки имеет место; однако этот эффект обусловлен наличием стенки и должен учитываться в связи с последней). Другими словами, свойства свободной газообразной фазы определяются только объемными эффектами.

Жидкая фаза. В жидком состоянии вещество занимает ограниченный объем, т. е. всегда имеет поверхность раздела, так что необходимо принимать во внимание энергию поверхности раздела и связанные с этим капиллярные силы.

Состояние двухпараметрической термодинамической системы при наличии поверхностного натяжения определяется температурой T, объемом системы V (или давлением ее) и площадью поверхности раздела фаз Ω.

Капиллярные силы, или силы поверхностного натяжения, возникают в тонком поверхностном слое на границе раздела фаз (этот слой называют 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, которые, будучи отнесены к единице поверхности, составляют капиллярное, или поверхностное, давление.

Капиллярное давление p_σ определяется формулой Лапласа:

$$p_\sigma = \sigma\,(1/a_1 + 1/a_2), \tag{2.37}$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения; a_1, a_2 — главные радиусы кривизны поверхности в данной точке. Для сферической поверхности раздела фаз $p_\sigma = 2\sigma/a$.

Радиус кривизны считают положительным при вогнутой поверхности более плотной фазы и отрицательным при выпуклой поверхности этой фазы. Коэффициент поверхностного натяжения σ имеет размерность *н/м* и характеризует силы поверхностного натяжения на поверхности раздела двух находящихся в равновесии фаз. Вследствие этого σ — функция только одного термодинамического параметра, например температуры.

Условие механического равновесия на искривленной поверхности раздела фаз при наличии сил поверхностного натяжения имеет вид $p^{ж} - p^{г} = \sigma\,(1/a_1 + 1/a_2)$, т. е. разность давлений более плотной и менее плотной фаз должна быть равна капиллярному давлению.

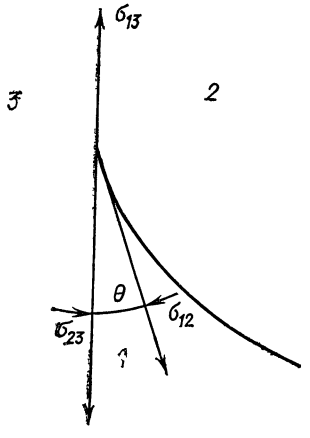


Рис. 2.10. Краевой угол θ

Наличие поверхностного натяжения приводит к искривлению поверхности жидкости при соприкосновении трех тел — твердого тела, жидкости и газа. Пусть область *2* (рис. 2.10) 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_{13}, σ_{23}. Каждая из этих сил направлена так, как показано на рис. 2.10. В состоянии равновесия равнодействующая всех трех сил поверхностного натяжения не должна иметь составляющей вдоль поверхности твердого тела, т. е.

$$\sigma_{23} = \sigma_{13} - \sigma_{12}\cos\theta. \qquad (2.38)$$

Угол θ между касательными к поверхности жидкости и поверхности твердого тела называют *краевым углом*. Из уравнения (2.38) 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 (2.38) не удовлетворяется.

Равным образом не устанавливается равновесие и при абсолютно не смачивающих твердое тело жидкостях, т. е. при $\theta = \pi$. В этом случае на поверхности твердого тела образуется тонкая пленка адсорбированного газа.

В табл. 2.1 приведены поверхностные натяжения для некоторых жидкостей, а также углы смачивания.

Таблица 2.1

Поверхностное натяжение и угол смачивания для некоторых жидкостей (при температуре плавления)

Вещество	Поверхностное натяжение, *н/м*	Угол смачивания (со сталью), *град*	Вещество	Поверхностное натяжение, *н/м*	Угол смачивания (со сталью), *град*
Вода	590	50	Цезий	383	—
Натрий	1120	40—20	Ртуть	3720	—
Калий	647	40			

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. 1 выражения для U, F, S, Φ, а второй описывает зависимость характеристических функций от поверхностных эффектов (коэффициента поверхностного натяжения σ и площади Ω поверхности раздела фаз).

Аналитическое выражение для характеристических функций, например для F, можно получить на основании следующих соображений. Чтобы изменить площадь поверхности раздела фаз на $d\Omega$ при постоянных температурах и объеме жидкой фазы, нужно затратить полезную внешнюю работу, минимальное значение которой равно $\sigma d\Omega$. Но согласно выражению (2.11) минимальная работа, затрачиваемая при этих условиях внешним объектом, равна dF, поэтому $dF_{TV} = \sigma d\Omega$.

Проинтегрировав это соотношение, получим

$$F = F\ (T,\ V) + \sigma\Omega. \tag{2.39}$$

Так как $S = -(\partial F/\partial T)_V$, то из выражения (2.39) находим

$$S = S\ (T,\ V) - (d\sigma/dT)\ \Omega. \tag{2.40}$$

Соответственно

$$U = U(T,V) + (\sigma - Td\sigma/dT)\Omega; \tag{2.41}$$

$$\Phi = \Phi\ (T,\ P) + \sigma\Omega. \tag{2.42}$$

Эти формулы строго справедливы в предположении, что поверхность раздела фаз бесконечно тонкая.

Кристаллическая фаза. В кристаллической фазе, как и в жидкой, всегда существует граница раздела, а поэтому — и поверхностное натяжение. Однако в кристаллической фазе, кроме того, могут иметь место эффекты не поверхностного, а линейного характера, связанные с самой природой кристаллического состояния. В идеальном кристалле атомы (или ионы) располагаются строго в узлах кристаллической решетки; в реальных кристаллах возможны нарушения этой симметрии, приводящие к образованию своего рода полостей с диаметром, равным по порядку величины межатомному расстоянию, и длиной, достигающей длины кристалла. Такие нарушения, или дефекты, кристалла называют *дислокациями*; согласно сказанному выше дислокации имеют линейную структуру.

Дислокации — не единственные дефекты кристалла; известны также *вакансии* и *междоузельные атомы* (образующиеся при переходе атома из узла кристаллической решетки в пространство между узлами). Последние возникают в кристалле самопроизвольно вследствие термических флуктуаций, и поэтому число их зависит от температуры: при понижении температуры число вакансий и междоузельных атомов в чистом, т. е. не содержащем примесей, кристалле убывает до нуля. Дислокации, наоборот, не исчезают с уменьшением температуры. Грубо можно считать, что число дислокаций мало изменяется с температурой, если только последняя сравнительно далека от температуры плавления; при приближении к точке плавления дисклокации исчезают. То обстоятельство, что дислокации не возникают в кристалле сами по себе, но создаются либо в процессе образования кристалла, либо в результате внешнего воздействия на кристалл, делает их важными характеристиками кристаллического состояния. В ядре дислокации (т. е. в окрестностях оси ее) атомы смещены из положения равновесия, вследствие чего в решетке возникают внутренние напряжения; с этой точки зрения дислокацию можно считать источником внутренних напряжений.

В термодинамическом плане дислокация должна рассматриваться как несовершенство кристалла, вызывающее отклонение состояния кристалла от равновесия. Это обусловливается тем, что с дислокацией связана положительная энергия Гиббса, равная на единицу длины дислокации

$$\varphi_д = b^2G/2.$$

Здесь b — абсолютная величина так называемого *вектора Бюргерса* дислокации $\mathbf{b}$, характеризующего смещение (сдвиг) одной половины кристалла по отношению к другой при прохождении дислокации с одной боковой поверхности кристалла на противоположную (причем ясно, что $b = nd$, где d — расстояние между двумя соседними узлами кристаллической решетки); G — модуль сдвига кристалла; коэффициент 1/2 является приближенным.

Положительность величины $\varphi_д$ означает, что дислокации термодинамически неустойчивы. Это приводит к расщеплению дислокации с вектором Бюргерса, большим по абсолютной величине межатомного расстояния в кристалле, на несколько дислокаций с меньшим вектором Бюргерса. Действительно, представим себе дислокацию с вектором Бюргерса, равным $\mathbf{b}' = n\mathbf{b}_0$, где $\mathbf{b}_0$ — минимальное значение вектора Бюргерса, равное расстоянию между узлами кристаллической решетки, а n — целое число; энергия Гиббса такой дислокации составит $n^2 b_0^2 G/2$. Так как всегда $n^2 > n$, то энергия Гиббса большой дислокации с вектором Бюргерса $b = nb_0$ существенно больше энергии Гиббса n дислокаций с вектором $\mathbf{b}_0$, а следовательно, бо́льшая дислокация распадается на n единичных, совокупность которых во всех остальных отношениях эквивалентна начальной большой дислокации; единичная дислокация, в свою очередь, может разделиться на несколько частичных дислокаций (если только это возможно без серьезного нарушения кристаллического порядка в области между частичными дислокациями).

Следствие наличия у дислокации положительной энергии Гиббса — появление линейного натяжения вдоль дислокации: $P = b^2 G/2$.

В зависимости от того, перпендикулярен вектор Бюргерса к оси дислокации или параллелен ей, различают поперечные (или прямолинейные) и винтовые дислокации. Из-за наличия линейного натяжения дислокации не могут обрываться внутри кристалла; они либо выходят обоими концами на боковые поверхности кристалла, либо закрепляются внутри кристалла на примесных атомах или других включениях. В общем случае дислокации внутри кристалла представляют собой замкнутые кривые, называемые дислокационными петлями; при этом механическое напряжение в области, охватываемой дислокационной петлей, будет больше, чем вне ее. Дислокации под действием механического напряжения перемещаются внутри кристалла; движение их внешне аналогично движению в среде с жидким трением (при наличии незначительного «сухого» трения).

Общую длину дислокаций, приходящихся на единицу объема кристалла, называют плотностью дислокаций:

$$\rho_д = (1/V)\,\Sigma\, N_д l_д.$$

Здесь $N_д$ — число дислокаций длины $l_д$; V — объем кристалла; размерность $\rho_д$ — $1/м^2$. При обычных условиях в металлах $\rho_д$ составляет около $10^7\ см^{-2}$; в сильно деформированном состоянии $\rho_д$ достигает $10^{12}\ см^{-2}$.

Дислокации существенно влияют на свойства кристаллов, в особенности на их механические характеристики. Из-за легкости движения дислокаций уже при незначительных напряжениях в кристалле происходят достаточно сильные сдвиги, т. е. возникает пластическое течение кристалла. В этом смысле дислокации могут рассматриваться как элементарные носители пластичности кристалла. Насколько существенна роль дислокаций, видно из следующего сравнения: в отсутствие дислокаций критическое напряжение, а следовательно, и прочность были бы порядка G, а при наличии дислокации — в тысячу раз меньше. Затрудняя движение дислокаций в кристалле путем внесения в него атомов некоторых элементов (легирование) или изменяя поликристаллическую структуру так, чтобы возникло возможно больше препятствий для движения дислокаций (например, уменьшением размера отдельных кристаллитов — зерен, поскольку при этом существенно увеличиваются межзеренные границы, оказывающие тормозящее действие на движение дислокаций, либо созданием разветвленной дислокационной структуры, в которой движение

дислокаций тормозится другими дислокациями), можно существенно повысить прочность кристалла; пластичность кристалла при этом, разумеется, снизится.

Найдем теперь термодинамические функции кристалла при наличии в нем дислокаций. Примем прежде всего во внимание, что при изотермическом увеличении длины дислокации на $dl_д$ затрачивается работа $dL_д$ по преодолению силы натяжения дислокации P: $dL_д = -Pdl_д$, или, учитывая, что общая длина всех дислокаций в единице объема равна плотности дислокаций: $dL = -PVd\rho_д$. Сравнивая полученное выражение для dL с выражением элементарной работы расширения однородного упругого тела pdV, убеждаемся, что в термодинамическом плане величина $-PV$ аналогична давлению p, а $\rho_д$ аналогична V; из этого следует, что для вычисления дислокационного вклада достаточно заменить в обычных термодинамических соотношениях p на $-PV$, а V на $\rho_д$.

Термодинамическое тождество для кристалла с дислокациями соответственно примет вид

$$T\,[dS\,(p,\,V) + dS_д\,(-PV,\,\rho_д)] = dU\,(p,\,V) + dU_д\,(-PV,\,\rho_д) + \\ + pdV - PVd\rho_д,$$

где «д» обозначены дислокационные вклады; при этом считается, что вызываемое дислокациями увеличение объема достаточно мало, чтобы можно было считать объем во всех членах одним и тем же. Увеличение объема кристалла при образовании дислокации единичной длины составляет около $2b^2$; если плотность дислокаций изменяется на $\Delta\rho_д$, то общее увеличение объема есть $\Delta V = 2b^2V\Delta\rho_д$; так как b имеет порядок величины 10^{-8} *см*, а $\rho_д$ изменяется от 10^6 до 10^{13} *см*$^{-2}$, то $\Delta V/V \ll 1$.

Дислокационное увеличение объема кристалла приводит к изменению первоначальной частоты колебаний ω кристаллической решетки; согласно соотношению Грюнайзена $\Delta\omega/\omega = -\Gamma\Delta V/V$, где $\Gamma = \text{const}$. Но изменение частоты колебаний означает изменение энтропии кристалла. По общим соотношениям статистической термодинамики связанная с колебаниями энтропия (она называется вибрационной) равна взятому со знаком минус произведению константы Больцмана k на логарифм коэффициента пропорциональности в выражении для распределения вероятностей. Этот коэффициент пропорционален $\omega + \Delta\omega$; поэтому изменение вибрационной энтропии, обусловленное дислокациями, составит $\Delta s_д = -\sum_{j=1}^{3N} k\Delta\omega/\omega = 3kN\Gamma\Delta V/V$. (При этом предполагается, что число степеней свободы остается по-прежнему равным утроенному числу атомов $3N$.) Отсюда для удельной вибрационной энтропии имеем $\Delta s_д = 6\Gamma Rb^2\Delta\rho_д$, где Γ — константа Грюнайзена, принимающая для разных кристаллов значения от 1 до 3, а R — удельная газовая постоянная. Конфигурационная энтропия, связанная с возможностью разных геометрических расположений, для дислокаций практически не отличается от нуля. Полученное выражение для $\Delta s_д$ определяет вклад в энтропию кристалла при $-PV = \text{const}$, так что $(\partial s_д/\partial\rho_д)_{PV} = G\Gamma Rb^2$. Подставим значение $\Delta s_д$ в термодинамическое тождество; тогда

$$du_д = Tds_д + Pvd\rho_д = 6\Gamma RTb^2d\rho_д + (Gb^2v/2)\,d\rho_д.$$

Проинтегрировав это соотношение, получим для $u_д$ и остальных термодинамических функций:

$$\left.\begin{aligned} u_д &= (Gb^2/2)\,v\rho_д + 6\Gamma RTb^2\,\rho_д; \\ s_д &= 6\Gamma Rb^2\,\rho_д; \\ i_д &= u_д + 2pb^2\,v\rho_д; \\ f_д &= (Gb^2/2)\,v\rho_д; \\ \varphi_д &= (Gb^2/2)\,v\rho_д. \end{aligned}\right\} \qquad (2.43)$$

Член $Gb^2v\rho_д/2$ всегда больше $6\Gamma RTb^2\rho$; член $2pb^2v\rho_д$ пренебрежимо мал; функции от переменной $Gb^2v/2$, которые могут появиться в выражениях для $u_д$ и $s_д$ при интегрировании во внимание не принимаются.

В отличие от дислокаций влияние вакансий на термодинамические функции проявляется через обычные, т. е. зависящие от объема и температуры члены, выражение которых при наличии вакансий соответственно изменяется.

Общее число вакансий в кристалле—переменная величина, зависящая от температуры. Непостоянство числа вакансий, проистекающее из возможности образования новых вакансий и исчезновения ранее существовавших, означает, что химический потенциал вакансии должен быть равен нулю. Но если это так, то полезная внешняя работа $l'_в$, которая должна быть затрачена на образование вакансии, при постоянных p и T составит $l'_в = \varphi_в - \varphi_а = -\varphi_а$, т. е. равна взятому со знаком минус значению химического потенциала атома, когда он находится в узле кристаллической решетки. При этом значение химического потенциала атома нужно брать в предельном состоянии кристалла, т. е. на границе устойчивости кристаллической решетки, определяемой условием $(\partial p/\partial v)_T = 0$; соответствующая этому температура всего лишь на несколько градусов отличается от температуры плавления, так что

$$\varphi_а = i_а - T_{пл}\, s_а = \frac{1}{N_A}\left[\int_0^{T_{пл}} C_{p,\,\mu}\, dT - T_{пл}\int_0^{T_{пл}} (C_{p,\mu}/T)\, dT\right],$$

и, соответственно* (здесь N_A — число Авогадро)

$$l'_в = -\frac{1}{N_A}\left[\int_0^{T_{пл}} C_{p,\,\mu}\, dT - T_{пл}\int_0^{T_{пл}} (C_{p,\,\mu}/T)\, dT\right].$$

§ 2.5. ИСПАРЕНИЕ ЖИДКОСТИ И КОНДЕНСАЦИЯ ПАРОВ

Равновесный фазовый переход от жидкой фазы к газообразной или обратно представляет собой изотермически-изобарический процесс, изображающийся на на p—v-диаграмме (рис. 2.11) прямолинейным участком *1*—*2*, проведенным из точки *1* на левой ветви кривой фазового равновесия, отвечающей данному давлению, к соответствующей тому же давлению точке *2* на правой ветви этой кривой. Для поддержания постоянной температуры фазового перехода должно подводиться (или, наоборот, отводиться) вполне определенное количество теплоты.

Испарение жидкости, с точки зрения молекулярной теории, состоит в вылете некоторой доли находящихся в тепловом движении молекул жидкости за пределы жидкой фазы; конденсация пара заключается, наоборот, в концентрации беспорядочно движущихся молекул и объединении их под действием межмолекулярных сил в каплю жидкости.

Кипение жидкости. Испарение жидкости происходит не только со свободной поверхности жидкости, но и внутрь паровых пузырьков, которые при определенных условиях возникают в самой жидкости. В том случае, когда эти условия выполнены, паровые пузырьки образуются в большом количестве, а так как суммарная поверхность их во много раз превосходит свободную поверхность жидкости, то испарение внутрь паровых пузырьков оказывается преобладающим.

Паровые пузырьки образуются прежде всего на стенках поверхности нагрева, где имеются выступы или впадины шероховатости (рис. 2.12). Размеры парового пузырька по мере испарения в него жидкости растут, вследствие чего увеличивается

---

* Формула для энергии активации вакансии была установлена К. А. Осиповым из анализа экспериментальных данных [4]. Приведенный теоретический вывод этой формулы дается здесь впервые.

пропорциональная объему пузырька подъемная сила, под действием которой пузырек после того как достигнет определенного размера (обозначаемого отрывным диаметром), отрывается от стенки и, преодолевая силы гидродинамического сопротивления окружающей жидкости, всплывает на поверхность жидкости и лопается. Вместо всплывшего пузырька на том же месте сразу или через некоторое время образуется новый паровой пузырек, т. е. точка поверхности с благоприятными для образования паровых пузырьков условиями является постоянно действующим центром испарения. Путем движения паровых пузырьков из нижних слоев жидкости к поверхности ее осуществляется непрерывное поступление образующихся внутри жидкости паров в пространство над жидкостью.

Кипение жидкости представляет собой процесс интенсивного парообразования, происходящий во всем объеме жидкости, с образованием большого числа паровых пузырьков.

Температурой насыщения T_S жидкости при данном внешнем давлении p' называют температуру, при которой давление p_S насыщенного пара жидкости (над плоской поверхностью ее) равно внешнему давлению.

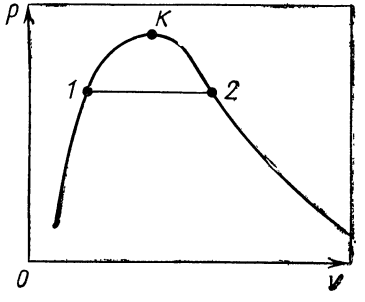


Рис. 2.11. Равновесный фазовый переход жидкость (точка *1*) — газ (точка *2*)

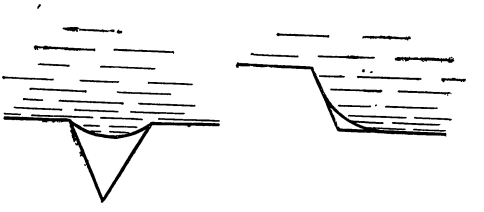


Рис. 2.12. Образование паровых зародышей на стенках сосуда с жидкостью

Обычно в жидкостях присутствуют адсорбированные стенками сосуда воздух и другие газы; такие жидкости закипают, как только температура их при нагревании достигнет температуры кипения. В тех случаях, когда количество этих газов очень мало, 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 поверхностного натяжения на вогнутой поверхности жидкости меньше давления насыщенного пара над плоской поверхностью при той же температуре. Наоборот, давление насыщенного пара над выпуклой поверхностью жидкости, например над каплей, больше, чем над плоской поверхностью. Пусть температура жидкости достигнет температуры кипения, так что давление насыщенного пара над поверхностью жидкости в сосуде (которая из-за сравнительно больших размеров сосуда не отличается сколько-нибудь заметно от плоской) станет равным внешнему давлению. Давление насыщенного пара внутри паровых пузырьков в жидкости, будучи всегда меньше давления насыщенного пара над плоской поверхностью, окажется ниже внешнего давления, и поэтому такой паровой пузырек, если он каким-либо образом и возник внутри жидкости, будет раздавлен превосходящим внешним давлением.

Чтобы образование и существование в жидкости парового пузырька стали возможными, давление насыщенного пара p'' внутри пузырька должно быть равно 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 § 2.4, для сферического пузырька $2\sigma/a$; 3) гидростатического давления $h\rho g$, которым вследствие малости глубины h в дальнейшем пренебрегаем:

$$p'' = p' + 2\sigma/a,$$

где a — радиус пузырька.

Давление насыщенного пара — возрастающая функция температуры; следовательно, чтобы давление насыщенного пара в пузырьке достигло значения p'', 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 $T - T_S$, такую, при которой удовлетворялось бы приведенное выше 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, отвечающее данным условиям кипения; оно тем меньше, чем больше содержание в жидкости газовых микрозародышей, т. е. микроскопических пузырьков газа, играющих роль центров парообразования. Возможность существования газовых микрозародышей в жидкости, когда последняя не смачивает поверхность стенки, ясна из рис. 2.12. В этом случае поверхность жидкости выпукла, и поэтому давление газа внутри зародыша из-за действия сил поверхностного натяжения меньше давления жидкости; благодаря этому сжатый газ не будет полностью растворяться в жидкости (растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна давлению газа), и газовый микрозародыш окажется сравнительно устойчивым [5]. В жидкости, смачивающей стенки сосуда, давление внутри зародыша должно было бы сильно увеличиться вследствие поверхностного натяжения, в результате чего сжатый газ должен был бы быстро растворяться в окружающей жидкости, т. е. микрозародыш исчез бы. Однако в этом случае действуют другие факторы, которые будут рассмотрены позже.

Микрозародыши газа могут концентрироваться как на стенках сосуда, так и на взвешенных в жидкости пылинках.

Образование паровых пузырьков (даже в отсутствие микрозародышей) стимулируется ультразвуковыми волнами, облучением элементарными заряженными частицами, некоторыми типами механических сотрясений, силами трения (например, при перемещении резинки по стенке сосуда).

Конденсация пара. Сжатие насыщенного пара, производимое без отвода теплоты, может в зависимости от начальных условий и природы жидкости 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 согласно условиям (2.29) протекает при неизменной температуре; графически этот процесс изображен отрезком изотермы *2—1* на рис. 2.11. Количество отводимой при этом теплоты равняется теплоте испарения жидкости при тех же условиях.

Процесс конденсации противоположен процессу испарения жидкости и заключается в образовании во всем объеме капелек жидкости, размеры которых по мере сжатия пара растут. Образование капелек жидкости происходит особенно интенсивно, если в паре имеются пылинки или электрически заряженные частицы (в частности, ионы), которые могут служить центрами конденсации (благодаря компенсации сил поверхностного натяжения кулоновскими силами). 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 по следующей причине. Равновесное давление пара над маленькой капелькой всегда больше, чем над плоской поверхностью жидкости, вследствие чего пар, являющийся насыщенным по отношению к плоской поверхности, над маленькой жидкой капелькой окажется ненасыщенным. Поэтому маленькая капелька жидкости, если она образуется в сосуде, где имеется насыщенный (по отношению к плоской поверхности) пар, не находится в равновесии с последним и испаряется. Чтобы капелька не испарялась, необходимо давление пара довести (посредством сжатия) до 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 и находящиеся в равновесии с паром, называют *зародышевыми*.

Условия равновесия жидкой и газообразной фаз при наличии поверхностного натяжения. Ранее выведенные условия равновесия жидкой и газообразной фаз (2.29) относятся к тому случаю, когда количества обеих фаз, или, лучше сказать, объемы обеих фаз, бесконечно велики, вследствие чего поверхность раздела обеих фах можно считать плоской. При плоской поверхности раздела фаз поверхностное натяжение не проявляет своего действия, вследствие чего оно и не входит в этом случае в условия равновесия.

Противоположный случай — равновесие незначительной по размерам жидкой капли в большом объеме газообразной фазы либо равновесное существование парового пузырька в массе жидкости. Так как новая фаза образуется, как правило, в мелкодисперсном состоянии, то этот случай является наиболее характерным.

Рассмотрим сначала равновесное сосуществование жидкой сферической капли радиусом a с паровой фазой. Энергия Гиббса системы, состоящей из жидкой и паровой фаз:

$$\Phi = \Phi^{(1)} + \Phi^{(2)}.$$

Энергия Гиббса жидкой капли с радиусом a равна

$$\Phi^{(1)} = \varphi_\infty^{(1)} G^{(1)} + \sigma\Omega,$$

где $G^{(1)}$ — масса капли, равная $\frac{4\pi a^3}{3v'}$; Ω — площадь наружной поверхности капли, равная $4\pi a^2$; $\varphi_\infty^{(1)}$ — химический потенциал жидкой фазы в обычном смысле (т. е. при бесконечно большом объеме жидкой фазы, когда $a \to \infty$), отнесенный к давлению p паровой фазы ($p^{(2)} = p$).

Если внешнее давление p (совпадающее в данном случае с давлением паровой фазы) и температура T, при которых находится система, постоянны, то условие равновесия $d\Phi_{p,\,T} = 0$ примет вид

$$\varphi_\infty^{(1)}\, dG^{(1)} + \varphi^{(2)}\, dG^{(2)} + \sigma d\Omega = 0.$$

Принимая во внимание, что $G^{(1)} + G^{(2)} = \text{const}$, причем $G^{(1)} = \frac{4\pi a^3}{3v'}$, находим:

$$(\varphi_\infty^{(1)} - \varphi^{(2)}) \frac{d}{da}\left(\frac{4\pi a^3}{3v'}\right) + \sigma \frac{d}{da}(4\pi a^2) = 0.$$

Это уравнение удовлетворяется при двух значениях a, первое из которых бесконечно велико (в этом случае второй член пренебрежимо мал по сравнению с первым), а второе конечно и равно $a_{\text{кр}}$. В первом случае $a = \infty$ и соответственно $\varphi_\infty^{(1)} - \varphi_\infty^{(2)} = 0$, что выражает условие равновесия обеих фаз при плоской поверхности раздела. Во втором случае $\varphi^{(2)} - \varphi_\infty^{(1)} = \frac{2\sigma v'}{a}$.

Найденное соотношение между $\varphi^{(2)}$, $\varphi_\infty^{(1)}$ и a является следствием общих условий равновесия фаз:

$$p^{(1)} + p_\sigma = p^{(2)}; \quad T^{(1)} = T^{(2)} = T; \quad \varphi^{(1)}(p^{(1)}, T) = \varphi^{(2)}(p^{(2)}, T).$$

Действительно, разложив $\varphi^{(1)}(p, T)$ в ряд по степеням $p^{(2)} - p^{(1)}$ и учтя, что $p^{(2)} = p^{(1)} - 2\sigma/a$, получим

$$\varphi^{(1)}(p^{(1)}, T) = \varphi_\infty^{(1)}(p^{(2)}, T) - 2\sigma v'/a.$$

Аналогично из разложения $\varphi^{(2)}(p, T)$ в ряд по степеням $p^{(2)} - p^{(1)}$

$$\varphi^{(2)}(p^{(2)}, T) = \varphi_\infty^{(2)}(p^{(1)}, T) + 2\sigma v''/a.$$

Подставив значения $\varphi^{(1)}(p^{(1)}, T)$ или $\varphi^{(2)}(p^{(2)}, T)$ в равенство $\varphi^{(1)}(p^{(1)}, T) = \varphi^{(2)}(p^{(2)}, T)$, получим

$$\left.\begin{aligned} \varphi^{(2)} - \varphi_\infty^{(1)} &= 2\sigma v'/a_{\text{кр}}^{(1)}; \\ \varphi^{(1)} - \varphi_\infty^{(2)} &= 2\sigma v''/a_{\text{кр}}^{(2)}. \end{aligned}\right\} \tag{2.44}$$

Первое из этих уравнений относится к равновесию между капелькой жидкости радиусом $a_{\text{кр}}$ и паровой фазой, второе — к равновесию между паровым пузырьком и жидкой фазой. Как будет ясно из дальнейшего, энергия Гиббса при значении $a_{\text{кр}}$, определяемом уравнением (2.44), достигает максимального значения.

В уравнениях (2.44) $\varphi_\infty^{(1)}$ — химический потенциал жидкой фазы при плоской поверхности раздела фаз и внешнем давлении p', равном давлению паровой фазы $p^{(2)}$, а $\varphi_\infty^{(2)}$ — химический потенциал газообразной фазы при плоской поверхности раздела и внешнем давлении p, равном давлению жидкой фазы $p^{(1)}$; так как эти уравнения получены в результате разложения φ в ряд по степеням величины $(p^{(1)} - p^{(2)}) = \pm 2\sigma/a$, то они утрачивают силу при $a \to 0$.

Давление пара над искривленной поверхностью жидкости. Продифференцировав уравнение (2.44) по давлению p при $T = \text{const}$ и имея в виду, что $(\partial\varphi/\partial p)_T = v$, получим

$$v'' - v' = -(2\sigma v'/a_{\text{кр}}^2)(\partial a_{\text{кр}}/\partial p)_T + (2\sigma/a_{\text{кр}})(\partial v'/\partial p)_T.$$

Для жидкостей величина $(\partial v'/\partial p)_T$ настолько мала, что второй член правой части можно считать равным нулю. При температурах, не очень близких к критической, v'' много меньше v', причем при сравнительно малых давлениях пара можно положить $v'' = RT/p$. Следовательно, в указанном приближении

$$(\partial a_{\text{кр}}/\partial p)_T = -[RT/(2\sigma v')](a_{\text{кр}}^2/p).$$

Проинтегрировав это уравнение и учитывая, что p при $a_{\text{кр}} \to \infty$ равняется давлению насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости p_S, получим

$$p^{(2)} = p_S \exp\,[2\sigma v'/(a_{\text{кр}} RT)]. \tag{2.45}$$

Из этой формулы видно, что давление пара над жидкой каплей, находящейся в равновесии с паром, больше давления насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости в $\exp\,[2\sigma v'/(a_{\text{кр}} RT)]$ раз.

Давление в паровом пузырьке, находящемся в равновесии с жидкостью, согласно общей формуле (2.37) всегда больше давления жидкости на величину $2\sigma/a_{\text{кр}}$, т. е.

$$p^{(2)} = p^{(1)} + 2\sigma/a_{\text{кр}}. \tag{2.46}$$

Степень перегрева жидкости при кипении и переохлаждения пара при конденсации. С помощью уравнения (2.36) 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 некоторое искривление, так что радиус кривизны ее стал равным a (т. е. изменился от ∞ до a), причем внешнее давление на жидкую фазу осталось прежним.

Так как, по предположению, давление жидкой фазы одинаково до искривления поверхности и после, то согласно уравнению (2.36) температура, имеющая для обеих сосуществующих фаз одно и то же значение, должно измениться; равным образом изменится и давление второй фазы. Температура находящихся в равновесии фаз при искривленной поверхности раздела 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 (2.36), получим

$$\Delta T = 2\sigma v'' T_S/(a_{кр}\, r). \qquad (2.47)$$

Формула (2.47) относится к паровому пузырьку, находящемуся в равновесии с жидкостью; v'', r, σ — соответственно значения объема насыщенного пара, теплоты испарения и коэффициента поверхностного натяжения при температуре T_S (т. е. до изменения кривизны поверхности). Из формулы (2.47) следует, что $\Delta T > 0$, 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:

$$\Delta T = -2\sigma v' T_S/(a_{кр} r). \qquad (2.48$$

В рассматриваемом случае $\Delta T < 0$.

Формула (2.47) 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 тот же радиус, что и выступы (впадины) шероховатости нагреваемых стенок сосуда.

Степень перегрева жидкостей может достигать при нормальном давлении нескольких десятков и даже сотен градусов. В табл. 2.2 приведены экспериментальные данные для максимальной степени перегрева некоторых углеводородов* при различных значениях давления на жидкость.

Таблица 2.2

Степень перегрева жидкостей

Жидкость	Давление, *бар*	Температура насыщения, °К	Степень перегрева $\Delta T = T - T_s$	Жидкость	Давление, *бар*	Температура насыщения, °К	Степень перегрева $\Delta T = T - T_s$
Н-гексан ($p_к$=	1,0	342,0	113,6	Циклогексан ($p_к$=	1,0	353,8	138,0
=30,3 *бар*	8,0	430,0	36,5	=40,4 *бар*,	7,2	437,3	62,5
$T_к$=	16,6	468,3	13,5	$T_к$=	11,1	462,1	42,2
=508,0° К)	20,3	480,8	6,6	=573,3° К)	21,6	505,9	12,4
					25,5	518,0	5,3

Состояние перегретой жидкости является, как мы уже знаем из § 2.3, 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; например, теплоемкость c_p перегретой жидкости отличается от теплоемкости жидкости на линии насыщения не более чем на 10%.

Формула (2.48) позволяет вычислить степень переохлаждения пара при конденсации его в условиях неизменного давления.

* В органических жидкостях стабильные газовые микрозародыши, как показывают новейшие исследования, по-видимому, отсутствуют.

Размеры зародышей новой фазы. Когда в одной из фаз вещества образуется некоторое количество новой фазы, то энергия Гиббса всей системы изменяется. Это изменение состоит из двух членов, первый из которых равен 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. При образовании в паровой фазе жидкой сферической капельки энергия Гиббса системы изменится на величину

$$\Phi - \Phi^{(2)} = (\varphi_\infty^{(1)} - \varphi^{(2)})\ (4\pi a^3/3v') + 4\pi\sigma a^2.$$

Химический потенциал паровой фазы справа от точки пересечения изобар $\varphi^{(1)}$ и $\varphi^{(2)}$ (см. рис. 2.2), отвечающей равновесию жидкой и паровой фаз при данной температуре, больше химического потенциала жидкой фазы, поэтому $\varphi_\infty^{(1)} - \varphi^{(2)} < 0$. Если радиус a мал, то в выражении для $\Phi - \Phi^{(2)}$ преобладает второй член, и, следовательно, $\Phi - \Phi^{(2)} > 0$, т. е. образование жидкой капли очень малого размера приведет к возрастанию энергии Гиббса (рис. 2.13). Возрастание Φ продолжается до тех пор, пока первый член не сравняется со вторым, после чего Φ начнет убывать. При образовании парового пузырька в жидкой фазе энергия Гиббса возрастает на величину

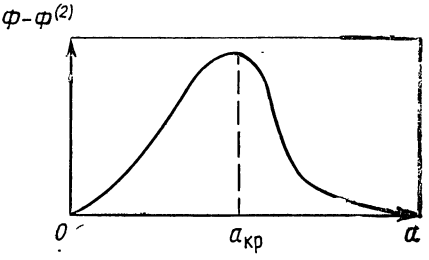


Рис. 2.13. Зависимость химического потенциала газообразной фазы от радиуса образующейся жидкой капельки

$$\Phi - \Phi^{(1)} = (\varphi_\infty^{(2)} - \varphi^{(1)})\ (4\pi a^3/3v'') + 4\pi\sigma a^2.$$

В этом случае первый член также отрицателен: это ясно из того, что образование паровой фазы в жидкой характеризуется состояниями слева от точки пересечения, где $\varphi'' < \varphi'$ (см. рис. 2.2). Как и ранее, энергия Гиббса с ростом a сначала возрастает, достигает максимума и затем убывает.

Устойчивое равновесное состояние термодинамической системы при данных p и T соответствует, как это было показано в § 2.2, минимуму энергии Гиббса Φ. Состояние рассматриваемой двухфазной системы с максимумом Φ, достигаемое при определенном значении радиуса капельки жидкости (либо парового пузырька), неустойчиво, при переходе через него происходит спонтанный рост новой фазы.

Критические значения $a^{(1)}$ и $a^{(2)}$, отвечающие максимуму Φ и определяемые условием $\partial\Phi/\partial a = 0$, представляют собой размеры сферических зародышей новой фазы, т. е. радиус $a_{кр}^{(1)}$ жидкой капли и радиус $a_{кр}^{(2)}$ парового пузырька; на основании предыдущего они равны $a_{кр}^{(1)} = 2\sigma v'/(\varphi^{(2)} - \varphi_\infty^{(1)})$; $a_{кр}^{(2)} = 2\sigma v''/(\varphi^{(1)} - \varphi_\infty^{(2)})$. Если в этих выражениях заменить φ на $i - Ts$ и учесть, что при малых степенях переохлаждения или перегрева основной фазы $i^{(2)} - i^{(1)} = r$; $s^{(2)} - s^{(1)} = r/T$, то после очевидных преобразований будем иметь

$$a_{кр}^{(1)} = 2\sigma v' T_S/[r\ (T_S - T)]; \quad a_{кр}^{(2)} = 2\sigma v'' T_S/[r\ (T - T_S)]. \qquad (2.49)$$

Полученные выражения совпадают с условиями (2.47) и (2.48), т. е. последние могут непосредственно использоваться для вычисления размеров зародышей новой фазы. Этот вывод очевиден, поскольку уравнения (2.47) и (2.48) относятся к состоянию равновесия, а зародыши радиусом $a_{кр}^{(1)}$ и $a_{кр}^{(2)}$ новой фазы находятся в равновесии, хотя и неустойчивом, с исходной фазой.

Для системы основная фаза + зародыш новой фазы справедлива формула Клаузиуса—Клапейрона. Действительно, допустим, 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 $dp_з$), так, чтобы выполнялось равенство

$$\varphi\ (p + dp,\ T + dT) = \varphi_з\ (p_з + dp_з,\ T + dT),$$

причем $p_з - p = 2\sigma/a$.

Здесь индексом «з» обозначена фаза, зародыш которой возникает в основной фазе (т. е. новая фаза). Разложив φ и $\varphi_з$ в ряд по степеням dp и dT и учитывая, что в исходном состоянии равновесия $\varphi(p, T) = \varphi_з(p_з, T)$, получим $vdp - v_з dp_з + (r/T)\,dT = 0$, где r — теплота перехода из основной фазы в фазу зародыша.

Так как $dp - dp_з = (2\sigma/a^2)\,da$, то из полученного соотношения следует:

$$(v - v_з)\,dp + (r/T)\,dT + (2\sigma v_з/a^2)\,da = 0;$$

$$(v - v_з)\,dp_з + (r/T)\,dT + (2\sigma v/a^2)\,da = 0.$$

Из этих уравнений вытекает, что при $a = \text{const}$

$$(\partial p/\partial T)_a = (\partial p_з/\partial T)_a = r/[T(v_з - v)], \tag{2.50}$$

причем $r/(v_з - v) = r/(v'' - v')$.

Таким образом, формула Клаузиуса—Клапейрона сохраняет свою силу для системы основная фаза — зародыш новой фазы.

Для малых степеней перегрева жидкости или переохлаждения пара из формулы Клаузиуса—Клапейрона имеем

$$p - p_S = r\,(T - T_S)/[T_S\,(v'' - v')].$$

Воспользовавшись этим соотношением, перепишем выражение для $a_{кр}$ в виде

$$a_{кр}^{(1)} = \frac{2\sigma v'}{(p - p_S)(v'' - v')}; \quad a_{кр}^{(2)} = \frac{2\sigma v''}{(p_S - p)(v'' - v')}. \tag{2.51}$$

Из равенства $vdp + v_з dp_з + (r/T)\,dT = 0$ при $T = \text{const}$ вытекает $v(p - p_S) = v_з(p_з - p_S)$.

Прибавив и отняв член $(p - p_S)\,v_з$ от левой части, получим

$$p_з - p = \frac{v - v_з}{v_з}(p - p_S).$$

Выясним теперь связь между размером зародыша и полезной внешней работой обратимого образования зародыша $l_{мин}$.

До образования зародыша объем исходной основной фазы может быть представлен в виде $V + (4\pi/3)\,a^3$; давление основной фазы равно p. После образования зародыша объем системы основная фаза — зародыш не изменился, а давление в той области, где появился зародыш, стало равным $p_з$, т. е. изменилось от p до $p_з$. На это должна быть затрачена полезная внешняя работа $(p_з - p)\,(4\pi/3)\,a^3$; кроме того, образование поверхностного слоя потребует работы $4\pi\sigma a^2$. Следовательно, $l_{мин}$ составит

$$l_{мин} = -(p_з - p)\,4\pi a^3/3 + 4\pi\sigma a^2.$$

Так как $p_з - p = 2\sigma/a$, то выражение для $l_{мин}$ может быть переписано в виде

$$l_{мин} = (16\pi/3)\,[\sigma^3/(p_з - p)^2].$$

Подставив полученное выше значение $p_з - p$ в выражение для $l_{мин}$ и заменив далее $p - p_з$ на $r\,(T - T_S)/[T_S\,(v_з - v)]$, получим

$$l_{мин} = \frac{16\pi\sigma^3 v_з^2}{3(v - v_з)^2(p - p_S)^2} = \frac{16\pi\sigma^3 v_з^2 T_S}{3r^2(T - T_S)^2}. \tag{2.52}$$

Правая часть выражения (2.52) положительна; это означает, что до образования зародыша основная фаза находится в метастабильном состоянии; значение $l'_{мин}$ — мера устойчивости исходной метастабильной фазы.

Воспользовавшись полученными выше результатами, можно с достаточной полнотой описать процессы конденсации пара и кипения жидкости.

Если в паровой фазе образовалась жидкая капелька радиусом $a_{кр}^{(1)}$, то такая капелька находится в равновесии с окружающим ее паром, если давление пара $p^{(2)}$ удовлетворяет соотношению (2.45); однако это равновесие не будет устойчивым, вследствие чего начнется спонтанный рост капельки.

Действительно, для капелек радиусом большим $a_{кр}^{(1)}$ давление пара, определяемое формулой (2.45), слишком велико. Давление пара может понизиться вследствие конденсации части пара на этих капельках; однако в результате этого размеры капелек еще более возрастут. Другими словами, по отношению к капельке радиусом большим $a_{кр}^{(1)}$ пар, находившийся вначале в равновесии с каплей радиусом $a_{кр}$, окажется неустойчивым; если поместить подобную капельку в пар, последний начнет конденсироваться на капле до полного перехода в жидкую фазу. Рост капелек сверхкритического размера происходит как вследствие присоединения к ним отдельных молекул, так и в результате слияния капелек докритического размера.

Если начальный размер капельки меньше $a_{кр}^{(1)}$, то такая капелька не может существовать в течение длительного времени и будет быстро уменьшаться 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. Другими словами, состояние системы в виде жидкой капельки и пара неустойчиво: оно представляет собой метастабильное состояние — как только радиус жидкой капельки при данной температуре T и давлении пара p достигнет значения $a_{кр}^{(1)}$, произойдет спонтанная конденсация пара.

Образование зародышевых капелек, как известно, весьма облегчается, если в паре имеются посторонние центры конденсации. При отсутствии их зародышевые капли могут образовываться только вследствие флуктуаций плотности паровой фазы, т. е. за счет 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 большим p_S. Экспериментальное изучение процесса конденсации показало, что степень перенасыщения пара, т. е. отношение p/p_S, достигает при нормальных условиях значений 3—5.

В жидкой фазе паровой пузырек радиусом меньшим $a_{кр}^{(2)}$ неустойчив, тогда как по отношению к паровому пузырьку большего радиуса неустойчива сама жидкость.

Система из паровой фазы и жидкой капельки размером $a_{кр}^{(1)}$ или из жидкой фазы и парового пузырька радиусом $a_{кр}^{(2)}$ метастабильна; неустойчивость состояния проявляется сразу же, как только в системе возникает зародыш новой фазы (жидкая капелька, паровой пузырек), размер которого 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 исходной основной фазы в новую. С увеличением степени перенасыщения пара или степени перегрева жидкости критический радиус зародыша новой фазы уменьшается, и, следовательно, вероятность появления зародыша размером больше критического возрастает. Когда давление пара настолько увеличится (а в противоположном случае, т. е. при испарении, давление жидкой фазы настолько уменьшится), что критический размер достигнет размера нескольких молекул, вероятность образования зародыша станет практически равной единице. Зародыши новой фазы образуются спонтанно в результате случайного сближения либо, наоборот, удаления нескольких молекул друг от друга при их беспорядочном тепловом движении. Этим устанавливаются границы возможных значений пересыщения пара и перегрева жидкости.

Критический размер зародыша пропорционален коэффициенту поверхностного натяжения [согласно (2.50) при $\sigma = 0$ $a_{кр} = 0$]. Указанная зависимость объясняет, 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 фаза, кипение жидкости, а соответственно и конденсация насыщенного пара происходит без заметного перегрева жидкости и пересыщения пара. 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. В смачивающей стенку жидкости легко образуются разрывы («кавитационные» полости у стенки), что приводит к преимущественному возникновению паровых пузырьков на стенке, а не внутри жидкости. При полностью смачивающей стенку жидкости конденсация пара происходит непосредственно на стенках сосуда без образования зародышей и, следовательно, без пересыщения пара.

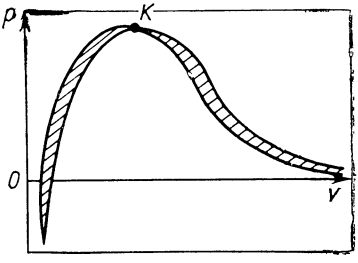


Рис. 2.14. Область метастабильных состояний жидкой и газообразной фаз

Уместно отметить, что кроме конденсации пара в сосуде больших размеров может иметь место еще так называемая капиллярная конденсация, происходящая в капиллярах, щелях и порах твердого тела при условии, что жидкая фаза смачивает поверхность твердого тела. Так как давление насыщенного пара над вогнутым мениском жидкости, образующимся в капиллярах, меньше, чем над плоской поверхностью, то в капиллярах конденсация пара начинается 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 и левой ветвью спинодали [т. е. кривой, уравнение которой есть $(\partial p/\partial v)_T = 0$] и между правыми ветвями указанных кривых (рис. 2.14). Каждая из этих областей сравнительно узка. 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 отрицательными давлениями; в этом случае левая граница области состояний перегретой жидкости при $p < 0$ — изотерма предельно низкой температуры, у которой $p_S \to 0$. 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) меньше химического потенциала основной фазы с содержащимися в ней зародышами новой фазы.

Трудность анализа свойств перегретой жидкости и пересыщенного пара связана с отсутствием достаточно точного уравнения состояния в области метастабильных состояний вещества. Уравнение Ван-дер-Ваальса, которое качественно описывает метастабильные состояния, для количественных расчетов мало пригодно. Для приближенного термодинамического описания метастабильных состояний можно использовать следующие исходные соотношения: условия равновесия основной фазы, находящейся в метастабильном состоянии с зародышами образующейся в ней новой фазы

$$\varphi(p, T) = \varphi_з(p_з, T); \quad p_з - p = 2\sigma/a,$$

и выражение для минимальной работы образования зародыша

$$l_{\text{мин}} = 16\pi\sigma^3/[3\ (p_з - p)^2].$$

В перегретой жидкости вследствие малой сжимаемости химический потенциал с достаточной степенью точности может быть представлен суммой двух первых членов разложения его в ряд по степеням $p - p_S$: $\varphi^{ж}\ (p, T) = \varphi'\ (p_S, T) + v'\ (p - p_S)$.

В пересыщенном паре, объем которого сильно меняется с давлением, подобная аппроксимация не пригодна. Чтобы получить приемлемое выражение для химического потенциала пересыщенного пара, следует принять его равным $\varphi^{г}\ (p, T) = RT \ln p + f\ (T)$.

При относительно слабых перегревах, как было показано раньше, $p_з - p = \frac{v - v_з}{v_з}(p - p_S)$. Рассмотрим перегретую жидкость; для нее справедливо последнее соотношение, а $v = v'$, $v_з = v''$, причем $v' \ll v''$. Заменив $p_з - p$ на $\sqrt{16\pi\sigma^3/(3l_{\text{мин}})}$, получим

$$-p + p_S = \sqrt{16\pi\sigma^3/(3l_{\text{мин}})}.$$

Величина $l_{\text{мин}}$ для парового пузырька, образующегося в жидкости, может быть оценена следующим путем. При постоянных давлениях и температуре (равных соответственно p, T) минимальная полезная внешняя работа равна убыли термодинамического потенциала $\Phi = I - TS$. Так как в жидкости (из-за малой сжимаемости последней) I не отличается от C_pT (причем C_p — настолько слабая функция температуры, что может считаться константой), то Φ, а следовательно, и $l_{\text{мин}}$ пропорциональны T; коэффициент пропорциональности для критического зародыша паровой фазы оказался, по данным опыта (как это было найдено Фюртом), 9,9 k, т. е. $l_{\text{мин кр}} = 9{,}9\ kT$, где k — константа Больцмана. Воспользовавшись этим значением $l_{\text{мин кр}}$, найдем

$$-p + p_S = 1{,}32\sigma^{3/2}/\sqrt{kT}. \qquad (2.53)$$

Это уравнение определяет предельное значение давления перегретой жидкости при температуре T, т. е. левую (жидкую) ветвь спинодали; сопоставление с экспериментальными данными указывает на достаточную точность этого уравнения, за исключением области критической точки.

Чтобы найти уравнение правой ветви спинодали, определяющее предельное давление пересыщенного пара, разложим обе части равенства $\varphi_з\ (p_з, T) = \varphi^{г}\ (p, T)$, где $\varphi_з = \varphi^{ж}$, в ряд по степеням $p_з - p_S$ и $p - p_S$; учитывая, что $\varphi_з\ (p_S, T) = \varphi^{г}\ (p_S, T)$, а $\varphi^{г} = RT \ln p + f\ (T)$, получим

$$v'\ (p_з - p_S) = RT\ \ln\ (p/p_S).$$

Так как $p_з$ значительно больше p_S, то без существенной погрешности величину p_S в левой части можно заменить p (причем в рассматриваемом случае $p_з - p = 2\sigma/a$, где a — радиус зародыша жидкой фазы). Выразив $p_з - p$ через $l_{\text{мин}}$ и учтя, что последнюю, так же как и в случае перегретой жидкости, можно представить в виде произведения безразмерной константы α' на kT, получим следующую формулу для предельной степени пересыщения:

$$\ln \frac{p}{p_S} = \frac{\alpha'\,\mu v'\,\sigma^{3/2}}{k^{3/2}\,T^{3/2}}. \qquad (2.54)$$

Это соотношение совпадает с известной формулой Фольмера, выведенной им статистическим методом; T — температура пересыщенного пара; значение v' отнесено к температуре насыщения T_S, соответствующей давлению p_S, а σ — к температуре T. Значение константы α' может быть определено из опытных данных для предельной степени пересыщения. Если воспользоваться опытными данными для воды, полученными при исследовании адиабатического истечения насыщенного водяного пара через сопла Лаваля, то α' близко к 0,89.

Явление пересыщения почти всегда имеет место при адиабатическом истечении насыщенного и слегка перегретого (в частности, водяного) пара, вследствие чего для расчета процесса течения необходимо знать как границу пересыщения, так и свойства пересыщенного пара.

§ 2.6. ПЛАВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛА И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЖИДКОСТИ

Плавление и кристаллизация представляют собой универсальное физическое свойство вещества, присущее всем телам. Плавление состоит в переходе от строго упорядоченного расположения составляющих кристалл структурных частиц к беспорядочному (в жидкости, как уже отмечалось ранее, возможно сохранение ближнего, но не дальнего порядка) и с термодинамической точки зрения представляет собой фазовый переход 1-го рода типа порядок—беспорядок. Универсальность явлений плавления и кристаллизации обусловлена общностью межчастичного взаимодействия; существенное значение имеет не конкретный вид потенциала межчастичных сил, а его изменение в зависимости от расположения частиц в теле. Конкретный вид потенциала и его характерные параметры влияют лишь на температуру плавления, теплоту плавления, изменение удельного объема, но не на характер поведения термодинамических функций на кривой плавления, который качественно должен быть аналогичен у всех веществ.

Равновесному сосуществованию кристаллической и жидкой фаз отвечает любая из точек кривой плавления (см. рис. 2.4, 2.9). Эта кривая, как уже подчеркивалось ранее, не имеет критической точки. Если ограничиться областью не слишком высоких давлений (во всяком случае меньших астрофизических значений их, при которых имеют место квантовые эффекты), то кривые плавления всех веществ обладают следующими общими особенностями.

При сжатии температура плавления возрастает (у веществ с $dp/dT > 0$). Для некоторых веществ уже при не очень значительных давлениях наблюдается максимум на кривой плавления $T(p)$; это означает, что в области максимума в результате сжатия изменяется вид потенциала межчастичного взаимодействия; в дальнейшем (возможно, при переходе через ряд фазовых превращений) происходит восстановление первоначального вида потенциала, т. е. за максимумом, по-видимому, всегда находится минимум, по прохождении которого кривая плавления принимает нормальный ход. Если в тройной точке $dp/dT < 0$, то с ростом давления следует ожидать появления на кривой плавления минимума (в этом случае первый максимум кривой плавления как бы попадает в область $T < T_{тр}$ и поэтому не наблюдается).

Вторая общая особенность кривых плавления — одинаковость, или, точнее, близость численного значения так называемой молярной энтропии плавления $S_\mu^{ж} - S_\mu^{кр}$ при высоких значениях T.

Обе особенности могут быть записаны в следующем виде [6]: при больших температурах плавления с ростом T (в области $dp/dT > 0$)

$$(V_\mu^{ж} - V_\mu^{кр})/V_\mu^{кр} \to \text{const}; \quad (S_\mu^{ж} - S_\mu^{кр})/R_\mu \to \text{const}.$$

Причем $(S_\mu^{ж} - S_\mu^{кр})/R_\mu$ является с достаточно хорошим приближением одинаковой функцией $(V_\mu^{ж} - V_\mu^{кр})/V^{кр}$ для всех веществ, такой, что при $(V_\mu^{ж} - V_\mu^{кр})/V_\mu^{кр} \to 0$ значение $(S_\mu^{ж} - S_\mu^{кр})/R_\mu$ равно $\ln 2$. Можно полагать, что значение $S_\mu^{ж} - S_\mu^{кр} = R_\mu \ln 2$ представляет собой вклад в энтропию плавления, связанный с уничтожением «дальнего порядка» при плавлении.

Размер кристаллического зародыша. Жидкая фаза обычно полностью смачивает поверхность кристаллической фазы того же вещества, и поэтому для образования жидкого слоя на поверхности плавящегося кристалла не требуется затраты работы. Вследствие этого плавление кристалла происходит без перегрева (если только поверхность кристалла открыта), причем сам процесс плавления состоит в беспрепятственном образовании слоя жидкой фазы на поверхности плавящегося кристалла;

другими словами, при плавлении кристалла стадия образования зародышей жидкой фазы отсутствует.

Наоборот, кристаллизация жидкости сопровождается переохлаждением, причем размер зародыша кристаллической фазы на основании формулы (2.48)

$$a_{\text{кр}}^{\text{кр}} = \frac{2\sigma^{\text{кр}-\text{ж}} v^{\text{кр}} T_{\text{пл}}}{r_{\text{пл}} \Delta T}. \qquad (2.55)$$

Здесь $\sigma^{\text{кр}-\text{ж}}$ — поверхностное натяжение на границе жидкость — кристалл; $v^{\text{кр}}$ — удельный объем кристаллической фазы; $T_{\text{пл}}$ — температура равновесия жидкой и кристаллической фаз при давлении плавления и плоской поверхности раздела фаз; $\Delta T = T_{\text{пл}} - T$ — степень переохлаждения жидкой фазы. Максимальное переохлаждение может достигать у некоторых металлов 300 и более градусов (приближенно $\Delta T_{\text{макс}} \approx 0{,}2\ T_{\text{пл}}$).

Дислокации приводят к увеличению энергии Гельмгольца и Гиббса кристалла и поэтому могут в принципе оказывать влияние на процесс кристаллизации. Так как дислокации образуются в процессе зарождения и роста кристалла (по-видимому, вследствие значительных температурных градиентов, возникающих при этом), то они влияют также и на размеры зародыша кристаллической фазы.

На процесс плавления дислокации, по-видимому, не влияют, так как вблизи точки плавления плотность дислокаций внутри кристалла обращается в нуль [7]. Однако на поверхности кристалла всегда имеются дефекты, в том числе почти вышедшие на поверхность дислокации, которые играют роль центров плавления.

Что касается кристаллизации жидкой фазы, то этому процессу дислокации способствуют. Действительно, вышедшие на поверхность кристаллического зародыша дислокации приводят к уменьшению свободной поверхности, на которой действуют силы поверхностного натяжения. (Поскольку область между двумя соседними вышедшими на поверхность дислокациями, отстоящими друг от друга на расстояние порядка межатомного расстояния в кристалле, по существу относится к твердофазному состоянию, т. е. свободна от действия поверхностного натяжения.) Кроме того, находящиеся на поверхности зародыша дислокации должны играть роль центров кристаллизации; это ясно из того, что заполнение области между двумя соседними поверхностными дислокациями закристаллизовавшимся веществом приводит к уменьшению энергии Гиббса [на величину энергии Гиббса этих дислокаций $2\,(b^2Gl/2)$, где l — длина дислокации] и, следовательно, является термодинамически выгодным.

§ 2.7. КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Критическая точка. Кривые фазовых переходов второго и первого рода вообще могут пересекаться друг с другом. Однако если провести эти кривые на плоскости p — T, то будет ясно, что кривая фазового перехода второго рода не может просто оканчиваться в какой-либо точке этой плоскости, но должна непрерывным образом переходить в кривую фазового перехода первого рода; указанная непрерывность вытекает из того, что, как было показано в § 2.3, производные dv/dT, dv/dp, ds/dT, ds/dv, dp/dT и т. д. не претерпевают при фазовых переходах второго рода скачков.

Точку, в которой кривая фазового перехода второго рода непрерывно переходит в кривую фазового перехода первого рода, называют *критической*.

Из сказанного вытекают следующие выводы: а) если на кривой плавления имеется критическая точка, то выше этой точки должна была бы располагаться линия фазовых переходов второго рода. Как уже отмечалось, критической точки этого типа, по-видимому, не существует; б) конечная точка кривой фазового перехода первого рода жидкость — газ должна быть критической точкой и притом такой, в которой линия фазовых переходов второго рода вырождается в эту единственную изолированную точку. Эта критическая точка отвечает фазовому переходу второго рода типа беспорядок — беспорядок (поскольку фазовый переход первого рода

жидкость — газ также относится к этому типу). Такая критическая точка действительно существует: она характеризует критическое состояние вещества на границе однородных и двухфазных состояний.

Ниже критическое состояние рассматривается на основе работы [8].

Критическая точка — предельное состояние однородного тела. Как было показано в § 2.2, устойчивое состояние однородного тела характеризуется минимумом внутренней энергии U, рассматриваемой как функция объема V и энтропии S. Следовательно, вторая вариация δ^2U в состоянии устойчивого равновесия положительна, т. е.

$$(\partial^2U/\partial S^2)\,\delta S^2 + 2\,(\partial^2U/\partial S\partial V)\,\delta S\delta V + (\partial^2U/\partial V^2)\,\delta V^2 > 0.$$

Критическому состоянию вещества соответствует тот случай экстремума U (S, V) когда $\delta^2U = 0$, т. е. критическая точка представляет собой предельное состояние однородного тела. Строгое доказательство равенства δ^2U $(V, S) = 0$ в критической точке будет дано ниже; сейчас же целесообразно проанализировать это равенство более подробно.

Перепишем условие $\delta^2U = 0$ в виде

$$\frac{\partial^2U}{\partial S^2}\left(\frac{dS}{dV}\right)^2 + 2\frac{\partial^2U}{\partial S\partial V}\frac{dS}{\partial V} + \frac{\partial^2U}{\partial V^2} = 0. \tag{2.56}$$

Это — квадратное уравнение относительно значения производной dS/dV в критической точке; так как эта производная должна иметь одно-единственное значение, то оба корня уравнения (2.56) должны быть равны друг другу, т. е.

$$\left(\frac{\partial^2U/\partial S\partial V}{\partial^2U/\partial S^2}\right)^2 - \frac{(\partial^2U/\partial V^2)}{(\partial^2U/\partial S^2)} = 0; \tag{2.57}$$

$$\frac{dS}{dV} = -\frac{\partial^2U/\partial S\partial V}{\partial^2U/\partial S^2}. \tag{2.58}$$

Рассмотрим сначала первое из полученных равенств. Так как

$$\partial^2U/\partial V\partial S = (\partial T/\partial V)_S; \quad \partial^2U/\partial V^2 = -(\partial p/\partial V)_S; \quad (\partial^2U/\partial S^2) = (\partial T/\partial S)_V = T/C_V,$$

то рассматриваемое равенство имеет вид

$$(C_V^2/T^2)\,(\partial T/\partial V)_S^2 + (C_V/T)\,(\partial p/\partial V)_S = 0.$$

Но согласно известным термодинамическим соотношениям

$$(\partial T/\partial V)_S = -(T/C_V)\,(\partial p/\partial T)_V; \qquad (\partial p/\partial V)_S = (\partial p/\partial V)_T - (T/C_V)\,(\partial p/\partial T)_V^2.$$

Подставив эти значения в исходное равенство, получим

$$(\partial p/\partial T)_V^2 + (C_V/T)\,(\partial p/\partial V)_T - (\partial p/\partial T)_V^2 = (C_V/T)\,(\partial p/\partial V)_T = 0.$$

При любой температуре, кроме $T = 0$, теплоемкость C_V отлична от нуля; поэтому в критическом состоянии $(\partial p/\partial V)_T = 0$.

Критическое состояние, хотя оно и является предельным состоянием однородного тела, должно, как и любое другое состояние однородного тела, соответствовать минимуму U (S, V). Но при $\delta^2U = 0$ и наличии условия (2.57) минимум внутренней энергии имеет место, если

$$\delta^2U = \delta^3U = 0; \qquad \delta^4U > 0. \tag{2.59}$$

Условие $\delta^3U = 0$ приводит к кубичному относительно dS/dV уравнению:

$$\left(\frac{dS}{dV}\right)^3 + 3\frac{\partial^3U/\partial S^2\partial V}{\partial^3U/\partial S^3}\left(\frac{dS}{dV}\right)^2 + 3\frac{\partial^3U/\partial S\partial V^2}{\partial^3U/\partial S^3}\frac{dS}{dV} + \frac{\partial^3U/\partial V^3}{\partial^3U/\partial S^3} = 0.$$

Но в критическом состоянии dS/dV имеет одно-единственное значение, равное, как было показано выше, $-\dfrac{\partial^2U}{\partial s\,\partial V}\Big/\dfrac{\partial^2U}{\partial S^2}$. Следовательно, все три корня этого уравнения

одинаковы, и поэтому само уравнение может быть записано в виде

$$\left(\frac{dS}{dV}+\frac{\partial^2 U/\partial S\partial V}{\partial^2 U/\partial S^2}\right)^3=0.$$

Из сопоставления коэффициентов обоих выражений следует:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial^2 U/\partial S\partial V}{\partial^2 U/\partial S^2}&=\frac{\partial^3 U/\partial S^2\partial V}{\partial^2 U/\partial S^3};\\ \left(\frac{\partial^2 U/\partial S\partial V}{\partial^2 U/\partial S^2}\right)^2&=\frac{\partial^3 U/\partial S\partial V^2}{\partial^3 U/\partial S^3};\\ \left(\frac{\partial^2 U/\partial S\partial V}{\partial^2 U/\partial S^2}\right)^3&=\frac{\partial^3 U/\partial V^3}{\partial^3 U/\partial S^3}.\end{aligned}\right\}\qquad(2.60)$$

Первое и второе из полученных соотношений приводят к равенству

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\Big/\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V=\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\Big/\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V.$$

Правые части этих равенств выражают предусмотренную правилом Лопиталя процедуру раскрытия неопределенности типа 0/0 или ∞/∞, примененную к отношению $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\Big/\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$. Следовательно, в критическом состоянии это отношение представляет собой неопределенность типа 0/0 (но не ∞/∞, так как $C_V\neq 0$), т. е. $(\partial T/\partial V)_S=0$; $(\partial T/\partial S)_V=0$. Второе из этих соотношений означает, что в критическом состоянии изохорная теплоемкость имеет бесконечно большое значение:

$$C_{V,\,\text{к}}\to\infty.$$

Рассмотренное равенство может быть переписано еще и так:

$$\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V}=\frac{\frac{\partial}{\partial S}\left\{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V\right\}}{\frac{\partial}{\partial S}\left\{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\right\}}.$$

По тем же соображениям, которые были высказаны раньше, отсюда следует, что в критическом состоянии $(\partial p/\partial S)_V=0$, а так как $(\partial p/\partial S)_V=-(\partial p/\partial V)_S\times(\partial T/\partial p)_S$ (причем $(\partial T/\partial p)_S$ имеет в критической точке конечное, не равное нулю значение), то $(\partial p/\partial V)_S=0$. Таким образом, в критическом состоянии как изотермическая, так и адиабатическая сжимаемость обращается в бесконечность. Из соотношений (2.60) и (2.58) далее видно, что первая, вторая и третья степени $\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\Big/\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}=-\frac{dS}{\partial V}$ пропорциональны $1\Big/\frac{\partial^3 U}{\partial S^3}$. Так как ниоткуда не следует, что между третьими частными производными от U существуют определенные связи, приводящие к указанной зависимости, а левая часть каждого из выражений (2.60) представляет собой неопределенность 0/0, то правомерно предположить, что и правая часть этих выражений есть неопределенность того же типа, т. е. $\partial^3 U/\partial S^3=0$, а следовательно, и $\partial^3 U/\partial S^2\partial V=\partial^3 U/\partial S\partial V^2=\partial^3 U/\partial V^3=0$. Это означает, что*

$$\left.\begin{aligned}(\partial^2 T/\partial S^2)_V&=0;\qquad(\partial^2 p/\partial V^2)_S=0;\\ (\partial^2 T/\partial V^2)_S&=-\partial^2 p/\partial V\partial S=0;\\ (\partial^2 p/\partial S^2)_V&=-\partial^2 T/\partial S\partial V=0,\end{aligned}\right.$$

причем

$$\frac{\partial^2 p}{\partial S\partial V}\Big/\frac{\partial^2 T}{\partial S\partial V}=\frac{dS}{dV}.$$

* На обращение $(\partial^2 p/\partial V^2)_S$ в нуль в критической точке было впервые указано в работе [9].

Равенства $(\partial^2 T/\partial S^2)_V = 0$, $(\partial^2 p/\partial V^2)_S = 0$ находятся в согласии с условиями устойчивости $(\partial T/\partial S)_V > 0$, $(\partial p/\partial V)_S < 0$ и могли бы быть получены из последних* с учетом того, что в критической точке $(\partial T/\partial S)_V = 0$, $(\partial p/\partial V)_S = 0$. Ясно также, что условие устойчивости $(\partial p/\partial V)_T < 0$ приводит при $(\partial p/\partial V)_T = 0$ к равенству $(\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$. Отметим попутно, что полученные результаты указывают на обращение в нуль всех коэффициентов при степенях δS и δV в выражениях для $\delta^2 U$ и $\delta^3 U$. Следовательно, в критическом состоянии

$$(\partial p/\partial V)_T = (\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0; \qquad (\partial p/\partial V)_S = (\partial^2 p/\partial V^2)_S = 0;$$
$$(\partial T/\partial S)_V = (\partial^2 T/\partial S^2)_V = 0. \tag{2.61}$$

Из этих равенств вытекает, что критическая точка есть точка перегиба проходящих через эту точку изотермы, изохоры, изоэнтропы.

Воспользовавшись термодинамическим соотношением

$$c_p - c_V = -T \frac{(\partial p/\partial T)_V^2}{(\partial p/\partial V)_T}$$

и имея в виду, что в критической точке $(\partial p/\partial V)_T = 0$, заключаем далее, что

$$C_{p,\,к} \to \infty.$$

Критическая точка — особый случай фазового перехода второго рода. Если исходить из классификации фазовых переходов, то переход от жидкости к пару (или обратно) в критической точке должен рассматриваться, что уже отмечалось ранее, 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:

$$(\partial^2\varphi/\partial p^2)_T = (\partial v/\partial p)_T \to -\infty; \qquad (\partial^2\varphi/\partial T^2)_p = c_p/T \to \infty.$$

Критическая точка — особый случай фазового перехода второго рода. Эта особенность заключается в том, что знаки производных dv/dT и ds/dT на левой и правой ветвях кривой фазового равновесия (т. е. у жидкости, находящейся в равновесии с паром, и насыщенного пара) противоположны, и поэтому эти производные будут иметь в критической точке разные знаки в зависимости от того, совершается ли переход в критическую точку по кривой фазового равновесия со стороны насыщенного пара или со стороны находящейся с ним в равновесии жидкости. Но по условиям фазового перехода второго рода производные dv/dT, ds/dT должны иметь одинаковое значение для обеих фаз. Это условие выполнимо лишь в том случае, если производные dv/dT и ds/dT обращаются в критической точке в бесконечность, т. е.

$$dv'/dT = -dv''/dT = \infty; \qquad ds'/dT = -ds''/dT = \infty.$$

С помощью этих уравнений и полученных ранее выражений для ряда производных легко определить значения полной производной d^2T/dv^2 в критической точке. Действительно,

$$\frac{d^2T}{dv^2} = \left(\frac{\partial^2 T}{\partial v^2}\right)_S + 2\frac{\partial^2 T}{\partial v \partial s}\frac{ds}{dv} + \left(\frac{\partial^2 T}{\partial s^2}\right)_V \left(\frac{ds}{dv}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_V \frac{d^2 s}{dv^2} = 0.$$

Выше, исходя из рассмотрения критического состояния как предельного состояния однородного тела, были получены важные выводы о свойствах вещества

* Некоторая трудность, однако не принципиальная, заключается в том, что изоэнтропа и изохора, проходящие через критическую точку, при $T < T_к$ попадают в область двухфазного состояния, чего не происходит с критической изотермой.

в критическом состоянии. Не менее интересные следствия вытекают из анализа критической точки как предельного состояния двухфазной системы. Такое рассмотрение прежде всего позволяет достаточно просто доказать равенство $\delta^2 U\ (V,\ S) = 0$ в критической точке. Рассмотрим для этого точки *1* и *2* соответственно на левой и правой ветвях кривой фазового равновесия (см. рис. 2.11), соответствующие одному и тому же значению давления $p = p_1$, а следовательно, и температуры $T = T_1$. Пусть эти точки находятся вблизи критической точки; относительно внутренней энергии предполагается, что при $T < T_к$ величина U есть непрерывная функция в интервале состояний 1 —2. Разложив U в ряд по степеням $S - S_1$ и $V - V_1$, будем иметь

$$U_2 = U_1 + \frac{\partial U}{\partial S_1}(S_2 - S_1) + \frac{\partial U}{\partial V_1}(V_2 - V_1) + \left\{\frac{1}{2}\frac{\partial^2 U}{\partial S_1^2}(S_2 - S_1)^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{\partial^2 U}{\partial S_1 \partial V_1}(S_2 - S_1)(V_2 - V_1) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 U}{\partial V_1^2}(V_2 - V_1)^2\right\} + \left\{\frac{1}{6}\frac{\partial^3 U}{\partial S_1^3}(S_2 - S_1)^3 + \ldots\right\},$$

где $\partial U/\partial S_1 = T_1$, $\partial U/\partial V_1 = -p_1$.

Воспользуемся теперь формулой Клаузиуса—Клапейрона, которую напишем следующим образом:

$$\frac{dp}{dT_1} = \frac{1}{T_1}\frac{\Phi_1 - \Phi_2 + U_2 - U_1 + p_1(V_2 - V_1)}{V_2 - V_1}.$$

На основании равенства $\varphi_1(p_1, T_1) = \varphi_2(p_1, T_1)$ находим отсюда

$$U_2 - U_1 = \left(T_1\frac{dp}{dT_1} - p_1\right)(V_2 - V_1).$$

Подставим это значение $U_2 - U_1$ в разложение для U_2. Заменим далее во втором члене правой части разложения величину $S_2 - S_1$ на $\frac{dp}{dT_1}(V_2 - V_1)$, а в третьем и четвертом членах вынесем за скобку малую, но конечную величину $(V_2 - V_1)^2$ и $(V_2 - V_1)^3$ соответственно; тогда

$$\left(T_1\frac{dp}{dT_1} - p_1\right)(V_2 - V_1) = T_1\frac{dp}{dT_1}(V_2 - V_1) - p_1(V_2 - V_1) +$$
$$+ \frac{1}{2}\left\{\frac{\partial^2 U}{\partial S_1^2}\left(\frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}\right)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S_1 \partial V_1}\frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} + \frac{\partial^2 U}{\partial V_1^2}\right\}(V_2 - V_1)^2 +$$
$$+ \frac{1}{6}\left\{\frac{\partial^3 U}{\partial S_1^3}\left(\frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}\right)^3 + \ldots\right\}(V_2 - V_1)^3.$$

После приведения подобных членов и деления на конечную величину $(V_2 - V_1)^2$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S_1^2}\left(\frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}\right)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S_1 \partial V_1}\frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} + \frac{\partial^2 U}{\partial V_1^2} +$$
$$+ \frac{1}{3}\left\{\frac{\partial^3 U}{\partial S_1^3}\left(\frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}\right)^3 + \ldots\right\}(V_2 - V_1) = 0.$$

При стремлении $V_2 - V_1$ к нулю, т. е. при приближении к критической точке, $(S_2 - S_1)/(V_2 - V_1) \to dS/dV$ в критической точке, и, следовательно,

$$(\partial^2 U/\partial S_к)(\partial S/\partial V_к)^2 + 2(\partial^2 U/\partial S_к)(dS/dV_к) + \partial^2 U/\partial V_к^2 = 0,$$

т. е. в критической точке $\delta^2 U\ (V,\ S) = 0$. Теперь становится совершенно ясным, что dS/dV в уравнении (2.56) представляет собой значение производной от S по V, взятой вдоль кривой фазового равновесия в критической точке. Так как $\partial^2 U/\partial S \partial V = -(\partial p/\partial s)_V$; а $\partial^2 U/\partial S^2 = (\partial T/\partial S)_V$, то из уравнения (2.58) следует $\partial S/dV = (\partial p/\partial T)_V$.

Соотношение (2.58) получено исходя из предположения, что в критической точке имеется только одно-единственное значение dS/dV (т. е. производная dS/dV в критической точке не претерпевает разрыва). Это предположение становится очевидным при рассмотрении критической точки как фазового перехода второго рода: при таких переходах производные dp/dT, dV/dT, dS/dT, а следовательно, и dS/dV одинаковы для обеих фаз, т. е. меняются при переходе через критическую точку непрерывно. Поскольку $(\partial p/\partial T)_V = dS/dV$, то ясно, что и производная $(\partial p/\partial T)_V$ имеет в критической точке одно-единственное значение.

Свойства вещества в критической точке. Однозначность полных производных от S и T по V в критической точке делает возможным разложение температуры и энтропии на кривой фазового равновесия в ряд по степеням $V - V_к$.

Вблизи критической точки, где можно ограничиться первыми членами ряда, имеем (учитывая, что $dT/dV_к = d^2T/dV_к^2 = 0$):

$$T = T_к + \frac{1}{6}\frac{d^3T}{dv_к^3}(v-v_к)^3; \quad s = s_к + \frac{ds}{dv_к}(v-v_к) + \frac{1}{2}\frac{d^2s}{dv_к^2}(v-v_к)^2 + \ldots$$

Из выражения для T находим

$$v'' - v_к = v_к - v' = a(T_к - T)^{1/3}, \tag{2.62}$$

где

$$a = \sqrt[3]{-\frac{6}{d^3T/dv_к^3}}.$$

Как видно из уравнения (2.62), в координатах T, v кривая фазового равновесия вблизи критической точки является кривой третьего порядка; она симметрична относительно прямой, проведенной через критическую точку параллельно оси OT.

Подставим теперь полученные значения $v'' - v_к$ и $v' - v_к$ в выражение для s:

$$\left.\begin{aligned} s'' - s_к &= a\frac{ds}{dv_к}(T_к - T)^{1/3} + \frac{a^2}{2}\frac{d^2s}{dv_к}(T_к - T)^{2/3}; \\ s' - s_к &= -a\frac{ds}{dv_к}(T_к - T)^{1/3} + \frac{a^2}{2}\frac{d^2s}{dv_к^2}(T_к - T)^{2/3}. \end{aligned}\right\} \tag{2.63}$$

Производная $d^2s/dv_к^2$, как будет ясно из дальнейшего, отрицательна; поэтому $s' - s_к < 0$, причем $s'' - s_к < s_к - s'$, т. е. производная ds''/dT по абсолютному значению меньше производной ds'/dT. Таким образом, в координатах T, s кривая фазового равновесия несимметрична относительно прямой, проведенной через критическую точку параллельно оси OT; правая ветвь этой кривой проходит более круто, чем левая, причем обе ветви представляют собой кривые 3-го порядка. В этом же можно убедиться из соотношений:

$$ds'/dT = (\partial s/\partial T)_V^{ж} + (\partial s/\partial v)_T^{ж}(dv'/dT); \qquad ds''/dT = (\partial s/\partial T)_V^{г} + (ds/\partial v)_T^{г}(dv''/dT),$$

которые для критической точки дают [с учетом того, что при $T \to T_к$ $dv'/dT = -dv''/dT$, а $(\partial s/\partial v)_T = (\partial p/\partial T)_V$] $ds'/dT + ds''/dT = 2c_{V,к}$.

Так как* $c_{V,к} > 0$, то $|ds''/dT| < ds'/dT$. Если подставить найденные значения s' и s'' в формулу Клаузиуса—Клапейрона, то для критической точки [с учетом (2.62)]

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(ds/dv_к)(v''-v') + (1/3)(d^3s/dv_к^3)(v''-v_к)^2(v''-v')}{v''-v'} =$$

$$= \frac{ds}{dv_к} + \frac{1}{3}\frac{d^3s}{dv_к^3}(v-v_к)^2 = \frac{ds}{dv_к} + \frac{a^3}{3}\frac{d^3s}{dv_к^3}(T_к - T)^{2/3}. \tag{2.64}$$

* Как будет ясно из дальнейшего, значение $c_{V,к}$ относится к двухфазной области. Приведенное доказательство неравенства $s' - s_к > s'' - s_к$ принадлежит И. И. Новикову [10].

Это уравнение определяет форму кривой фазового равновесия вблизи критической точки в координатах p, T. При $T = T_к$ из уравнения для dp/dT находим

$$dp/dT_к = ds/dv_к = (\partial p/\partial T_к)_V; \qquad d^2p/dT_к^2 = \infty. \tag{2.65}$$

Первое из этих соотношений совпадает с известной формулой Планка—Гиббса; приведенный вывод этой формулы является, по-видимому, наиболее общим*. Согласно формуле Планка—Гиббса в координатах p, T критическая изохора имеет в критической точке общую касательную с кривой фазового равновесия.

Воспользовавшись формулой Планка—Гиббса, можно оценить зависимость $(\partial p/\partial T)_V$ от $v - v_к$. Согласно этой формуле второй член в правой части равенства $dp/dT = (\partial p/\partial T)_V + (\partial p/\partial v)_T (dv/dT)$ должен убывать при приближении к критической точке до нуля во всяком случае быстрее, чем первый член.

Но первый член изменяется аналогично dp/dT, причем разность $(dp/dT) - (\partial p/\partial T)_V$ убывает согласно (2.64) при $T \to T_к$, как $(v - v_к)^2$; соответственно член $(\partial p/\partial v)_T (dv/dT)$ должен убывать, по крайней мере как $(v - v_к)^2$. Так как $(dv/dT) \sim (v - v_к)^{-2}$, то $(\partial p/\partial v)_T = A (v - v_к)^4$, где A — константа, имеющая отрицательный знак.

Из этого можно сделать вывод, что, по-видимому, в критической точке $\partial^2 p/\partial v \partial T = 0$ [поскольку из разложения $(\partial p/\partial v)_T$ в ряд по степеням $T - T_к$, $v - v_к$ вытекает $(\partial p/\partial v)_T = (\partial^2 p/\partial v \partial T)(T - T_к) + (1/2)(\partial^3 p/\partial v^2 \partial T)(T - T_к)(v - v_к)$, причем $v - v_к \sim (T_к - T)^{1/3}$]. Если этот вывод справедлив (в чем, однако, нет полной уверенности), то $A = \dfrac{1}{2a^3} \dfrac{\partial^3 p}{\partial v_к^2 \partial T_к}$.

Убедимся теперь, что в критической точке $(\partial^2 p/\partial T^2)_V = \infty$. Согласно полученным выше выражениям для вторых частных производных от p по v и s в критической точке

$$\frac{d^2 p}{dv^2} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_S + 2\frac{\partial^2 p}{\partial v \partial s}\frac{ds}{dv} + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial s^2}\right)_V \left(\frac{ds}{dv}\right)^2 + \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_V \frac{d^2 s}{dv^2} = 0,$$

причем, так как $dp/dv = (dp/dT)(dT/dv)$ на основании (2.62) и (2.64) пропорциональна $(v - v_к)^2$, то d^2p/dv^2 убывает с приближением к критической точке, как $v - v_к$. Но

$$\frac{d^2 p}{dv^2} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T + 2\frac{\partial^2 p}{\partial v \partial T}\frac{dT}{dv} + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{dT}{dv}\right)^2 + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{d^2 T}{dv^2}.$$

В этом выражении первый, второй и четвертый члены на основании (2.62) обращаются в критической точке в нуль. Что касается третьего члена, то, поскольку $(dT/dv)^2 \sim (v - v_к)^4$, $(d^2p/dv^2) \sim (v - v_к)$, производная $(\partial p/\partial T^2)_V$ возрастает при подходе к критической точке, по крайней мере как $(v - v_к)^{-3}$.

---

* Обычно при выводе формулы Планка—Гиббса исходят из равенства $dp/\partial T = (\partial p/\partial T)_V + (\partial p/\partial v)_T (dv/dT)$. Второй член правой части в критической точке обращается в неопределенность вида 0/0, и его значение определяется по правилу Лопиталя:

$$\frac{(dp/dv)_T}{dT/dv} = \frac{(d^2 p/dv)_T + (\partial^2 p/\partial v \partial T)(dT/dv)}{d^2T/dv^2}.$$

Если бы производная d^2T/dv^2 имела отличное от нуля значение, то на основании равенств $dT/dv = 0$, $(\partial^2 p/\partial v^2)_T = 0$ можно было бы заключить, что $(\partial p/\partial v)_T (dv/dT) = 0$.

Однако согласно (2.62) $d^2T/dv^2 \sim v - v_к$, и поэтому, чтобы рассматриваемый член обратился в нуль, нужно, чтобы производная $(\partial^3 p/\partial v^3)_T = 0$, тогда на основании условий устойчивости и $(\partial^4 p/\partial v^4)_T = 0$, а $(\partial^5 p/\partial v^5)_T < 0$.

Из сказанного можно заключить, что, возможно, в критической точке все первые четыре производные от p по V при $T = \text{const}$ обращаются в нуль; однако этот вопрос не может считаться окончательно решенным (последнее обстоятельство ни в какой степени не влияет на правильность сделанных выше и последующих выводов).

Найдем теперь значение теплоемкости c_V на кривой фазового равновесия вблизи критической точки. Из равенства $ds/dT = (\partial s/\partial T)_V + (\partial s/\partial v)_T\ (dv/dT)$, имея в виду, что $ds/dT = (ds/dv)\ (dv/dT)$ [где ds/dv, ds/dT определяются уравнениями (2.62), (2.63)], а $(\partial s/\partial v)_T = (\partial p/\partial T)_V$ равняется $(dp/dT) - (\partial p/\partial v)_T\ (dv/dT)$, с помощью уравнения (2.64) и полученного ранее выражения для $(\partial p/\partial v)_T$ имеем

$$\left[\frac{ds}{dv_к}+\frac{d^2s}{dv_к^2}(v-v_к)+\frac{1}{2}\frac{d^3s}{dv_к^3}(v-v_к)^2\right]\frac{dv}{dT}=\frac{c_V}{T}+$$
$$+\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T_к}\right)_V+\left(\frac{1}{3}\frac{d^3s_к}{dv_к^3}-\frac{A}{3a}\right)(v-v_к)^2\right]\frac{dv}{dT}.$$

Разрешив это уравнение относительно c_V, получим

$$\left.\begin{aligned} c_V^{ж}&=T\,[c^{ж}+b\,(T_к-T)^{-1/3}];\\ c_V^{г}&=T\,[c^{г}+b\,(T_к-T)^{-1/3}];\end{aligned}\right\} \qquad (2.66)$$

где b, $c^{ж}$, $c^{г}$ — константы: $b = -(a^2/3)\ (d^2s/dv_к^2)$, $c^{ж} = -c^{г}$.

Из уравнений (2.66) видно, что вблизи критической точки теплоемкость c_V на кривой фазового равновесия (со стороны однородных состояний вещества) возрастает при $T \to T_к$ как $(T_к - T)^{-1/3}$, причем значения теплоемкости на левой и правой ветвях кривой различаются при данной температуре на постоянную величину.

Для вычисления изохорной теплоемкости в двухфазной области будем исходить из условия аддитивности v и s:

$$v = (1-x)\,v' + xv''; \qquad s = (1-x)\,s' + xs'',$$

где x — массовая доля газообразной фазы. При $v = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_V=-\frac{(1-x)\,(dv'/dT)+x\,(dv'/dT)}{v''-v'}$$

и, следовательно,

$$c_V^{д.ф}=(1-x)\left[T\frac{ds'}{dT}-\frac{T\,(s''-s')}{v''-v'}\frac{dv'}{dT}\right]+x\left[T\frac{ds''}{dT}-\frac{T\,(s''-s')}{v''-v'}\frac{dv''}{dT}\right].$$

Заменив ds/dT на $(\partial s/\partial T)_V + (\partial p/\partial T)_V\ (dv/dT)$, а $(s''-s')/(v''-v')$ на dp/dT, получим также

$$c_V^{д.ф} = (1-x)\,[c_V^{ж} + T\,(\partial p/\partial T)_V^{ж} - (dp/dT)]\,(dv'/dT) +$$
$$+ x\,[c_V^{г} - T\,(\partial p/\partial T)_V^{г} - (dp/dT)]\,(dv''/dT),$$

где $c_V^{ж}$, $c_V^{г}$, $(\partial p/\partial T)_V^{ж}$, $(\partial p/\partial T)_V^{г}$ — значения этих величин на кривой фазового равновесия со стороны однородных состояний вещества. Так как вблизи критической точки на основании (2.62)

$$v_x = (1/2)\ v' + (1/2)\ v'',$$

то критической изохоре в области критической точки отвечает значение $x = 1/2$. Соответственно при $v = v_к$

$$c_V^{д.ф} = T\ (ds'/dT) + T\ (ds''/dT),$$

как это уже отмечалось ранее, а также

$$c_V^{д.ф}=\frac{c_V^{ж}+c_V^{г}}{2}-\frac{T}{2}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{ж}\frac{dv'}{dT}+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{г}\frac{dv''}{dT}\right].$$

Подставив в первое выражение для $c_V^{д.ф}$ значения ds'/dT и ds''/dT из (2.61) и (2.62), находим, что при $v = v_к$

$$c_V^{д.ф}=\frac{T}{2}\frac{d^2s}{dv_к^2}(v''-v')\left(\frac{dv''}{dT}-\frac{dv'}{dT}\right)=-\frac{a^2}{3}\frac{d^2s}{dv_к^2}(T_к-T)^{-1/3}.$$

Так как $c_V^{д.ф} > 0$, то $d^2s/dv_к^2 < 0$, как это уже отмечалось ранее.

Значения c_V в критической точке при подходе к ней со стороны однородных и двухфазных состояний неодинаковы, т. е. имеет место скачок теплоемкости c_V при переходе через кривую фазового равновесия в критической точке. Скачок $c_V^{д.ф} - c_V = \Delta c_V$ при переходе через кривую фазового равновесия вблизи критической точки, как это видно из выражения для $c_V^{д.ф}$, составит

$$\Delta c_V = T\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{dp}{dT}\right]\frac{dv}{dT}.$$

Заменив $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ на $\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{dT}$ и учтя, что вблизи критической точки $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ по предыдущему равняется $A(v - v_к)^4$, а $\frac{dv'}{dT} = -\frac{dv''}{dT} = \frac{(v-v_к)^2}{3a}$, получим

$$\Delta c_{V,к} = -\frac{1}{9}\frac{A}{a^2}.$$

Так как $A < 0$, то $\Delta c_{V,к} > 0$. Воспользовавшись выражениями для $c_V^{д.ф}$ и $\Delta c_{V,к}$, найдем, что вблизи критической точки

$$c_V = c \pm b/(T_к - T)^{-1/3}, \tag{2.67}$$

где при $T < T_к$ $c = 0$, а при $T > T_к$ $c = A/9a^2$, константа $b = -(a^2/3)\,(d^2s/dv_к^2)$ согласно предыдущему положительна; знак «+» перед вторым членом в выражении для c_V берется при $T < T_к$, знак «—» при $T > T_к$.

Найдем теперь температурную зависимость изобарной теплоемкости c_p на кривой фазового равновесия. Из термодинамического соотношения

$$c_p - c_V = -\frac{T(\partial p/\partial T)_V^2}{(\partial p/\partial v)_T},$$

учитывая, что согласно предыдущему $(\partial p/\partial v)_T \sim (v - v_к)^4$, находим, что вблизи критической точки

$$c_p \sim (T_к - T)^{-4/3}. \tag{2.68}$$

В двухфазной области, где $(\partial p/\partial v)_T = 0$, теплоемкость $c_p = \infty$ повсюду.

То обстоятельство, что изохорная теплоемкость c_V в двухфазной области, за исключением критической точки, имеет конечное значение, тогда как теплоемкость c_p бесконечна, делает особенно интересным экспериментальное изучение c_V. Зависимость c_V от температуры и объема в области критической точки может стать ценным источником сведений о природе жидкого и газообразного состояний и в первую очередь о характере межмолекулярного взаимодействия.

Бесконечно большое значение изобарной теплоемкости c_p в двухфазной области и изохорной теплоемкости c_V в критической точке уясняется из соответствующим образом выбранных циклов в двухфазной области (рис. 2.15).

В цикле $a-b-c-d$ (где $a-b$ и $c-d$ — изобарические, а $b-c$, $d-a$ — изоэнтропические участки) работа (численно равная площади цикла) отлична от нуля, поэтому отлично от нуля и подведенное тепло Q_{ab}, равное произведению теплоемкости на участке $a - b$ на разность температур в точках b и a. Но $T_b = T_a$ и, следовательно, $c_p \to Q_{ab}/(T_b - T_a) = \infty$. В цикле $K - B - A$ (участок $K - B$ совпадает с верхней частью правой ветви кривой фазового равновесия, а участок $A - K$ — с критической изохорой) работа также отлична от нуля, а количество подведенного тепла равно $c_V(T_к - T_A) - T(ds''/dT)(T_к - T_A)$. Поскольку ds''/dT стремится к бесконечности при приближении к критической точке, то должна стремиться к бесконечности и величина c_V.

Воспользовавшись общим выражением для энтропии (учитывающим не только объемный, но и поверхностный член)

$$S = S\,(T,\ V) - (d\sigma/dT)\,\Omega,$$

можно далее определить зависимость поверхностного натяжения от температуры. Так как согласно (2.63) на кривой фазового равновесия $S\,(T,\ V)$ изменяется вблизи критической точки как $(T_к - T)^{1/3}$, то таким же образом должна изменяться и производная $d\sigma/dT$, т. е.

$$\sigma \sim (T_к - T)^{4/3}. \qquad (2.69)$$

Большой интерес представляет вопрос о скорости звука в критической точке. Формула Лапласа, согласно которой скорость звука равна $c_з = \sqrt{-(\partial p/\partial \rho)_S}$, утрачивает в критической точке свое значение. Действительно, эта формула, как известно, получается из гидродинамических уравнений (уравнения Навье—Стокса и уравнения неразрывности) при разложении давления в ряд по степеням изменения плотности $\Delta\rho$ при $S = \text{const}$, причем принимается во внимание только первый член разложения. Но в критической точке $(\partial p/\partial \rho)_S$ [а также и $(\partial^2 p/\partial \rho^2)_S$] обращается в нуль, и поэтому первый член разложения равен $\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial \rho^3}\right)_S \Delta\rho^3$; соответственно и в выражение для c войдет не $(\partial p/\partial \rho)_S$, а $(\partial^3 p/\partial \rho^3)_S$. По соображениям размерности можно ожидать, что $c_з \sim \sqrt{-(\partial^3 p/\partial \rho^3)_S\,\rho^2}$, откуда следует, что скорость звука в критической точке не обращается в нуль.

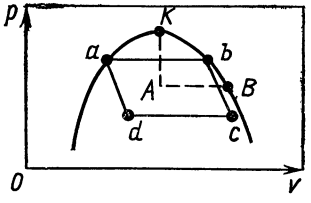


Рис. 2.15. К рассмотрению зависимости c_V и c_p в критической точке от температуры

Как было показано выше, свойства вещества вблизи критической точки выражаются зависимостями типа $(T_к - T)^{\varepsilon_j}$. Значения показателей степеней при этом оказываются связанными определенными уравнениями — условиями подобия, — вытекающими из общих термодинамических соотношений (подробнее см. [11]). Эти условия можно получить, подставив, например, в соотношение

$$c_p - c_V = -T\,(\partial p/\partial T)_V^2/(\partial p/\partial v)_T$$

значения c_p, c_V, $(\partial p/\partial V)_T$, равные согласно предыдущему $\text{const} + b_p\,(T_к - T)^{\alpha'}$, $\text{const} + b_V\,(T_к - T)^{\alpha}$, $b'(T_к - T)^{\gamma}$; выражение $(\partial p/\partial T)_V$ представим в виде $(dp/dT) - (\partial p/\partial v)_T\,(dv/dT)$, где $v'' - v_к = v_к - v'$ равняется $a\,(T_к - T)^{\beta}$.

Правая часть рассматриваемого выражения представляет собой сумму трех членов, из которых первый, равный $-T\,(dp/dT)^2/(\partial p/\partial v)_T$, положителен, второй, пропорциональный $(dp/dT)\,(dv/dT)$, отрицателен или положителен в зависимости от того, какая из ветвей кривой фазового равновесия рассматривается (этот член исключается, если указанное соотношение применить к двум точкам кривой фазового равновесия равной температуры), а третий, пропорциональный $-(\partial p/\partial v)_T\,(\partial v/\partial T)^2$, всегда положителен.

Сопоставляя члены левой и правой ветвей, убеждаемся, что постоянный член левой части соответствует третьему члену правой части, т. е.* $2\,(\beta - 1) + \gamma = 0$.

Сопоставим теперь полученные выше зависимости для различных свойств вещества в области критической точки с экспериментальными данными [12]. В систематизированном виде эти данные представлены в табл. 2.3.

* В литературе можно встретить иногда соотношение $\alpha + 2\,(\beta - 1) + \gamma = 0$. Это соотношение получается, если сопоставить член $-b_V\,(T_к - T)^{\alpha}$ с третьим членом правой части. Однако такое сопоставление неправомерно, так как знак сравниваемых членов противоположен; поэтому указанное соотношение, по-видимому, ошибочно.

Таблица 2.3

Основные зависимости для свойств вещества вблизи критической точки

Свойство	Зависимость	Значение показателя степени	
		Теоретическое	Экспериментальное
Изохорная теплоемкость c_V	При $v=v_к$: $(T_к-T)^{\alpha}$	$-1/3$	$-0,12$
Изобарная теплоемкость c_p	На кривой фазового равновесия		-1
	$(T_к-T)^{\alpha'}$	$-4/3$	
$v''-v_к=v_к-v'$	$(T_к-T)^{\beta}$	$1/3$	$0,34$
Изотермическая сжимаемость $-(1/v)\,(\partial v/\partial p)_T$	$(T_к-T)^{-\gamma}$	$4/3$	$1,2$—$1,25$
Поверхностное натяжение σ	$(T_к-T)^{\nu}$	$4/3$	$1,25$—$1,34$

Примечание. По данным разных авторов, $-0,1 < \alpha < -0,75$.

Как видно из таблицы, найденные из теоретического анализа зависимости хорошо согласуются с опытными данными, может быть, за некоторым исключением для теплоемкости c_V. При этом надо иметь в виду, что разброс в значениях показателя степени в выражении для c_V обусловлен, возможно, как сложностью эксперимента, так и, по-видимому, тем обстоятельством, что на показатель степени существенно влияет выбор константы c (входящей в выражение для c_V при $T > T_к$).

Общие замечания. Существование критической точки обусловлено в конечном счете наличием молекулярных сил. Вследствие этого параметры критической точки представляют собой важнейшие характеристики вещества, которые в обобщенной количественной форме выражают эффект действия межмолекулярных сил. Так, критическая температура прямым образом связана с потенциальной энергией 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 $u_0\,(r)$ взаимодействия двух молекул в точке минимума должно быть примерно равно* — $kT_к$.

Критические явления протекают совершенно одинаково у всех веществ без исключения (в этом смысле они универсальны), из чего следует, что критическое состояние связано с самыми общими, а отнюдь не частными свойствами межмолекулярных сил (к числу которых относится и абсолютное значение последних). Свидетельством общности свойств вещества в критическом состоянии является наличие соотношений подобия, само возникновение которых связано с понятием критического состояния и параметрами критической точки.

Пониманием принципиального значения критического состояния вещества мы обязаны Д. И. Менделееву, который впервые ввел понятие критической точки.

Как известно, 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, относительно которой производится разложение. На этом осно-

* Разные авторы приводят для $-u_0\,(r)/(kT_к)$ значения от 0,75 до 1 [13].

вывается принципиальная возможность использования этого метода и для анализа критического состояния.

Однако обращение некоторых частных производных в критической точке в бесконечность, а также неоднозначность отдельных частных производных ограничивают возможность представления термодинамических функций в виде рядов по степеням разности двух параметров в критической и рассматриваемой точках, вследствие чего такой подход оправдывается только для некоторых, но не для 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 в окрестностях ее), по которым ведется разложение термодинамических функций в ряд. Так как условия устойчивости наиболее отчетливо формулируются в независимых переменных V и S, то очевидно, что именно этими переменными следует прежде всего воспользоваться при анализе критического состояния*. Кроме них можно применять переменные ξ, η, для которых якобиан преобразования $\partial(\xi, \eta)/\partial(V, S)$ нигде не обращается в нуль или бесконечность. 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**. По этой причине нельзя ожидать, что эти теории могут описать действительный ход зависимости c_V в области критической точки.

В проведенном выше анализе критического состояния разложение в ряд термодинамических функций по степеням двух переменных величин в области критической точки фактически не использовалось. Это было обусловлено, в частности, тем, что производная $(\partial^2 p/\partial T^2)_V$ в критической точке обращается в бесконечность, вследствие чего разложение p в ряд, например по степеням $T - T_к$, $V - V_к$, утрачивает смысл. На кривой фазового равновесия вместо разложения по степеням двух переменных применялось исключительно разложение по степеням одной переменной; такой подход основывался на однозначности полных производных (во всяком случае первого порядка), вытекающей из общих особенностей фазовых переходов второго рода.

Глава 3. ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗОВ И ГАЗОПОДОБНЫХ СИСТЕМ

Идеальный газ является простейшим веществом; термическое и калорическое уравнения состояния идеального газа представляют собой наиболее простые функциональные зависимости. Уравнение состояния идеального газа имеет, как известно, вид

$$pv = RT, \tag{3.1}$$

где газовая постоянная равняется универсальной газовой постоянной $R_\mu = 8314{,}41$ *дж/(кмоль · °С)*, деленной на молекулярную массу μ. Уравнение (3.1) называют *уравнением Клапейрона—Менделеева*.

Теплоемкость идеального газа в общем случае — функция только одной температуры, но не объема, т. е.

$$c_V = c\ (T); \qquad (\partial u/\partial v)_T = 0, \tag{3.2}$$

причем для одноатомных газов c_V имеет постоянное значение.

---

* Разложение термодинамических величин вблизи критической точки в ряд по степеням $V - V_к$, $S - S_к$ использовалось в работах [9, 15].

** Условие $c_{V,к} = \text{const}$ предполагается, в частности, в книге [16].

Интерес к идеальному газу и полезность изучения его термодинамических свойств связаны не только с тем, что достаточно разреженные газы ведут себя как идеальные, но также и с тем, что в природе существуют газоподобные системы, которые с достаточно хорошей степенью приближения могут рассматриваться как аналоги идеального газового состояния.

§ 3.1. СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Термодинамические функции. Вычислим прежде всего удельную внутреннюю энергию идеального газа:

$$u = \int c_V\ (T)\ dT + u_0.$$

Здесь и ниже индекс «0» означает начальное состояние газа, относительно которого ведется отсчет термодинамических функций.

В кинетической теории идеальный газ рассматривается как совокупность молекул, уподобляемых материальным точкам, не действующих друг на друга с какими-либо силами и находящихся в беспорядочном тепловом движении. Средняя кинетическая энергия молекулы в идеальном газовом состоянии равняется

$$m\overline{w}^2/2 = (3/2)\,kT, \tag{3.3}$$

а давление $p = nkT$.

Здесь $\overline{w}^2$ — среднее значение квадрата скорости движения молекул; m — масса молекулы; $n = N/V$ — число молекул в единице объема; k — константа Больцмана (связанная с универсальной газовой постоянной соотношением $k = R_\mu/N_A$, где $N_A = 6{,}022045 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро). Число молекул со скоростью от w до $w + dw$ определяется с помощью распределения Больцмана, согласно которому вероятность того, что молекула имеет скорость с составляющими по осям координат w_x, w_y, w_z, равна $f = A \exp(-E/kT)$, где $E = (m/2)\,(w_x^2 + w_y^2 + w_z^2)$.

Интеграл $\int_{-\infty}^{+\infty} f dw_x dw_y dw_z$ должен быть равен единице (условие нормировки); поэтому $A = [m/(2\pi kT)]^{3/2}$.

Чтобы найти число молекул, скорость которых заключена между w и $w + dw$, заметим, что в пространстве скоростей все эти молекулы соответствуют точкам, лежащим внутри шарового слоя с объемом $4\pi w^2 dw$; соответственно число указанных молекул составит

$$dN = 4\pi N\ [m/(2\pi kT)]^{3/2} w^2 \exp[-mw^2/(2kT)]\ dw. \tag{3.4}$$

Соотношение (3.3) выражает закон распределения энергии по степеням свободы: на каждую степень свободы движения молекулы приходится в среднем энергия $kT/2$. Соответственно этому в одноатомном газе молекула в идеальном газовом состоянии имеет среднюю энергию $3kT/2$, и, следовательно, внутренняя энергия такого газа составит

$$u = (3/2)\ (N/G)\ kT + u_0 = 3/2\,(nV/G)\,kT + u_0.$$

Сравнивая это с выражением для p, $pV = GRT$, находим

$$u = (3/2)pv + u_0 = (3/2)RT + u_0. \tag{3.5}$$

Соответственно энтальпия одноатомного идеального газа

$$i = (3/2)\ pv + pv + u_0 = (5/2)RT + u_0,$$

и поэтому $c_p = (3/2)R + R = c_V + R = (5/2)R$. В многоатомном идеальном газе

$$u = (\delta/2)pv + u_0; \qquad i = [(\delta+2)/2]\ pv + u_0, \tag{3.6}$$

где δ — число степеней свободы движения молекулы, равное утроенному числу атомов в молекуле: из них трансляционных степеней свободы $\delta_{тр} = 3$, вращательных $\delta_{вр} = 3$ (или 2), колебательных $\delta_{кол} = 2$ ($\delta - \delta_{тр} - \delta_{вр}$).

Удельная энтропия идеального газа определяется соотношением $ds = (c_V/T)\,dT + (p/T)\,dv$ и равна (при $c_V = \text{const}$)

$$s - s_0 = c_V \ln (T/T_0) + R \ln (v/v_0). \tag{3.7}$$

Средний свободный пробег. Средним свободным пробегом Λ называют путь, пробегаемый молекулой от столкновения с другой молекулой до следующего столкновения; другими словами, Λ — расстояние, проходимое молекулой между двумя последовательными столкновениями. Элементарный вывод выражения для Λ заключается в следующем. Рассмотрим движущуюся молекулу газа; все остальные молекулы будем считать покоящимися. Кроме того, припишем рассматриваемой молекуле удвоенное значение действительного диаметра; тогда все остальные молекулы можно рассматривать как точки. За единицу времени рассматриваемая молекула пройдет путь, равный средней скорости теплового движения молекул $\overline{w}$, и охватит сферой своего действия цилиндр высотой $\overline{w}$ и площадью основания πd^2. Если плотность молекул, т. е. число их в единице объема, n, то внутри указанного цилиндра содержится в среднем $\pi d^2 \overline{w} n$ молекул, с которыми столкнется рассматриваемая молекула. Таким образом, за единицу времени произойдет $\pi d^2 \overline{w} n$ столкновений, и, следовательно, расстояние между двумя столкновениями составит $\overline{w}/(\pi d^2 \overline{w} n)$, т. е. $\Lambda = 1/(\pi d^2 n)$.

Более точный расчет приводит к появлению в правой части числового коэффициента, равного $1/\sqrt{2}$.

При обычных условиях средний свободный пробег молекул в газе всего лишь на два порядка больше среднего расстояния между молекулами, т. е. представляет собой весьма малую величину. С уменьшением давления Λ убывает.

При выводе выражения для Λ использовалась величина πd^2, характеризующая возможность столкновения движущейся молекулы с другими молекулами; эту величину называют *эффективным сечением столкновения*. В общем случае следует пользоваться понятием эффективного сечения рассеяния частицы Ω (столкновение молекул — один из случаев рассеяния).

Если имеется не один, а несколько независимых процессов рассеяния, каждый из которых характеризуется средним свободным пробегом Λ_j, то полный средний свободный пробег определяется из соотношения $1/\Lambda = \sum_j (1/\Lambda_j)$.

Это соотношение выводится следующим образом. Предположим, что некоторое количество частиц движется вдоль оси OX, испытывая при своем движении рассеяние на находящихся в пространстве частицах (той же или другой природы). Очевидно, вероятность того, что в точке x произойдет рассеяние движущейся частицы на пути dx, пропорциональна числу частиц в этой точке $N(x)$ и длине участка dx, причем если действует несколько независимых механизмов рассеяния, то общее число рассеянных частиц на участке от x до $x + dx$ составит

$$dN = -(N/\Lambda_1)\,dx - (N/\Lambda_2)\,dx - \ldots$$

Интегрирование дает

$$N(x) = N_0 \exp\{-\sum_j (1/\Lambda_j)\,x\}.$$

Полученное выражение представляет собой распределение по координате x (т. е. в пространстве) испытывающих рассеяние частиц. Средняя длина свободного пробега равняется

$$\Lambda = \frac{\int\limits_0^\infty N(x)\, x dx}{\int\limits_0^\infty N(x)\, dx} = \frac{1}{\sum\limits_j (1/\Lambda_j)}. \qquad (3.8)$$

Помимо среднего свободного пробега пользуются также понятием времени релаксации τ, определяемым соотношением $2\tau = \Lambda/w$, где w — средняя скорость движения частиц.

Вязкость газа. Чтобы найти выражение для вязкости газа, рассмотрим плоскопараллельное течение газа в направлении оси OX со скоростью w, линейно меняющейся с расстоянием по нормали (оси OZ), т. е. пропорциональной z. При этом предполагается, что газ находится в тепловом равновесии, т. е. повсюду имеет одинаковую температуру.

Каждая молекула газа обладает импульсом в направлении оси OX, равным mw. Единицу площади плоскости XY пересекает снизу вверх за единицу времени в среднем $(n/6)\,\Lambda w$ молекул; при этом каждая молекула переносит импульс $m\,[w\,(z=0) - \Lambda\partial w\,(z=0)/\partial z]$. Сверху вниз через единицу площади плоскости XY пролетает в единицу времени в среднем такое же число $(n/6)\Lambda w$ молекул, каждая из которых переносит импульс $m\,[w\,(z=0) + \Lambda\,(\partial w\,(z=0)/\partial z)]$. Суммарный импульс, переносимый через плоскость XY за единицу времени и отнесенный к единице площади, т. е. плотность потока импульса, составит $(mn\Lambda w/3)\,(\partial w\,(z=0)/\partial z)$. Но плотность потока импульса равна $\eta\partial w\,(z=0)/\partial z$, где η — вязкость. Из сравнения с полученным выражением для плотности потока импульса следует, что

$$\eta = mn\Lambda w/3.$$

Подставив в выражение для η значение Λ, получим также

$$\eta = mw/(3\pi d^2).$$

Следовательно, вязкость идеального газа не зависит от давления газа; с температурой η изменяется как $\sqrt{T}$. Более точна формула Сатерленда:

$$\eta = \eta_0 \sqrt{\frac{T}{T_0}}\,\frac{1 + c/T_0}{1 + c/T},$$

где $c = \text{const}$. Для воздуха приближенно

$$\eta = \eta_0\,(T/T_0)^{3/4}.$$

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 равна $\delta kT/2$.

Через единицу площади плоскости XY в единицу времени снизу вверх пролетает $(n/6)\,\Lambda w$ молекул, которые переносят энергию $(n/6)\,\Lambda w\,(\delta/2)\,k\,[T\,(z=0) - \Lambda\partial T\,(z=0)/\partial z]$; сверху вниз переносится энергия $(n/6)\,\Lambda w\,(\delta/2)\,k\,[T\,(z=0) + \Lambda\partial T\,(z=0)/\partial z]$.

Суммарное количество энергии, переносимой через единицу площади за единицу времени, составит $(n/3)\,\Lambda w\,(\delta/2)\,k\partial T\,(z=0)/\partial z$. Это и есть плотность теплового потока q. Но по законам теплопроводности плотность теплового потока равна $-\lambda \operatorname{grad} T$, где λ — теплопроводность среды, в которой распространяется теплота; в рассматриваемом случае $q = \lambda\partial T\,(z=0)/\partial z$. Сравнив это выражение с полученным для плотности теплового потока, имеем $\lambda = knw\delta\Lambda/6$.

Теплопроводность идеального газа не зависит, так же как и вязкость, от давления газа и пропорциональна корню квадратному из температуры. Поделив выражение для λ на η, получим

$$\lambda/\eta = k\delta/(2m).$$

Умножив числитель и знаменатель правой части на число Авогадро N_A и учтя, что $kN_A = R_\mu$, $mN_A = \mu$, а $(\delta/2)\, R_\mu = C_{V,\mu}$, перепишем выражение для λ/η в виде

$$\lambda/\eta = -C_{V,\mu}/\mu.$$

Реальные газы. Развитие кинетической теории материи привело к установлению общего уравнения состояния реальных газов в форме

$$pv = RT\left[1 - \sum_{\nu} \frac{\nu}{\nu+1} \cdot \frac{B_\nu}{v^\nu}\right]. \qquad (3.9)$$

В этом уравнении коэффициенты B_ν, 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 $u\,(r)$ от расстояния r между молекулами (рис. 3.1). В частности, второй вириальный коэффициент $B_1 = n\int_0^\infty (\exp[-u(r)/(kT)] - 1)\, 4\pi r^2 dr$, где n — число молекул в единице массы газа.

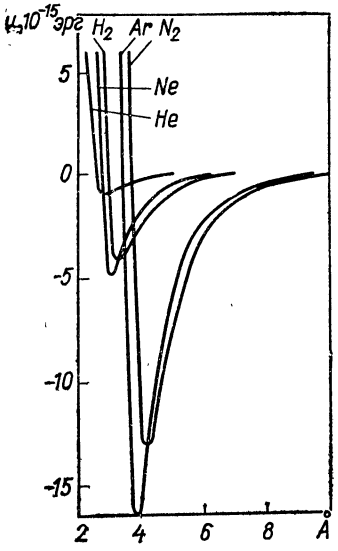


Рис. 3.1. Потенциал межмолекулярного взаимодействия (потенциальная энергия взаимодействия двух молекул) для некоторых газов

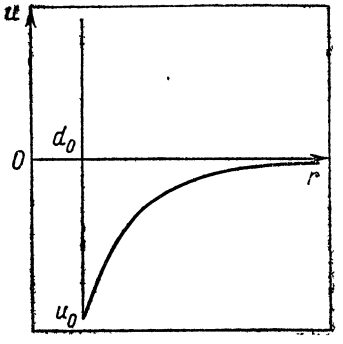


Рис. 3.2. Упрощенный вид потенциала межмолекулярного взаимодействия

Если в уравнении (3.9) ограничиться в правой части первыми двумя членами, то получится уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$pv = RT\,(1 - B_1/2v).$$

Из вида кривой потенциальной энергии взаимодействия $u\,(r)$ двух молекул следует, что без большой погрешности левую часть кривой, соответствующую 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 (соответствующая этому приближению кривая потенциальной энергии взаимодействия двух молекул изображена на рис. 3.2).

При $r < d$ значение $u\,(r)$ много больше kT, а при $r > d$, наоборот, — $u\,(r) < kT$, поэтому с достаточно хорошей степенью приближения $\exp[-u\,(r)/(kT)] = 0$

при $r < d$ и $\exp[-u(r)/(kT)] = 1 - u(r)/(kT)$ при $r > d$. Соответственно этому второй вириальный коэффициент равен

$$B_1 = n\left(-\int_0^d 4\pi r^2\,dr - \int_0^d [u(r)/(kT)]\,4\pi r^2\,dr\right) = -2b + 2a/(kT),$$

где b — постоянная величина $(2/3)\,\pi n d^3$, а a — интеграл $-(n/2)\int_0^\infty u(r)\,4\pi r^2 dr$, имеющий характерное для данного газа постоянное значение.

Воспользовавшись найденным значением B_1, получим

$$pv = RT\,(1 + b/v) - a/v.$$

Так как при не очень большой плотности $1 + b/v = v/(v - b)$, то полученное уравнение может быть переписано также в обычном виде

$$(p + a/v^2)\,(v - b) = RT. \tag{3.10}$$

Рассчитаем теперь термодинамические функции газа, удовлетворяющего уравнению Ван-дер-Ваальса. Из термодинамического соотношения $(\partial c_V/\partial v)_T = T\,(\partial^2 p/\partial T^2)_V$ вытекает, что поскольку для «ван-дер-ваальсова» газа $(\partial^2 p/\partial T^2)_V = 0$, теплоемкость c_V не зависит от объема и является функцией только температуры. Так как

$$(\partial s/\partial v)_T = (\partial p/\partial T)_V; \qquad T(\partial s/\partial T)_V = c_V,$$

то

$$s - s_0 = R\ln\frac{v-b}{v_0-b} + \int_{T_0}^{T} c_V\,dT. \tag{3.11}$$

Найдем далее внутреннюю энергию «вандерваальсова» газа. Согласно термодинамическому соотношению

$$(\partial u/\partial v)_T = T\,(\partial p/\partial T)_V - p.$$

Подставив сюда значение $(\partial p/\partial T)_V$ и p из уравнения Ван-дер-Ваальса, получим

$$(\partial u/\partial v)_T = -a/v,$$

и, следовательно,

$$u - u_0 = a/v - a/v_0 + \int_{T_0}^{T} c_V\,dT. \tag{3.12}$$

§ 3.2. ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ В МЕТАЛЛЕ

Валентные электроны в металлах обладают тем свойством, что они не закреплены за определенным атомом, но могут свободно перемещаться внутри металла. Это означает, что каждый валентный электрон может рассматриваться как квазисвободный, а совокупность всех валентных электронов в металле — как электронный газ, заключенный в объеме массы металла.

Распределение электронов по энергиям. Газ свободных валентных электронов в металле отличается от идеального газа распределением электронов по энергиям. Число электронов, имеющих энергию от E до $E + dE$, равно

$$dN = \frac{1}{\exp[(E - E_\Phi)/(kT)] + 1}\,2\pi g\left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{3/2} V\sqrt{E}\,dE. \tag{3.13}$$

Здесь g — степень вырождения данного уровня энергии E; V — объем данной массы металла; m^* — так называемая эффективная масса электрона, отличие которой

от действительной массы электрона заключается в том, что она учитывает взаимодействие электронов с ионными остовами атомов металла (благодаря этому становится возможным рассматривать валентные электроны в металле как свободные частицы, несмотря на то, что давление электронного газа составляет 10^4—10^5 *бар*); E_Φ — энергия Ферми; h — постоянная Планка. Первый член в выражении для dN представляет собой функцию Ферми, численное значение которой определяет вероятность того, что электрон имеет энергию E; второй множитель — число энергетических состояний электрона с энергией от E до $E + dE$.

Выражение для этого множителя легко получается из следующих соображений. В пространстве импульсов (импульс электрона обозначается далее p) значению энергии E соответствует [согласно равенству $E = p^2/(2m^*)$] сферическая поверхность радиусом p, а интервалу энергий от E до $E + dE$ — шаровой слой объема $4\pi p^2 dp$, причем $dp = \sqrt{m^*/(2E)}\, dE$. Каждому квантовому состоянию вследствие соотношения неопределенностей $\Delta p \Delta x = h$ соответствует в пространстве импульсов ячейка объемом $h^3/\Delta x^3$, причем величина Δx характеризует степень локализации электрона в кристалле, т. е. представляет собой «неопределенность» положения электрона в пространстве, равную, очевидно, линейному размеру кристалла. Если последний имеет форму куба с ребром L, то $\Delta x^3 = L^3$ есть объем кристалла V. Таким образом, общее число квантовых состояний с энергией от E до $E + dE$ равно $(4\pi/h^3)\, p^2 V dp$, а с учетом вырождения энергетического уровня E в g раз больше; выражая p через $\sqrt{2m^*E}$, а dp через $\sqrt{m^*/(2E)}\, dE$, получаем приведенное выражение для второго множителя.

Выражение (3.13) для dN, будучи проинтегрировано по всем значениям энергии от $E = 0$, дает общее число валентных электронов в металле; хотя действительное значение энергии каждого из электронов ограничено, верхний предел интегрирования может быть взят равным бесконечности вследствие быстрого стремления функции Ферми при $E > E_\Phi$ к нулю.

Если подставить в интеграл $\int (dN/dE)\, dE = N$ значение dN/dE из выражения (3.13) и воспользоваться разложением подынтегральной функции в ряд по степеням малой величины kT/E_Φ^0, то с точностью до членов высшего порядка малости получим

$$E_\Phi = E_\Phi^0 [1 - (\pi^2/12)\ (kT/E_\Phi^0)^2]. \qquad (3.14)$$

Здесь E_Φ^0 — значение энергии Ферми при температруре, равной абсолютному нулю, оно определяется из равенства

$$N = \int_0^{E_\Phi^0} 2\pi g\, (2m^*/h^2)^{3/2}\, V \sqrt{E} dE$$

и составляет

$$E_\Phi^0 = (h^2/2m^*)\ [3N/(4\pi g V)]^{2/3}. \qquad (3.15)$$

Средняя энергия движения электронов, или, что то же самое, внутренняя энергия электронного газа, отнесенная к одному электрону, равна

$$u_e = \int_0^\infty E \frac{dN}{dE} dE \Bigg/ \int_0^\infty \frac{dN}{dE} dE.$$

При $T = 0$ $u_e^0 = (3/5)\ E_\Phi^0$. Энергия Ферми E_Φ^0 представляет собой наибольшую энергию электронов при $T = 0$, т. е. характеризует наивысший энергетический уровень, ниже которого все уровни заполнены электронами. Аналогичное значение имеет при $T > 0$ величина E_Φ.

Термодинамический смысл величины E_Φ весьма прост: энергия Ферми представляет собой химический потенциал газа свободных валентных электронов, отнесенный к одной частице. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим случай $T = 0$. Хими-

ческий потенциал φ_e по определению равняется сумме $u_e + (pv)_e - Ts_e$ (индекс e означает, что соответствующая величина относится к одному электрону). Для газа свободных частиц $pv = (2/3)\,u$; при $T = 0$ энтропия s_e равняется нулю, а согласно предыдущему $u_e^0 = (3/5)\,E_\Phi^0$. Поэтому $\varphi_e = (3/5)\,E_\Phi^0 + (2/3)\,[(3/5)\,E_\Phi^0] = E_\Phi^0$. Для металлов E_Φ^0 составляет около 10^{11} *эрг*.

Тот факт, что энергия Ферми в металле равняется химическому потенциалу одного электрона, физически очевиден, так как E_Φ характеризует наивысший из полностью заполненных энергетических уровней, на которых может находиться при данных условиях валентный электрон, а полезная внешняя работа, связанная с изменением состояния электронного газа при заданных p и T, равна энергии Гиббса, так что для удаления одного электрона с уровня Ферми требуется работа φ_e, т. е. $E_\Phi = \varphi_e$.

Воспользовавшись соотношением (3.14) и равенством $E_\Phi = \varphi_e$, легко вычислить теплоемкость c_V электронного газа. Так как E_Φ согласно (3.14) зависит от T^2, то и u_e должна быть функцией T^2, вследствие чего теплоемкость $c_{V,e} = (\partial u_e/\partial T)_V = T\,(\partial s_e/\partial T)_V$ будет линейной функцией температуры, а именно: $c_{V,e} = \gamma T$ (при $T = 0$ согласно третьему началу термодинамики $c_{V,e} = 0$, вследствие чего постоянный член в выражении для c_V отсутствует). Чтобы найти коэффициент пропорциональности γ, разложим значения u_e, $p_e v = (2/3)\,u_e$, T в ряд по степеням T:

$$u_e + p_e v = (5/3)\,[u_e^0 + (1/2)\,(\partial^2 u_e\ (T = 0)/\partial T^2)_V\,T^2] = (5/3)\,u_e^0 + (5/6)\,\gamma T^2;$$

$$s_e T = (1/2)\,[2\,(\partial s_e/\partial T)_V + T\,(\partial^2 s_e\ (T = 0)/\partial T^2)_V]\,T^2 = \gamma T^2.$$

Тогда $E_\Phi = E_\Phi^0 - (\gamma/6)\,T^2$.

Сравнивая это выражение с (3.4), находим $\gamma = \pi^2 k^2/(2E_\Phi^0)$ и, следовательно,

$$c_{V,e} = [\pi^2 k^2/(2E_\Phi^0)]\,T. \qquad (3.16)$$

Существенное отличие газа валентных электронов металла от обычного идеального газа состоит в том, что в первом случае при $T > 0$ в тепловом движении участвуют на все электроны, а только небольшая доля их. Это ясно видно из полученного выражения для $c_{V,e}$: если бы в тепловом движении участвовали все электроны, то теплоемкость $c_{V,e}$ с учетом того, что средняя энергия теплового движения составляет $(3/2)\,kT$, была бы равна $(3/2)\,k$, тогда как на самом деле $c_{V,e} = [\pi^2 k^2/(2E_\Phi^0)]\,T$. Следовательно, в тепловом движении участвует лишь доля всех электронов, равная $\frac{\pi^2 kT}{2E_\Phi^0} \Big/ \frac{3}{2} k$, т. е. число возбужденных термическими флуктуациями электронов составляет $N' = (\pi^2/3)\,(kT/E_\Phi^0)\,N$. Так как при всех температурах, характерных для области кристаллического состояния, $kT \ll E_\Phi^0$, то $N' \ll N$; этот результат характеризует вырождение электронного газа. Другая особенность электронного газа в металле заключается в том, что скорость электронов определяется не энергией теплового движения, а значением E_Φ. Действительно, скорость термически возбужденных электронов равна $w_e = \sqrt{2\,(E_\Phi + \frac{3}{2}\,kT)/m^*}$. Член $(3/2)\,kT \ll E_\Phi$ может быть отброшен; при этом значение E_Φ мало отличается от E_Φ^0, вследствие чего $w_e = \sqrt{2E_\Phi^0/m^*}$.

Средний свободный пробег электронов. Значение эффективной массы электрона m^* составляется с учетом взаимодействия электронов с кристаллической решеткой, когда последняя не испытывает тепловых колебаний. Поэтому можно считать, что электрон в идеальной кристаллической решетке (т. е. при $T = 0$) движется как свободная частица, не испытывая рассеяния или отражения в узлах решетки. Это означает также, что электрон можно рассматривать как волну, свободно (т. е. без затухания) распространяющуюся в идеальной, не испытывающей тепловых колебаний кристаллической решетке.

Длина волны электрона $\lambda = h/p$ и при импульсе, соответствующем энергии Ферми, $p = \sqrt{2m^*E_\Phi}$, составляет несколько ангстрем. Волна претерпевает сильное рассеяние на препятствии, если размеры препятствия сравнимы с длиной волны. Следовательно, электроны рассеиваются как на атомах, так и на других электронах.

При температурах, отличающихся от $T = 0$, возникают колебания кристаллической решетки, а соответственно и отклонения кристаллической решетки от идеальной периодичности, приводящие к рассеянию электронов при их взаимодействии с колеблющейся решеткой, т. е. на фононах.

Это взаимодействие, называемое *электрон-фононным рассеянием*, сопровождается возбуждением одного из нормальных колебаний решетки; можно также сказать, что результатом электрон-фононного взаимодействия будет излучение или поглощение фонона. Эффективное сечение рассеяния электронов на колеблющихся атомах определяется квадратом амплитуды колебаний атома и, следовательно, пропорционально температуре T; собственное сечение неподвижного атома не влияет на значение рассеяния, поскольку оно учтено в m^*.

В металлах, кроме того, всегда имеются примеси, поэтому существенным является также рассеяние электронов на примесных атомах.

Эффект рассеяния может быть различным для разных процессов переноса, в частности для электропроводности и теплопроводности. Это связано с тем, что, например, электрон-электронное рассеяние не сопровождающееся изменением импульса и заряда, не дает вклада в значение электросопротивления, но оказывается существенным для теплопроводности (поскольку при этом имеет место изменение энергии); фонон-фононное рассеяние с сохранением импульса не влияет на теплопроводность (так как при этом энергия не меняется).

Из сказанного следует, что времена релаксации для процессов электропроводности и теплопроводности в общем случае имеют разное значение.

Рассмотрим вначале рассеяние электронов электронами. При $T = 0$ электроны движутся как свободные частицы, не сталкиваясь друг с другом, поэтому очевидно, что при $T > 0$ время релаксации τ^*_{e-e} (определяемое временем между двумя последовательными столкновениями) тем больше, чем меньше T. Электрон-электронное рассеяние дает заметный вклад в значение электропроводности в том случае, если импульс электронов при взаимодействии не сохраняется, т. е. часть импульса передается решетке. Это будет иметь место в так называемых процессах переброса, когда электрон в результате взаимодействия переходит из исходной зоны Бриллюэна в соседнюю. Так как в процессе переброса участвуют два электрона, а число электронов, участвующих в тепловом движении, пропорционально kT/E^0_Φ, то ясно, что вероятность такого процесса будет пропорциональна $(kT/E^0_\Phi)^2$, т. е.

$$\tau^*_{e-e,\sigma} \sim (E^0_\Phi/kT)^2.$$

Из этого следует, что время релаксации процесса рассеяния электронов электронами обратно пропорционально квадрату температуры, и, следовательно, средний свободный пробег электронов в этом случае $\Lambda_{e-e,\sigma} \sim 1/T^2$. При рассеянии электронов колеблющимися атомами (рассеяние на фононах) эффективное сечение рассеяния, как это уже отмечалось, пропорционально T, и поэтому $\Lambda_{e-\Phi} \sim 1/T$.

Это выражение относится к высоким температурам, когда число фононов, как будет ясно из следующего параграфа, пропорционально температуре T. Поэтому и число рассеивающих центров (какими являются фононы) пропорционально T, а следовательно, и $\Lambda_{e-\Phi} \sim 1/T$.

При достаточно высоких температурах ($T > \theta_Д$, где $\theta_Д$ — температура Дебая) электрон-фононное рассеяние является упругим; при низких температурах ($T \ll \theta_Д$), когда энергия фонона сравнима с kT, рассеяние электронов на фононах носит неупругий характер и приводит к малым углам рассеяния. В последнем случае между временем релаксации для электропроводности τ_σ и теплопроводности

τ_λ имеет место следующее соотношение:

$$1/\tau_\sigma = (1/\tau_\lambda)\ (T/\theta_Д)^2.$$

При низких температурах ($T \ll \theta_Д$) полная энергия фононов пропорциональна T^4; поэтому число фононов (равное частному от деления полной энергии всех фононов на среднюю энергию фонона, равную по порядку величины kT) пропорционально T^3. Следовательно, для процесса теплопроводности $\Lambda_{e-ф,\lambda} \sim 1/T^3$, а для процесса электропроводности на основании приведенного выше соотношения $\Lambda_{e-ф,\sigma} \sim \sim 1/T^5$. Наиболее простым является рассеяние электронов на примесных атомах. В этом случае эффективное сечение рассеяния равняется поперечному сечению атома, которое несущественно меняется с температурой и может считаться постоянной величиной, поэтому $\Lambda_{e-п} \sim 1/n_п$, где $n_п$ — число примесных атомов в единице объема.

В реальном металле одновременно осуществляются все перечисленные процессы рассеяния. Поэтому эффективный средний свободный пробег электронов определяется соотношением

$$1/\Lambda_e = 1/\Lambda_{e-e} + 1/\Lambda_{e-ф} + 1/\Lambda_{e-п}.$$

Электропроводность и теплопроводность. Электропроводность σ металлов представляет собой коэффициент пропорциональности между плотностью j текущего в металле электрического тока и напряженностью E действующего электрического поля:

$$\sigma = j/E.$$

Под действием электрического поля электрон к моменту рассеяния приобретает скорость направленного движения

$$w'_{макс,e} = \int_0^{2\tau^*} (eE/m^*)\, d\tau = (eE/m^*)\, 2\tau^*.$$

Средняя скорость направленного движения электронов соответственно равна $w'_e = 1/2\tau^* \int_0^{2\tau^*} (eE/m^*)\ \tau d\tau$, т. е.

$$w'_e = (eE/m^*)\ \tau^*.$$

Плотность тока $j = new'_e$ составит

$$j = (ne^2\tau^*/m^*)\ E.$$

Отсюда следует, что электропроводность

$$\sigma = ne^2\tau^*/m^*.$$

После замены τ^* на $\Lambda/2w_e$ [где $w_e = \sqrt{E_ф/(2m^*)}$] имеем

$$\sigma = ne^2\Lambda/(2m^*w_e). \qquad (3.17)$$

В выражении для σ средний свободный пробег электронов входит в числитель. По свойству Λ (аддитивность $1/\Lambda$) это означает, что обратная σ величина, т. е. электрическое сопротивление ρ_e, должна удовлетворять соотношению аддитивности: $\rho_e = \rho_{e-e} + \rho_{e-ф} + \rho_{e-п}$. Следовательно, общее электрическое сопротивление металлического проводника складывается из значений сопротивлений, обусловленных различными процессами рассеяния электронов.

Отсюда, а также из полученных выше результатов относительно зависимости Λ от T вытекает, что при низких температурах

$$\rho_e = \text{const} + aT^2 + bT^5. \qquad (3.18)$$

Появление степени 5 у последнего члена, характеризующего вклад электрон-фононного рассеяния, связано с тем, что, как это уже отмечалось, при низких темпе-

ратурах, когда наибольшую роль играют фононы с энергией $h\nu \sim kT$, каждое столкновение эффективно для теплопроводности, но не для электропроводности; для последней существенны лишь фононы с энергией порядка $k\theta_д$.

При высоких температурах преобладает электрон-фононное рассеяние, и поэтому

$$\rho_e = \text{const} + cT. \tag{3.19}$$

В отличие от электропроводности в переносе тепла в металле участвуют не только электроны, но и фононы, вследствие чего общая теплопроводность металла

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_ф.$$

Во всех металлах электронная составляющая теплопроводности λ_e значительно — почти на два порядка — превосходит фононную составляющую. Однако при низких температурах может оказаться (например, в металле, содержащем большое количество примесей), что $\lambda_ф$ того же порядка или даже больше λ_e; при переходе металла в диэлектрическое состояние теплопроводность будет целиком фононная.

Электронная составляющая теплопроводности может быть выражена формулой

$$\lambda_e = (w_e/3)\, \Lambda_e c_{V,\,e}, \tag{3.20}$$

аналогичной формуле для теплопроводности идеального газа. Так как $c_{V,\,e}$ пропорциональна T, то на основании аддитивности величины $1/\Lambda$ будем иметь при низких температурах

$$1/\Lambda = (\beta/T) + \varepsilon T + \alpha T^2.$$

Член εT, характеризующий вклад электрон-электронного рассеяния, обычно мал и может быть отброшен, так что останутся лишь члены β/T и αT^2, характеризующие рассеяние электронов на примесных атомах и на фононах. Следовательно, при низких температурах

$$1/\Lambda = \beta/T + \alpha T^2. \tag{3.21}$$

При высоких температурах, когда $\Lambda \to \Lambda_{e-ф} \sim 1/T$, электронная теплопроводность представляет собой практически не меняющуюся с температурой величину.

Заметим, что вклады в электро- и теплопроводность, обусловленные электрон-электронным, электрон-фононным (только при высоких температурах) и примесным рассеянием, приводят к соотношению

$$\lambda/(\sigma T) = L. \tag{3.22}$$

Это соотношение выражает закон Видемана—Франца; константа L в правой части, называемая *числом Лоренца*, имеет теоретическое значение, равное $\pi^2/\left(3\,\frac{k^2}{e^2}\right)$.

§ 3.3. ФОНОННЫЙ ГАЗ В КРИСТАЛЛЕ

Квазичастицы. Возбужденное состояние кристалла, заключающееся в колебаниях кристаллической решетки, может быть описано с помощью представления о газе, состоящем из квантов упругой энергии, получивших название фононов. Фонон является частным случаем квазичастиц, под которыми подразумевают возбужденные энергетические состояния совокупности реальных частиц при коллективном движении последних. Фононы соответствуют колебательным движениям составляющих кристалл атомов, т. е. ассоциируются с различными типами элементарных колебаний кристаллической решетки. Любое сложное колебание решетки можно согласно разложению Фурье представить в виде совокупности гармонических волн (каждая с длиной волны λ). Эти упругие волны несут вполне определенную энергию E и обладают определенным значением импульса $p = E/c$; именно поэтому их можно трактовать как частицы, т. е. фононы (кванты звука).

Энергия фонона

$$E_j = h\nu_j, \tag{3.23}$$

а импульс

$$p_j = (h/2\pi)\ k'_j, \tag{3.24}$$

где $k'_j = 2\pi/\lambda_j$ — волновое число; λ_j, ν_j — длина и частота упругой волны. Если дисперсия (т. е. зависимость скорости распространения упругих колебаний в кристалле от частоты ν) отсутствует, то

$$k'_j = 2\pi\nu_j/c,$$

где c — скорость звука (т. е. скорость продольных или поперечных звуковых волн).

Распределение фононов по энергиям определяется выражением

$$dN = \frac{1}{\exp[h\nu/(kT)]-1} 4\pi V \left(\frac{1}{c_\parallel^3} + \frac{2}{c_\perp^3}\right)\nu^2\, d\nu. \tag{3.25}$$

Первый множитель определяет согласно распределению Бозе—Эйнштейна вероятность того, что энергия фонона заключена в пределах $h\nu$, $h(\nu + d\nu)$; второй множитель представляет собой число колебаний с частотой от ν до $\nu + d\nu$.

Число колебаний данной частоты ν, или, что то же самое, число упругих волн этой частоты, находят из следующих соображений. Так как на границе кристалла смещение равно нулю, то длина волны в каждом направлении, т. е. λ_x, λ_y, λ_z, должна быть равна $2L/n_x$, $2L/n_y$, $2L/n_z$, где L — линейный размер кристалла (в случае, если кристалл представляет собой куб, то L — ребро куба), а n_x, n_y, n_z — целые положительные числа 1, 2, 3 ...; при этом кристалл рассматривают как непрерывную изотропную среду. Таким образом, каждым трем числам n_x, n_y, n_z соответствует одно колебание, и, следовательно, число колебаний, отвечающих значению $n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ от n до $n + dn$, составит $(4\pi n^2/8)\, dn$; учитывая, что $k' = 2\pi\sqrt{1/\lambda_x^2 + 1/\lambda_y^2 + 1/\lambda_z^2} = 2\pi n/L$, причем $k' = 2\pi\nu/c$, находим, что число колебаний с частотой от ν до $\nu + d\nu$ равняется $(4\pi/8)\ (L/\pi)^3\ (2\pi/c)^3\ \nu^2 d\nu = (4\pi/c^3)\ V\nu^2 d\nu$. Этот результат относится к упругим волнам, распространяющимся со скоростью c. В кристалле имеются как продольные, так и поперечные волны, причем число последних в два раза больше. Обозначив скорость продольных волн $c_\parallel$, а поперечных $c_\perp$, заключаем, что общее число колебаний с частотой ν, $\nu + d\nu$ составит $4\pi V\ (1/c_\parallel^3 + 2/c_\perp^3)\,\nu^2 d\nu$; в дальнейшем величина $1/c_\parallel^3 + 2/c_\perp^3$ обозначается $1/c^3$.

Частоты колебаний кристаллической решетки заключены в пределах $\nu_{\text{мин}}$, $\nu_{\text{макс}}$. Наименьшая частота колебаний $\nu_{\text{мин}}$ соответствует самым длинным упругим волнам, длина которых порядка размера кристалла L; практически $\nu_{\text{мин}} = 0$. Наличие предельной максимальной частоты обусловлено тем, что в кристалле из-за дискретности расположения атомов длина упругой волны не может стать меньше расстояния d между узлами кристаллической решетки; $\nu_{\text{макс}}$ примерно равна c/d.

Общее число колебаний в кристалле равно утроенному числу атомов; поэтому $\int_0^{\nu_{\text{макс}}} (dN/d\nu)\, d\nu = 3N_a$, что приводит к следующему значению максимальной частоты:

$$\nu_{\text{макс}} = c\,[9N_a/(4\pi V)]^{1/3}. \tag{3.26}$$

Величину $\theta_{\text{Д}} = h\nu_{\text{макс}}/k$ называют температурой Дебая.

Внутреннюю энергию фононного газа определяют следующим образом. Так как энергия одного фонона равна $h\nu$, то энергия всех фононов составляет $\int h\nu\,(dN/d\nu)\, d\nu$, т. е.

$$U = \frac{4\pi hV}{c^3} \int_0^{\nu_{\text{макс}}} \frac{\nu^3}{\exp[h\nu/(kT)]-1}\, d\nu.$$

С помощью $\theta_Д$ выражение для U можно представить в виде

$$U = \frac{4\pi k^4 T^4 V}{h^3 c^3} \int_0^{\theta_Д/T} \frac{x^3\, dx}{\exp x - 1}.$$

Отсюда при высоких температурах, когда $\theta_Д/T < 1$, имеем (учитывая, что р $x - 1 \to x$)

$$U = 3kN_a T \tag{3.27}$$

:огласии с законом Дюлонга—Пти.

При низких температурах $\theta_Д/(kT) \gg 1$, верхний предел интегрирования мо- :т быть принят равным бесконечности; поэтому

$$U = \frac{4\pi^5 k^4}{15h^3 c^3} T^4 V = \frac{3\pi^4 kN_a T^4}{5\theta_Д^3}.$$

едовательно, при низких температурах решеточная составляющая теплоемкости вна

$$C_{V,ф} = (12\pi^4 kN_a/5)\ (T/\theta_Д)^3. \tag{3.28}$$

Выражение (3.26) для U приводит к правильным результатам только в предель- х случаях $\theta_Д/T < 1$ и $\theta_Д/T \gg 1$; в промежуточной области это выражение не- ино.

Химический потенциал фонона считают равным нулю (поскольку полное число нонов не постоянно — они непрерывно излучаются и поглощаются кристалли- :кой решеткой).

Общее число фононов зависит от температуры. Чтобы установить эту зависи- сть, найдем наиболее вероятное значение частоты ν' при данной температуре. істота ν' определяется условием максимума функции $dN/d\nu$, т. е. находится из авнения $\frac{d}{d\nu}\left(\frac{dN}{d\nu}\right) = 0$, которое на основании (3.25)] может быть приведено к виду

$$[h\nu'/(kT)] \exp [h\nu'/(kT)] - 2\,(\exp [h\nu'/(kT)] - 1) = 0.$$

ıи низких температурах, когда $\exp [h\nu'/(kT)] \gg 1$, имеем

$$h\nu'/(kT) = 1.$$

ɔ означает, что при $T \ll \theta_Д$ фононы имеют энергию порядка kT. Так как в этом учае $U \sim T^4$, то общее число фононов пропорционально T^4/T, т. е. T^3.

В случае $T \gg \theta_Д$ уравнение для ν' удовлетворяется при $h\nu'/(kT) = 2$. Но $\leqslant \nu_{макс}$, а $h\nu_{макс}/(kT) < 1$. Следовательно, при высоких температурах значение не достигается и преобладающее число фононов имеет энергию, равную $k\theta_Д$; ответственно общее число фононов, определяемое отношением $U/(k\theta_Д)$, пропор- ɔнально T.

Фонон имеет вполне определенный средний свободный пробег $\Lambda_ф$, причем и достаточно высоких температурах значение $\Lambda_ф$ зависит главным образом от фо- н-фононного рассеяния, а также, хотя и в меньшей степени, от рассеяния на при- :ных атомах; при низких температурах преобладающим является рассеяние примесных атомах и на границах кристалла. Соответственно фононная состав- ıющая теплопроводности равна

$$\lambda_ф = (1/3)\ c_V c \Lambda_ф. \tag{3.29}$$

ıи высоких температурах ($T > \theta_Д$), когда преобладает фонон-фононное рассея- е, $\Lambda_ф \sim 1/T$ и, следовательно, $\lambda_ф \sim 1/T$; точечные дефекты, т. е. примесные ɔмы, вносят небольшой постоянный вклад в величину $\Lambda_ф$. При понижении темпе- гуры $\lambda_ф$ возрастает [в области $\theta_Д/2 < T < \theta_Д$ как $\exp (\theta_Д/T)$] из-за процессов реброса. Дальнейшее понижение температуры приводит к уменьшению $\lambda_ф$, так

как средний свободный пробег фонона при низких температурах оказывается сра нимым с размерами кристалла; преобладающее значение при этом приобретает ра сеяние фононов на границах кристалла. Имея в виду, что $\Lambda_ф \approx L$, а $c_{V,ф} \sim T$ находим: $\lambda_ф \sim T^3$. Примесные атомы (вообще точечные дефекты) при низких темп ратурах приводят к еще большему уменьшению $\lambda_ф$.

§ 3.4. ФОТОННЫЙ ГАЗ

Излучаемую нагретыми телами энергию кратко называют *излучением*. Если те излучают столько же энергии, сколько они поглощают ее от окружающих тел, находятся в равновесии друг с другом и с излучением, то такое излучение называ *равновесным*. Равновесное излучение характеризуется температурой T, а так давлением p. Температура излучения равна температуре тел, находящихся с ни в равновесии. Давление излучения называют *световым давлением*. С изменением те пературы интенсивность излучения, а соответственно и распределение энергии и лучения по частотам изменяются.

Примеры равновесного излучения — излучение в эвакуированной полост стенки которой имеют постоянную и одинаковую повсюду температуру. Выходящ из такой полости через тонкое отверстие излучение называют *черным излучени* (или *излучением абсолютно черного тела*). Черное излучение можно считать газо состоящим из «световых частиц» — фотонов.

Энергия фотона E равна произведению импульса фотона p на скорость фотон равную скорости света в пустоте c, т. е. $E_j = p_j c$; в этом состоит отличие фотонно газа от обычного газа, для которого $E_j = p_j^2/2m$.

Рассматривая равновесное излучение как фотонный газ, подчиняющийся зак нам идеальных газов, легко убедиться, что

$$p = u'/3. \tag{3.3}$$

Распределение фотонов по частотам определяется выражением

$$dN = \frac{8\pi}{c^3} \frac{\nu^2}{\exp\left[h\nu/kT\right] - 1} d\nu. \tag{3.3}$$

Полное число фотонов вследствие непрерывного излучения и поглощения их пер менно, т. е. условие $\Sigma N_j = \text{const}$ (где N_j — число фотонов с частотой ν_j) не име места. Соответственно этому химический потенциал фотонного газа равен нулю.

Интенсивность излучения уменьшается по мере прохождения через вещест по экспоненциальному закону. Так, в направлении OX интенсивность луча рав

$$I = I_0 \exp(-\gamma' x),$$

где γ' — коэффициент рассеяния. Это означает, что число фотонов равно $N = N_0 \exp(-\gamma' x)$. Указанное выражение можно рассматривать как функцию ра пределения для параллельного пучка фотонов, причем по причинам, ясным из т го, что было сказано относительно молекулярного пучка в § 3.1, величина γ' обра но пропорциональна среднему свободному пробегу фотонов. Таким образом, д фотонного газа $\Lambda_{фт} \approx 1/\gamma'$.

По аналогии с идеальным газом можно ввести также понятие объемной тепл емкости фотонного газа $c'_{V,\,фт} = (\partial u'/\partial T)$; из дальнейшего будет ясно, что

$$c'_{V,\,фт} = 4\varepsilon T^3, \tag{3.3}$$

где u' — плотность излучения, т. е. внутренняя энергия равновесного излучени приходящаяся на единицу объема.

Поскольку в черном излучении величина $u'/3$ эквивалентна давлению p, т заменив в соотношении (1.53) p на $u'/3$ и имея в виду, что $U = u'V$, получим

$$T\,(du'/dT) = 4u'.$$

Из этого следует (учитывая, что при $T \to 0$, $u' = 0$):

$$u' = \varepsilon T^4, \tag{3.33}$$

е. плотность энергии равновесного излучения пропорциональна четвертой степе- абсолютной температуры (закон Стефана—Больцмана).

Постоянная ε в термодинамике не определяется; по данным опыта, $\varepsilon = 7{,}63 \times 10^{-16}$ *дж*/(*м*^{3} · °C^4).

Кроме плотности энергии важное значение имеет понятие потока лучистой энер-и, плотность которого $I_л$ равна количеству энергии, испускаемой единицей по-хности тела в единицу времени. Между объемной плотностью лучистой энергии $I_л$ имеется следующая связь: $u' = 4I_л/c$.

Заменив в (3.33) величину u' величиной $4I_л/c$, получим

$$I_л = \sigma T^4, \tag{3.34}$$

: $\sigma = \varepsilon c/4 = 5{,}7 \cdot 10^{-8}$ *вт* · *м*^{2} · °C^{-4}.

Подставив в уравнение (3.30) значение $u' = U/V$, получим уравнение состоя-я фотонного газа в виде

$$pV = U/3. \tag{3.35}$$

Если далее в соотношение Максвелла $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ подставим значе-е p из выражения (3.35) и значение U из формулы (3.33), то после интегрирова-я получим следующее выражение для энтропии фотонного газа:

$$S = (4/3)\ \varepsilon V T^3. \tag{3.36}$$

Следовательно, уравнение адиабаты фотонного газа имеет вид

$$VT^3 = \text{const}. \tag{3.37}$$

Воспользовавшись выражением (3.33), которое перепишем в виде $U = \varepsilon V T^4$ ыражениями (3.35) и (3.36), легко подсчитаем энергию Гиббса $\Phi = U + pV - TS$ фотонного газа. Она равняется нулю: $\Phi = \varepsilon V T^4 + (\varepsilon/3)\ VT^4 - T\ (4/3)\ \varepsilon V T^4 = 0$. Это подтверждает сделанный ранее вывод о том, что химиче-ий потенциал фотона имеет нулевое значение.

Зная $c'_{V,\,фт}$ и $\Lambda_{фт}$, нетрудно получить выражение для теплопроводности фотон-го газа: $\lambda_{фт} = (1/3)\, c_{V,\,фт} w_{фт} \Lambda_{фт}$. Здесь $w_{фт}$ представляет собой скорость фото-, равную скорости света в данной среде, т. е. $w_{фт} = c/n$, где c — скорость света пустоте, n — показатель преломления среды.

Так как $c'_{V,\,фт} \sim T^3$, то $\lambda_{фт}$ — сильно меняющаяся функция температуры; , достигает заметных значений лишь при высоких температурах.

Глава 4. ТЕРМОДИНАМИКА СЛОЖНЫХ СИСТЕМ

§ 4.1. УРАВНЕНИЕ ГИББСА — ДЮГЕМА

Системы с переменной массой. Известны два типа систем с переменной массой. первому из них относятся системы, в которых масса компонентов не является по-оянной вследствие химических реакций, приводящих к образованию новых ве-ств. Второй тип — системы, в которых каждый из компонентов распределен различным фазам, но общая масса данного компонента постоянна; в этом случае ременны массы фаз.

Системы с переменной массой рассматриваются в химической термодинамике. обенность химической термодинамики — применение так называемых *парци-ьных величин*, в частности молекулярных, равных частной производной от со-ветствующей термодинамической функции системы по числу молекул данного ком-нента. Основными парциальными молекулярными величинами являются: парци-

альный молекулярный объем, парциальная молекулярная энтропия, парциальн молекулярная внутренняя энтропия, парциальная молекулярная энтальпия, па циальная молекулярная энергия Гельмгольца, парциальная энергия Гиббса (т. химический потенциал, отнесенный к одной молекуле).

В химической термодинамике принимают, что химический потенциал i-го кс понента, отнесенный к одной молекуле, выражается следующей простой формул

$$\varphi^{(i)}\ (p,\ T,\ z_1,\ z_2\ \ldots) = \varphi_0^{(i)}\ (p,\ T) + kT\ln\ z_i, \qquad (4$$

где $\varphi_0^{(i)}$ — значение химического потенциала i-го компонента, взятого в отсутств других компонентов при температуре и давлении, равных соответственно темпер туре и общему давлению смеси (раствора), и находящегося в том же агрегатном с тоянии, что и в смеси (растворе); z_i — мольная концентрация i-го компонента.

Уравнение (4.1) легко выводится для смеси, состоящей из идеальных газ Однако оно применимо с достаточной степенью приближения и для реальных смес В случае химически реагирующих газов это очевидно, так как вклад в $\varphi^{(i)}$, обусл ленный химическими связями и равный $\varphi_0^{(i)}$, значительно больше вклада, связ ного с вандерваальсовым или ионным взаимодействием, и поэтому последний мож принимать таким же, как и для идеальных газов. В случае нейтральных раствор уравнение (4.1) определяет химический потенциал растворителя, если раств сильно разбавлен. Для растворов веществ, состоящих из сходных молекул (в стности, для смеси изотопов), уравнение (4.1) удовлетворяется с высокой степен точности.

К растворенному веществу уравнение (4.1) неприменимо. Химический потенци растворенного вещества в случае нейтрального разбавленного раствора равен (одну молекулу)

$$\varphi = \varphi_0\ (p,\ T) + kT\ \ln\ z + f_\Sigma, \qquad (4$$

где $\varphi_0\ (p, T) + f_\Sigma$ — химический потенциал вещества в растворе. Дополнительн член, обозначенный f_Σ, можно приближенно рассматривать как энергию Гибб полученную молекулой растворенного вещества при переходе в раствор; величи $\varphi_0\ (p, T) + f_\Sigma$ зависит от свойств как растворенного вещества, так и растворите

Уравнение Гиббса — Дюгема. Рассмотрим энергию Гиббса Φ системы, с тоящей из k компонентов. Энергия Гиббса — функция термических параметров p и массы (или, что то же самое, числа молей) каждого из компонентов:

$$\Phi = \Phi\ (p,\ T,\ M^{(1)},\ M^{(2)},\ \ldots,\ M^{(k)}).$$

Поскольку энергия Гиббса Φ является экстенсивной величиной, то увеличен массы системы в m раз при неизменных значениях p, T и концентрации каждого компонентов приведет к такому же увеличению Φ, т. е.

$$\Phi_m\ (p,\ T,\ mM^{(1)},\ mM^{(2)},\ \ldots,\ mM^{(k)}) = m\Phi\ (p,\ T,\ M^{(1)},\ M^{(2)},\ \ldots,\ M^{(k)}).$$

Дифференцируя обе части этого равенства по m, получаем

$$\sum_i M^{(i)}\ (\partial\Phi_m/\partial\ (mM^{(i)}))_{p,\ T,\ M^{(j\neq i)}} = \Phi\ (p,\ T,\ M^{(1)},\ M^{(2)},\ \ldots,\ M^{(k)}).$$

Но $(\partial\Phi_m/\partial\ (mM^{(i)}))_{p,\ T,\ mM^{(j\neq i)}}$ — молекулярный химический потенциал i-го ком нента $\varphi_\mu^{(i)}$. Следовательно, $\sum_i M^{(i)}\ \varphi_\mu^{(i)} = \Phi$. Из этого выражения следует, что

$$d\Phi = \sum_i\ (M^{(i)}\ d\varphi_\mu^{(i)} + \varphi_\mu^{(i)}\ dM^{(i)}).$$

нако

$$d\Phi=(\partial\Phi/\partial T)_{p,\,M^{(i)}}\,dT+(\partial\Phi/\partial p)_{T,\,M^{(i)}}\,dp+$$

$$+\sum_i(\partial\Phi/\partial M^{(i)})_{p,\,T,\,M(i\neq i)}\,dM^{(i)}=-SdT+Vdp+\sum_i\varphi_\mu^{(i)}\,dM^{(i)}.$$

Из сопоставления полученных выше выражений для $d\Phi$ находим $-SdT+Vdp=\sum_i M^{(i)}\,d\varphi_\mu^{(i)}$. Соответственно при постоянных p и T

$$\sum_i M^{(i)}\,d\varphi_\mu^{(i)}=0. \tag{4.3}$$

Соотношение (4.3) называют уравнением Гиббса — Дюгема; оно связывает ачения мольных химических потенциалов и число молей, составляющих смесь ком-ентов при постоянных p и T.

§ 4.2. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Химическое равновесие. Во всякой смеси, состоящей из химически реагирую-их веществ или компонентов, развиваются химические реакции, в результате ко-ых смесь рано или поздно приходит в состояние равновесия, называемое *химичес-м равновесием*. В состоянии химического равновесия количество каждого из аствующих в реакции веществ с течением времени не меняется. Любая химическая акция может происходить как в прямом, так и в обратном направлении. Поэтому мическое равновесие является подвижным (динамическим) равновесием, устанав-вающимся в результате двусторонней реакции при равенстве скоростей протека-я прямой и обратной реакций.

Состояние химического равновесия, как и вообще состояние термодинамичес-ого равновесия, определяется только параметрами системы и не зависит от того, ким образом происходила реакция; для обоих направлений реакции (прямой и ратной реакций) состояние химического равновесия одно и то же.

Всякая химическая реакция обозначается стехиометрической формулой $\sum_i \nu_i B^{(i)}$, торая выражает тот факт, что различные вещества химически реагируют друг с дру-м в строго эквивалентных количественных соотношениях, определяемых их ва-нтностью. Здесь $B^{(1)}$, $B^{(2)}$, ..., $B^{(k)}$ — символы реагирующих веществ, а коэф-ициенты ν_1, ν_2, ..., ν_k — целые положительные или отрицательные числа, равные точностью до общего множителя) убыли числа молей реагирующих веществ:

$$\frac{M_0^{(1)}-M_\tau^{(1)}}{\nu_1}=\frac{M_0^{(2)}-M_\tau^{(2)}}{\nu_2}=\ldots=\frac{M_0^{(k)}-M_\tau^{(k)}}{\nu_k}, \tag{4.4}$$

де $M_0^{(i)}$ — начальное, или исходное (т. е. до реакции), число молей i-го вещества; $M_\tau^{(i)}$ — число молей этого вещества через некоторое время τ после начала химичес-кой реакции. Обозначим каждое из отношений в уравнениях (4.3) через X; тогда

$$M_\tau^{(i)}-M_0^{(i)}=\nu_i X. \tag{4.5}$$

Величину X называют *координатой реакции*, а также *степенью полноты реак-ции*. В начале реакции $X=0$, а в состоянии химического равновесия $X=(M^{(i)}-M_0^{(i)})/\nu_i$, где $M^{(i)}$ — число молей i-го компонента в равновесном состоянии. Из равнения (4.5) следует, что за время $d\tau$ изменение количества молей i-го компонента результате реакции составляет $dM_\tau^{(i)}=\nu_i dX$.

Величина $dM_\tau^{(\text{п.р})}/d\tau=\Sigma\nu_{\text{п. р}}\,(dX/d\tau)$ (где индекс «п. р» относится к продуктам еакции) представляет собой скорость прямой реакции, а величина $\Sigma\nu_{\text{исх}}^{(i)}\,(dX/d\tau)$ где индекс «исх» относится к реагентам) — скорость обратной реакции.

Если реакция происходит при постоянных V и T или p и T, то изменение энерги Гельмгольца и соответственно энергии Гиббса равно

$$dF = \sum_i \varphi_\mu^{(i)} \nu_i \, dX; \quad d\Phi = \sum_i \varphi_\mu^{(i)} \nu_i \, dX.$$

Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением теплоты В первом случае, т. е. при выделении теплоты, реакции называют *экзотермическим* во втором — *эндотермическими*. Под тепловым эффектом реакции Q понимают коли чество теплоты, выделяющейся (или поглощающейся) в результате данной реакции когда реакция протекает при постоянстве двух параметров состояния (T и V или и p) при условии, что полезная внешняя работа L_0' (в случае постоянных V и T э будет работа, не связанная с изменением объема) не производится, т. е. $L_0' = 0$.

Величину Q относят обычно к 1 молю образующихся продуктов реакции и сч тают положительной, если теплота при реакции выделяется, и отрицательной, есл теплота поглощается.

Согласно первому началу термодинамики тепловой эффект реакции при постоя ных T и V

$$Q_V = U_\mu^{(\text{исх})} - U_\mu^{(\text{п.р})}, \tag{4.}$$

а при постоянных T и p

$$Q_p = I_\mu^{(\text{исх})} - I_\mu^{(\text{п.р})}, \tag{4.}$$

где $U^{\text{исх}}$, $U^{(\text{п.р})}$ и $I^{\text{исх}}$, $I^{(\text{п.р})}$ — соответственно внутренняя энергия и энтальпи исходных и конечных продуктов реакции. Разности $U_\mu^{\text{исх}} - U_\mu^{(\text{п.р})}$ и $I_\mu^{(\text{исх})} - I_\mu^{(\text{п.}}$ согласно стехиометрической формуле реакции равны соответственно $\sum_i \nu_i U_\mu^{(}$ $\sum_i^\mu \nu_i I_\mu^{(i)}$; поэтому $Q_V = \sum_i \nu_i U_\mu^{(i)}$; $Q_p = \sum_i \nu_i I_\mu^{(i)}$.

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, состоящей из нескольких последовательно происходящих промежуточных реакций или стадий, не зависит от того, через какие промежуточные стадии проходила реакция, и равен сумме тепловых эффектов все составляющих реакций (*закон Гесса*, 1836 г.).

Тепловой эффект реакции в зависимости от параметров состояния имеет раз личное 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 $(\partial Q_V/\partial T)_V = \sum_i \nu_i C_{V,\mu}^{(i)}$; $(\partial Q_p/\partial T)_p = \sum_i \nu_i C_{p,\mu}^{(i)}$.

Отсюда следует, что тепловой эффект реакции возрастает или убывает с темпе ратурой в зависимости от знака $\sum_i \nu_i C_{V,\mu}^{(i)}$ и $\sum_i \nu_i C_{p,\mu}^{(i)}$ или, что то же самое, от знак разности теплоемкостей системы C_V или C_p в конечном и начальном состояниях т. е. до и после реакций.

Часто говорят, что химические реакции приводят к изменению химическо энергии реагирующих веществ. При этом изменение химической энергии какого либо вещества считают равным произведению его мольного химического потенциал φ_μ на изменение числа молей вещества; полное изменение химической энергии в ре зультате химической реакции может быть представлено в виде $\sum_i \varphi_\mu^{(i)} \nu_i \, dX$. И этого видно, что под химической энергией подразумевают ту долю внутренней энер

и участвующих в реакции веществ, которая передается посредством изменения масс вещества (т. е. третьим способом согласно классификации § 1.4).

Совокупность физических и химических факторов, обусловливающих возможность осуществления в данных условиях химической реакции между несколь ми веществами, называют *химическим сродством*. Чтобы установить меру химического сродства реагирующих веществ, вспомним, что во всякой изотермической системе при установлении равновесия энергия Гельмгольца или энергия Гиббса сис мы в зависимости от того, являются ли неизменными объем системы или давление, ывает, достигая в состоянии равновесия минимума. Поэтому в любой системе, имею й постоянные значения T и V или T и p, возможны лишь те химические реакции, горые приводят к уменьшению энергии Гельмгольца ии энергии Гиббса) системы. Следовательно, мерой мического сродства вступающих в реакцию веществ ляются:

а) в системе, температура T и объем V которой не няются, убыль энергии Гельмгольца системы, т. е. зность энергий Гельмгольца системы до и после ре ции

$$F^{(\text{исх})} - F^{(\text{п.р})} = -\sum_i \nu_i F_\mu^{(i)};$$

б) в системе, находящейся под постоянным давлением p и имеющей постоянную температуру T, разность ачений энергии Гиббса системы до и после реакции

$$\Phi^{(\text{исх})} - \Phi^{(\text{п.р})} = -\sum_i \nu_i \varphi_\mu^{(i)}.$$

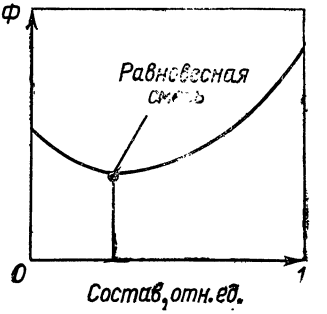


Рис. 4.1. Характер зависимости энергии Гиббса смеси химически реагирующих веществ от состава

Таким образом, сродство химической реакции в зависимости от условий, при ко ых осуществляется реакция, равняется

$$A_{\text{х.р}} = -\sum_i \nu_i \varphi_\mu^{(i)}. \qquad (4.8)$$

При обратимом изотермическо-изохорическом процессе убыль энергии Гельмольца системы, а при обратимом изотермическо-изобарическом процессе убыль ергии Гиббса системы равны максимальной полезной работе $L'_{\text{макс}}$. Поэтому можно кже сказать, что мера химического сродства участвующих в реакции веществ — ксимальная полезная работа, которая может быть произведена над внешним объ том работы в результате химической реакции между этими веществами при обрамом ее проведении.

Полученные результаты могут быть изображены графически. Рассмотрим зависимость F или Φ от состава (а тем самым и от координаты реакции X) при постоянных V и T или p и T. Для этого на левой вертикальной оси отложим значения энергии льмгольца F или энергии Гиббса Φ исходных реагирующих веществ, а на правой ртикальной оси — те же величины для конечных продуктов реакции (рис. 4.1). висимость энергии Гельмгольца или энергии Гиббса от координаты реакции, а слевательно, и от состава смеси изобразится некоторой кривой, проходящей через мимум. Точка минимума этой кривой [определяемая условием $(\partial F/\partial X)_{V,\,T} = 0$ и $(\partial \Phi/\partial X)_{p,\,T} = 0$] соответствует химическому равновесию, а состав смеси этой точке — равновесному составу смеси химически реагирующих веществ при нных условиях. Другие точки этой кривой соответствуют состояниям смеси, отчающимся от состояния химического равновесия (само состояние смеси рассматривается при этом как равновесное, характеризуемое вполне определенными знаниями параметров, например p и T; реализовать равновесные состояния в каждой промежуточных точек можно путем применения катализаторов, использования лупроницаемых перегородок, а также проведения реакции в гальваническом эле нте — при достаточно малой силе тока в последнем). Как видно из рис. 4.1, сос-

тояние химического равновесия характеризуется тем, что ни одна из концентраци реагирующих веществ, как исходных, так и образующихся в результате реакции, не равняется нулю.

Из выражения для F видно, что при $T = \text{const}$

$$\Delta F = \sum_i \nu_i U_\mu^{(i)} - T \sum_i \nu_i S_\mu^{(i)}.$$

При достаточно низких температурах второй член правой части выражения мал по сравнению с первым, и им можно пренебречь. Поэтому при низких температурах в качестве меры химического сродства вместо убыли энергии Гельмгольца можно брать практически равную ей убыль внутренней энергии или (так как $\sum_i \nu_i U_\mu^{(i)} = Q_V$) тепловой эффект реакции при $V = \text{const}$.

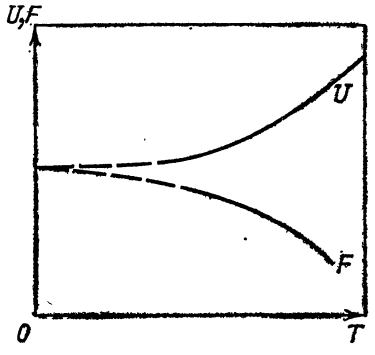


Рис. 4.2. Характер температурной зависимости внутренней энергии и энергии Гельмгольца при $T \to 0$

Из условия $\Delta F < 0$ следует, что при низких температурах химические реакции в условиях $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ всегда протекают в направлении уменьшения U, т. е. сопровождаются выделением теплоты. Эта закономерность химических реакций была впервые подмечена Бертло (1865 г.) и носит название *принципа Бертло* (рис. 4.2). В условиях $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ химические реакции при низких температурах сопровождаются уменьшением I.

Условие химического равновесия. Состояние химического равновесия не зависит от того, каким образом протекала реакция; поэтому при выводе условий химического равновесия можно делать различные предположения о том, как происходила реакция. Примем для определенности, что реакция происходила при постоянных температуре T и давлении p. Тогда энергия Гиббса системы Φ (p, T, $M^{(1)}$, $M^{(2)}$, ..., $M^{(k)}$), являющаяся функцией температуры T, давления p и числа молей $M^{(1)}$, $M^{(2)}$, ..., $M^{(k)}$ всех k реагирующих веществ, будет иметь в состоянии равновесия минимум, т. е. $d\Phi = 0$; так как $dp = 0$, $dT = 0$, а все $dM^{(i)}$ пропорциональны ν_i, то

$$\sum_i (\partial \Phi / \partial M^{(i)})_{p,\,T} \nu_i = 0,$$

или

$$\sum_i \varphi_\mu^{(i)} \nu_i = 0. \qquad (4.9)$$

Это есть искомое условие химического равновесия.

Если одновременно протекает не одна, а несколько реакций, то в состоянии химического равновесия условие (4.9) справедливо для каждой реакции.

Условие химического равновесия (4.9) и $k - 1$ уравнения, получающиеся из формулы (4.4), содержат известные величины T, p, $M_0^{(1)}$, $M_0^{(2)}$, ..., $M_0^{(k)}$ и k неизвестных, которыми являются количества молей $M^{(1)}$, $M^{(2)}$, ..., $M^{(k)}$ 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 полученных термодинамических соотношений. Определить скорость протекания реакции или другие кинетические характеристики с помощью этих соотношений невозможно; эти вопросы составляют содержание химической кинетики.

Чтобы из уравнений (4.4) и (4.9) вычислить количества молей $M^{(1)}$, $M^{(2)}$, ..., $M^{(k)}$ (или концентрации) реагирующих веществ при химическом равновесии

еобходимо знать выражения для энергии Гиббса Φ смеси в зависимости от T, p и ачальные количества молей каждого из участвующих в реакции веществ. В наиболее ростом случае, когда реагирующими веществами являются идеальные газы, уравнение (4.9) на основании (4.1) приводит к соотношению

$$\sum_i \nu_i \ln z_i = -\frac{1}{R_\mu T} \sum_i \nu_i \varphi_{0\mu}^{(i)}.$$

Правая часть этого уравнения не зависит от концентрации реагирующих веществ и при данных p и T постоянна; ее обозначают $\ln K$, а K называют *константой имического равновесия*:

$$\ln K(p, T) = -\frac{1}{R_\mu T} \sum_i \nu_i \varphi_{0\mu}^{(i)}. \tag{4.10}$$

С введением величины K выражение для $\sum_i \nu_i \ln z_i$ можно переписать в виде

$$z_1^{\nu_1} z_2^{\nu_2} \dots z_k^{\nu_k} = K(p, T), \tag{4.11}$$

ли, так как $z_i = p_i/p$,

$$p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots p_k^{\nu_k} = K(p, T)\, p^{\sum_i \nu_i}.$$

Уравнение (4.11) представляет собой закон действующих масс; согласно этому акону в состоянии химического равновесия произведение концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях ν_i, есть величина, зависящая лишь от температуры давления (или объема).

С увеличением константы равновесия возрастают концентрации исходных родуктов и уменьшаются концентрации конечных продуктов реакции, т. е. реакция мещается в сторону распада конечных продуктов и увеличения концентрации исодных продуктов. Наоборот, при уменьшении константы равновесия реакция смещается в направлении образования конечных продуктов, т. е. «выход» реакции возрастает.

В состоянии, отличающемся при данных условиях от равновесного, $z_1^{\nu_1} z_2^{\nu_2} \dots z_k^{\nu_k} \neq K$, причем, как это ясно из условий равновесия, если $z_1^{\nu_1} z_2^{\nu_2} \dots z_k^{\nu_k} > K$, о преобладает прямая реакция, а при $z_1^{\nu_1} z_2^{\nu_2} \dots z_k^{\nu_k} < K$ — обратная.

В случае реакции между идеальными газами зависимость константы равновесия от давления и температуры определяется уравнением (4.10). Продифференцировав его по p при $T = \text{const}$, получим

$$(\partial \ln K/\partial p)_T = -[1/(R_\mu T)] \sum_i \nu_i (\partial \varphi_{0\mu}^{(i)}/\partial p)_T,$$

$\partial \varphi_{0\mu}^{(i)}/\partial p)_T = V_\mu^{(i)}$ (поскольку значение $\varphi_{0\mu}^{(i)}$ соответствует давлению p и температуре T, то $V_\mu^{(i)} = R_\mu T/p$), поэтому

$$(\partial \ln K/\partial p)_T = -(1/p) \sum_i \nu_i. \tag{4.12}$$

Аналогично $(\partial \ln K/\partial T)_p = [1/(R_\mu T^2)] \sum_i \nu_i I_\mu^{(i)}$.

Поскольку T и p в течение реакции постоянны, а в равновесном состоянии имеются как исходные, так и конечные вещества, то $\sum_i \nu_i I_\mu^{(i)}$ равняется разности энтальпий смеси до реакции и после нее, т. е. представляет собой тепловой эффект Q_p данной реакции; следовательно,

$$(\partial \ln K/\partial T)_p = Q_p/(R_\mu T^2). \tag{4.13}$$

Из уравнения (4.12) следует, что с повышением давления при $T = \text{const}$ константа химического равновесия в зависимости от знака суммы $\sum_i \nu_i$ может возрастать, убывать или оставаться неизменной.

Увеличение или уменьшение температуры при постоянном давлении приводит, согласно уравнению (4.13), к изменению 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.

Определение численного значения констант химического равновесия различных реакций и расчет химического равновесия составляют важную задачу химической термодинамики.

В насыщенном паре при низких давлениях, когда пар можно считать идеальным газом,

$$S_\mu^{\text{г}} = -R_\mu \ln p_S + C_{p,\mu}^{\text{г}} \ln T + S_\mu^{\text{г},0}, \tag{4.14}$$

причем $C_{p,\mu}^{\text{г}} = (1/2)(5 + \delta_{\text{вр}}) R_\mu$.

При равновесии насыщенного пара с конденсированной фазой разность энтропий $S_\mu^{\text{г}} - S_\mu^{\text{конд}}$ равна теплоте парообразования r_μ, деленной на T:

$$-R_\mu \ln p_S + C_{p,\mu}^{\text{г}} \ln T + S_\mu^{\text{г},0} - \int_0^T (C_{p,\mu}^{\text{конд}}/T)\, dT = r_\mu/T.$$

Отсюда вытекает следующая формула для давления насыщенного пара, называемая *формулой Нернста*:

$$\ln p_S = \left[-r_\mu/T - C_{p,\mu}^{\text{г}} \ln T - \int_0^T (C_{p,\mu}^{\text{конд}}/T)\, dT + S_\mu^{\text{г},0} \right] \Big/ R_\mu. \tag{4.15}$$

При выводе этой формулы было учтено, что для $T=0$ $S^{\text{конд}}=0$, $C_p^{\text{конд}} = 0$, а $S^{\text{конд}}(p, T)$ при $T > 0$ на основании равенства $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ равняется: $S^{\text{конд}} = \int_{0,p}^{T,p} [C_p(p, T)/T]\, dT$. Кроме того, предполагалось, что теплоемкость газообразной фазы не зависит от температуры (что справедливо при $T > \Theta_{\text{д}}$).

Покажем теперь, как можно вычислить константу химического равновесия K. Подставим в уравнение (4.10) значения $S^{\text{г}}$, $S_\mu^{\text{конд}}$ из приведенных выше соотношений и учтем, что $r_\mu = I_{\mu,S} - I_\mu^{\text{конд}}$; в результате получим

$$\ln K(p, T) = -1/(R_\mu T) \sum_i \nu_i I_\mu^{(i)} + (1/R_\mu) \left[\sum_i \int_{p=\text{const}} (C_{p,\mu,i}^{\text{конд}}/T)\, dT + \right.$$

$$\left. + \ln T \sum_i \nu_i C_{p,\mu,i}^{\text{г}} - R_\mu \ln p \sum_i \nu_i + \sum_i \nu_i S_\mu^{\text{г},0} \right]. \tag{4.16}$$

В формулах (4.15) и (4.16) p_S и K выражаются через калорические величины, достаточно точно измеряемые экспериментально.

Представим теперь Φ_μ неидеального газа в виде

$$\Phi_\mu = \Psi_\mu(T) + R_\mu T \ln pf.$$

Здесь $\Psi_\mu(T) = C_{p\mu} T - TC_{p\mu} \ln T + I_\mu^0 - TS_\mu^0$; она является функцией температуры T (если только $C_{p\mu}$ не зависит от давления, что имеет место в газах при не очень больших плотностях).

Величину f называют *фугитивностью*; она обладает следующим свойством, вытекающим из эквивалентности реального газа идеальному при $p \to 0$: $f_{p\to 0} = 1$.

Из выражения для Φ_μ ясно, что логарифм отношения фугитивностей двух состояний данного компонента газовой смеси с одной и той же температурой равен

$$\ln (f_2/f_1) = (\Phi_{\mu,2} - \Phi_{\mu,1})/(R_\mu T).$$

С введением фугитивности энергия Гиббса смеси химических реагирующих газов составит

$$\Phi = \sum_i (\Psi_\mu^{(i)} + R_\mu T \ln p_i f_i) M^{(i)},$$

а условие равновесия примет вид $\sum_i \nu_i \ln p_i f_i = -(1/R_\mu) \sum_i \nu_i \psi_\mu^{(i)}$ или

$$(p_1 f_1)^{\nu_1} (p_2 f_2)^{\nu_2} \ldots (p_k f_k)^{\nu_k} = K'',$$

где K'' — константа равновесия, равная $\exp \{ - (\sum_i \nu_i \psi_\mu^i)/R_\mu \}$.

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 $\ln \lambda_B = \varphi_B/(RT)$, где φ_B — химический потенциал вещества B в растворе при данной температуре.

Реакции, в которых реагирующие вещества находятся как в газообразной, так и в конденсированной (т. е. жидкой и твердой) фазе, называют *гетерогенными*. Эти реакции происходят только между газообразными реагентами и парами конденсированных фаз в пространстве над конденсированными реагентами.

Если конденсированная фаза состоит из нескольких веществ, то ясно, что при химическом равновесии парциальное давление каждой из соответствующих паровых фаз будет равно давлению насыщения; общее давление пара, равное сумме парциальных давлений, при данной температуре будет иметь постоянное значение. Вследствие этого давление паровой фазы каждого из конденсированных реагентов войдет в константу равновесия в виде постоянного множителя. Это значит, что конденсированные реагенты фактически не влияют на выражение закона действующих масс; равным образом при вычислении максимальной полезной работы следует учитывать только газообразные компоненты.

Максимальная работа реакции. Максимальная полезная работа, которая может быть произведена над внешним объектом работы в результате обратимой химической реакции, происходящей при постоянных T и p, равна разности энергий Гиббса системы в начальном и конечном состояниях, т. е. убыли энергии Гиббса, а при постоянных T и V — убыли энергии Гельмгольца:

$$L'_{p,T,\text{макс}} = \Phi_0 - \Phi; \quad L'_{V,T,\text{макс}} = F_0 - F.$$

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 (4.1) 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), составит

$$L'_{p,T,\text{макс}} = \sum_i (\varphi_{\mu,0}^{(i)} + R_\mu T \ln z_i)\ (M_0^{(i)} - M^{(i)}) + R_\mu T \sum_i (M_0 \ln z_{i,0} - M_0^{(i)} \ln z_i).$$

Согласно условию равновесия (4.9) $\sum_i (\varphi_{\mu,0}^{(i)} + R_\mu T \ln z_i)(M_0^{(i)} - M^{(i)}) = \sum_i \varphi_\mu^{(i)} \nu_i = 0$,

и поэтому

$$L_{p,T,\text{макс}} = R_\mu T \sum_i M_0^{(i)} \ln (z_{i,0}/z_i). \qquad (4.17)$$

Из уравнения (4.17) следует, что полезная внешняя работа производится в том случае, если в начальный момент количество исходных реагентов превышает коли-

чество продуктов реакции, т. е. количество продуктов реакции меньше, а количество вступающих в реакцию компонентов больше, чем в состоянии химического равновесия; тогда $z_{i,0} > z_i$ и $L' > 0$.

Аналогично для реакций, происходящих при постоянных T и V:

$$L'_{T,V,\text{макс}} = R_\mu T \sum_i M_0^{(i)} \ln (z_{i,0}/z_i) - V(p_0 - p). \qquad (4.18)$$

§ 4.3. РАСТВОРЫ

Раствором называют конденсированную фазу (жидкую или твердую), состоящую из нескольких компонентов. Если в растворе один из компонентов содержится в значительно большем количестве, то этот компонент называют *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 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 называют *насыщенным* раствором. Насыщенный раствор находится в равновесии с чистым растворяемым 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 i-го компонента определяется уравнением (4.1).

Величина $\exp[(\varphi^{(i)} - \varphi_{\text{ст}}^{(i)})/RT]$ (индекс «ст» означает стандартное состояние) представляет собой относительную термодинамическую активность i-го компонента. Если в качестве стандартного выбрать состояние чистого компонента, то из выражения (4.1) 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, в частности 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.

Условие равновесия. Рассмотрим раствор, состоящий из k компонентов. Каждый из компонентов распределяется по m фазам: число степеней свободы рассматриваемого раствора равняется согласно правилу Гиббса $k - m + 2$. В состоянии равновесия химические потенциалы каждого из компонентов имеют во всех фазах одно и то же значение, т. е.

$$\varphi_1^{(i)} = \varphi_2^{(i)} = \ldots = \varphi_m^{(i)}, \qquad (4.19$$

а давление и температура всех фаз одинаковы.

Для каждой фазы имеет место соотношение

$$\sum_i M_j^{(i)} d\varphi_{\mu,j}^{(i)} = \sum_i M_j^{(i)} (V_{\mu,j}^{(i)} dp - S_{\mu,j}^{(i)} dT) = V_j dp - S_j dT, \qquad (4.20$$

где S_j и V_j — соответственно энтропия и объем j-й фазы (j принимает значения от 1 до m).

Допустим, что рассматриваемая система имеет одну степень свободы, т. е. $k - m + 2 = 1$ (такую систему называют *моновариантной*). Уравнения (4.19) и (4.20) содержат $2 + mk = 2 + k + k^2$ неизвестных (неизвестными являются km величин $\varphi_j^{(i)}$, p и T), тогда как число уравнений равно сумме $(m - 1)\,k = k^2$ и $m = 1 + k$; таким образом, для $2 + k + k^2$ неизвестных имеется $1 + k + k^2$ 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 (4.19); в результате получим $d\varphi_1^{(i)} = d\varphi_2^{(i)} = \ldots = d\varphi_m^{(i)}$.

Решая эти уравнения совместно с уравнением (4.20), находим

$$\frac{dp}{dT} = \left| \begin{matrix} S_1; & G_1^{(1)}; \ldots; & G_m^{(1)} \\ S_{k+1}; & G_1^{(k+1)}; \ldots; & G_m^{(k+1)} \end{matrix} \right| \Big/ \left| \begin{matrix} V_1; & G_1^{(1)}; \ldots; & G_m^{(1)} \\ V_{k+1}; & G_1^{(k+1)}; \ldots; & G_m^{(k+1)} \end{matrix} \right|. \qquad (4.21)$$

Это уравнение является аналогом уравнения Клаузиуса — Клапейрона для давления при равновесии двух фаз.

Идеальные растворы. Парциальное давление каждого компонента пропорционально мольной доле этого компонента в жидком растворе (*закон Генри*). Чтобы убедиться в этом, воспользуемся условием равновесия (4.19). Тогда для жидкой и паровой фаз каждого из компонентов имеем $\varphi'^{(i)} = \varphi''^{(i)}$.

Химический потенциал растворенного вещества в жидкой и газообразной фазах в случае идеального раствора определяется уравнением (4.1). Воспользовавшись этим выражением, из условия $\varphi' = \varphi''$ получим

$$R_\mu T \ln (z_i''/z_i') = \varphi''_{\mu,0}(p_i, T) - \varphi'_{\mu,0}(p_i, T).$$

При температуре T равновесное давление чистого i-го компонента есть $p_{i,0}$, а разность химических потенциалов паровой и жидкой фаз чистого i-го компонента по условиям равновесия этих фаз равна нулю. При давлении $p_i \neq p_{i,0}$ и той же температуре T разность химических потенциалов определяется из разложения в ряд по степеням $(p - p_0)$:

$$\varphi_0''(p, T) - \varphi_0'(p, T) = (\varphi_0'(p_0, T) - \varphi_0'(p_0, T)) + \frac{\partial}{\partial p}[\varphi_0''(p_0, T) - \varphi_0'(p_0, T)](p - p_0) + \ldots$$

Так как $[\partial\varphi_{\mu,0}(p_0, T)/\partial p]_T = V_{\mu,0}$, то $\varphi''_{\mu,0}(p, T) - \varphi'_{\mu,0}(p, T) = \int_{p_0}^{p} (V''_{\mu,0} - V'_{\mu,0})\,dp$.

Если давление p невелико, пар можно считать идеальным газом, а объемом жидкой фазы, малым по сравнению с объемом пара, можно пренебречь; тогда $\int_{p_0}^{p} (V''_{\mu,0} - V'_{\mu,0})\,dp = \int_{p_0}^{p} (R_\mu T/p)\,dp = R_\mu T \ln (p/p_0)$.

Подставив значение $\varphi''_{\mu,0}(p, T) - \varphi'_{\mu,0}(p, T)$ в найденное ранее уравнение для $R_\mu T \ln (z_i''/z_i')$, окончательно получим $\ln (z_i''/z_i') = -\ln (p_i/p_{i,0})$. Отсюда следует: $z_i'' p_i = z_i' p_{i,0}$. Но $z'' p_i$ — парциальное давление i-го компонента в паровой фазе; оно, как только что мы убедились, равно $z_i' p_{i,0}$, т. е. пропорционально z'. Общее давление в паровой фазе равно сумме всех парциальных давлений:

$$p = \sum_i z_i' p_{i,0}. \qquad (4.22)$$

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 (4.1), т. е. $\varphi_\mu = \varphi_{\mu,0} + R_\mu T \ln z_р$, а химический потенциал растворенного вещества $\varphi_\mu = \varphi_{\mu,0} + R_\mu T \ln z + f_\Sigma$.

Разность давлений $p - p_0 = p_{ос}$ обусловлена наличием растворенного вещества и называется *осмотическим давлением*, производимым в растворе растворенным веществом. Убедимся, что в очень разбавленном растворе осмотическое давление равно

$$p_{ос} = M_в R_\mu T/V, \tag{4.23}$$

где $M_в$ — число молей растворенного вещества, а V — объем раствора.

Пусть концентрация молекул растворителя в растворе равна $z_р$. Химические потенциалы растворителя в растворе и чистого растворителя при их соприкосновении, например через полупроницаемую мембрану, должны быть равны (это требование вместе с одинаковостью температур является условием равновесия растворителя на поверхности полупроницаемой, т. е. непроницаемой только для растворенного вещества, мембраны). Если давление растворителя по обе стороны мембраны есть p_+ и p_-, то по условию равновесия $\varphi_{\mu,0}(p_-, T) = \varphi_{\mu,0}(p_+, T) + R_\mu T \ln z_р$. Так как осмотическое давление, равное разности $p_- - p_+$, вообще мало, то $\varphi_{\mu,0}(p_+, T)$ можно разложить в ряд по степеням $p_- - p_+$: $\varphi_{\mu,0}(p_+, T) = \varphi_{\mu,0}(p_-, T) + (\partial\varphi_{\mu,0}/\partial p)_T (p_+ - p_-)$. Подстановка этого значения $\varphi_{\mu,0}(p^+, T)$ в условие равновесия дает [учитывая, что $(\partial\varphi_\mu/\partial p)_T = V_\mu$]

$$V_\mu (p_+ - p_-) + R_\mu T \ln z_р = 0.$$

В разбавленных растворах $z_р$ близко к единице, причем $z_р + z = 1$; поэтому $\ln z_р = 1 - z$, и, следовательно, $p_- - p_+ = R_\mu T (1 - z)/V_\mu$. Так как $p_- - p_+ = p_{ос}$, а объем растворителя вследствие слабости раствора не отличается от объема раствора и $1 - z = 1 - M/(M + M_в) = M_р/M$, то

$$p_{ос} = M_в R_\mu T/V. \tag{4.24}$$

Уравнение (4.24) называют формулой Вант-Гоффа; она применима 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 молей растворенного вещества).

Определим теперь давление насыщенного пара над разбавленным раствором. Предположим, что чистый жидкий растворитель находится в равновесии со своим насыщенным паром; соответствующие значения давления и температуры пара p_S и T. Если 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 изменение давления, воспользуемся общим условием равновесия, заключающимся кроме равенства давлений и температур в равенстве химических потенциалов растворителя в жидкой и газообразной фазах:

$$\varphi''_{\mu,0}(p, T) + R_\mu T \ln z''_р = \varphi'_{\mu,0}(p, T) + R_\mu T \ln z'_р,$$

где $z_р$ — концентрация растворителя.

Разложив φ в ряд по степеням $p - p_S$ и ограничиваясь первыми двумя членами [учитывая, что $\varphi''_{\mu,0}(p_S, T) = \varphi'_{\mu,0}(p_S, T)$ и $(\partial\varphi_\mu/\partial p)_T = V_\mu$], получим

$$p - p_S = [R_\mu T/(V''_\mu - V'_\mu)] \ln (z'_р/z''_р).$$

Если пар можно считать идеальным газом, а объемом жидкой фазы V'_μ пренебречь (вследствие малости его по сравнению с V''_μ), то

$$p - p_S = p_S \ln (z'_р/z''_р).$$

Если растворяемое вещество нелетуче, то его концентрация в насыщенном паре равна нулю, т. е. $z''_р = 1$. Вследствие разбавленности раствора $\ln z'_р = \ln (1 - z) = -z$; поэтому

$$p - p_S = -p_S z. \tag{4.25}$$

В случае растворения нескольких веществ разность $p - p_S$, как это очевидно, равна

$$p - p_S = -p_S \sum_i z_i. \tag{4.26}$$

Уравнения (4.25) и (4.26) выражают *закон Рауля*, согласно которому относительное понижение давления насыщенного пара при растворении пропорционально концентрации раствора. Уместно отметить, что эффект понижения давления насыщенного пара прямо вытекает из принципа смещения равновесия. В самом деле, при введении в жидкую фазу нелетучего вещества должны происходить такие процессы, которые уменьшают 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.

Понижение давления насыщенного пара при растворении сопровождается повышением температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем и понижением температуры кристаллизации. 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:

$$\varphi''_{\mu,0}(p, T) + R_\mu T \ln z''_р = \varphi'_{\mu,0}(p, T) + R_\mu T \ln z'_р.$$

Разлагая φ в ряд по степеням $T - T_S$ и имея в виду, что $\varphi''_{\mu,0}(p, T_S) = \varphi'_{\mu,0}(p, T_S)$, находим $-(S''_{\mu,0} - S'_{\mu,0})(T - T_S) = R_\mu T \ln (z'_р/z''_р)$. Так как $S''_{\mu,0} - S'_{\mu,0} = r_\mu/T_S$, $z'_р = 1 - z$, а в случае растворения нелетучих веществ $z''_р = 1$, то

$$T - T_S = R_\mu T_S^2 z/r_\mu. \tag{4.27}$$

Теплота парообразования положительна; поэтому $T - T_S > 0$, т. е. температура кипения при растворении повышается.

Для обычных жидкостей $r_\mu/T_S \approx 20$ *ккал/ (кмоль · °С)* при температуре кипения. Поэтому относительное повышение температуры кипения составит приблизительно $(T - T_S)/T_S \approx 0{,}1\ z$.

Если растворенное в жидкой фазе вещество не переходит в твердую фазу (т. е. нерастворимо в ней), то для температуры кристаллизации справедливо соотношение, вполне аналогичное выражению (4.27), т. е.

$$T - T_{кр.т} = R_\mu T_{кр.т}^2 z/r_\mu. \tag{4.28}$$

В процессе кристаллизации теплота выделяется, т. е. $r_\mu < 0$. Поэтому $T - T_{кр.т} < 0$, 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 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 кристаллизации раствора по сравнению с температурой чистого растворителя.

Найдем далее общую 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 соответственно изменятся на $-\Delta p$ и $-\Delta T$, т. е. примут значения p, T.

Условия равновесия жидкой и паровой фаз растворителя до растворения (т. е. для одного жидкого растворителя)

$$\varphi''_{\mu,0}(p + \Delta p,\ T + \Delta T) = \varphi'_{\mu,0}(p + \Delta p,\ T + \Delta T),$$

после растворения

$$\varphi''_{\mu,0}(p, T) + R_\mu T \ln z''_р = \varphi'_{\mu,0}(p, T) + R_\mu T \ln z'_р.$$

Ограничиваясь первыми членами разложения $\varphi(p + \Delta p,\ T + \Delta T)$, получаем

$$\varphi''_{\mu,0}(p, T) - \varphi'_{\mu,0}(p, T) = (S''_\mu - S'_\mu)\Delta T - (V''_\mu - V'_\mu)\Delta p.$$

Подставим это значение $\varphi''_{\mu,0}(p, T) - \varphi'_{\mu,0}(p, T)$ во второе уравнение:

$$(S''_{\mu р} - S'_{\mu р})\Delta T - (V''_{\mu р} - V'_{\mu р})\Delta p = R_\mu T \ln (z'_р / z''_р).$$

Здесь $z'_р = 1 - z'$; $z''_р = 1 - z''$, где z' и z'' — концентрации растворенного вещества соответственно в жидкой и паровой фазах. В разбавленном растворе $z' \ll 1$ и тем более $z'' \ll 1$, так что $\ln (z'_р / z''_р) = z' - z''$. Поэтому предыдущее уравнение приводится к виду

$$(S''_{\mu р} - S'_{\mu р})\Delta T - (V''_{\mu р} - V'_{\mu р})\Delta p = R_\mu T (z' - z''). \qquad (4.29)$$

Отсюда следует, что $\Delta p / \Delta T = (S''_{\mu р} - S'_{\mu р}) / (V''_{\mu р} - V'_{\mu р}) - [R_\mu T (z' - z'')] / (V''_{\mu р} - V'_{\mu р})$, т. е. с точностью до членов порядка величины z' отношение $\Delta p / \Delta T$ для раствора равняется отношению $\Delta p / \Delta T$ для чистого растворителя.

На рис. 4.3 показаны кривые для давления насыщенного пара чистого растворителя и разбавленного раствора. Кривая для раствора проходит ниже кривой для чистого растворителя и почти параллельно ей.

Закон Генри. Рассмотрим систему, состоящую из двух соприкасающихся растворов одного и того же вещества в различных не смешивающихся одна с другой жидкостях. В случае равновесия химические потенциалы растворенного вещества [определяемые соотношением (4.2)] в обоих растворах должны быть равны один другому, т. е.

$$\varphi_{\mu,1}(p, T) + R_\mu T \ln z_1 = \varphi_{\mu,2}(p, T) + R_\mu T \ln z_2,$$

где $\varphi_{\mu,i} = \varphi_{\mu,0,i}(p, T) + N_A f_{\Sigma,i}$. Из этого следует, что

$$z_1 / z_2 = \exp\{(\varphi_{\mu,2} - \varphi_{\mu,1}) / R_\mu T\}, \qquad (4.30)$$

т. е. растворенное вещество распределяется между двумя растворителями так, что отношение мольных концентраций (при заданных p и T) постоянно, каковы бы ни были количества растворенного вещества и растворителей (*закон распределения Нернста*).

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.

$$\varphi_{\mu,г}(p, T) + R_\mu T \ln z = R_\mu T \ln p + \alpha(T),$$

где $\alpha(T) = C^{(г)}_{p,\mu} T - C^{(г)}_{p,\mu} \ln T + \text{const}$. Таким образом, $z = p \exp\{(\alpha - \varphi_{\mu,г}) / R_\mu T\}$. Величина $\alpha - \varphi_{\mu,г}$ очень незначительно зависит от давления, поэтому

$$z \sim p.$$

Отсюда следует, что концентрация растворенного в жидкой или твердой фазе газа пропорциональна давлению (*закон Генри*).

Коэффициент пропорциональности меняется с изменением температуры; следует также помнить, что уравнение (4.30) 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 вещества, содержащегося в растворе, $G = cV/v + \Gamma\Omega$, где c — массовая концентрация, а Ω — свободная площадь поверхности раствора. Так как $(\partial F/\partial\Omega)_{V,T} = \sigma$; $(\partial F/\partial V)_{T,\Omega} = -p$; $\partial^2 F/\partial\Omega\partial V = \partial^2 F/\partial V\partial\Omega$, то $(\partial\sigma/\partial V)_{T,\Omega} = -(\partial p/\partial\Omega)_{V,T}$. Рассматривая σ и p как функции c, имеем $\partial\sigma/\partial V = (\partial\sigma/\partial c)(\partial c/\partial V)$; $\partial p/\partial\Omega = (\partial p/\partial c) \times (\partial c/\partial\Omega)$. Но $(\partial c/\partial V)_{T,\Omega} = -(G - \Gamma\Omega)v/V^2 = -c/V$; $(\partial c/\partial\Omega)_{V,T} = -\Gamma/V$, и, следовательно, $-(c/V)(\partial\sigma/\partial c)_{T,\Omega} = (\Gamma v/V)(\partial p/\partial c)_{V,\Omega}$. Так как согласно (4.24) $p = cRT/v$, то $(\partial p/\partial c)_{V,\Omega} = RT/v$; соответственно

$$\Gamma = -(c/RT)(\partial\sigma/\partial c)_{T,\Omega}. \qquad (4.31)$$

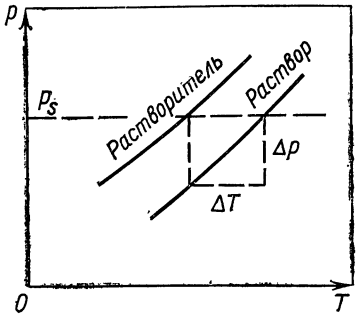


Рис. 4.3. Зависимость давления насыщенного пара растворителя и раствора от температуры

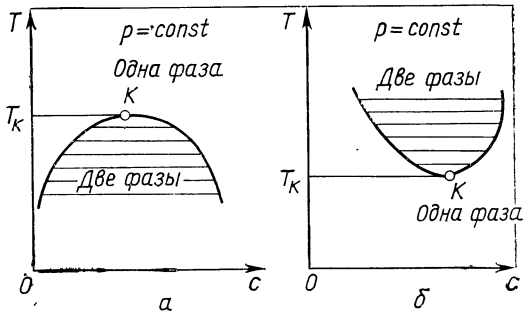


Рис. 4.4. Равновесие жидких фаз в случае бинарного раствора

При $(\partial\sigma/\partial c)_{T,\Omega} < 0$ имеет место адсорбция, а при $(\partial\sigma/\partial c)_{T,\Omega} > 0$ — десорбция вещества.

Критические состояния в растворах. Состояние раствора из двух компонентов определяется не более чем тремя независимыми параметрами, в качестве которых можно выбрать давление p, температуру T и концентрацию растворенного вещества c. Это ясно из правила Гиббса: число степеней свободы системы, состоящей из двух компонентов, при наличии одной фазы равно трем, при наличии двух фаз, находящихся в равновесии одна с другой, — двум и при трех равновесно сосуществующих фазах — одной; более 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 жидких фаз бинарного раствора. Кривая равновесия изображена на рис. 4.4, *а*; заметим сразу же, что кривая равновесия может иметь и другую форму, в частности она может иметь точку минимума (см. рис. 4.4, *б*) или даже быть замкнутой. Точки, лежащие ниже (или выше, как на рис. 4.4, *б*) кривой равновесия, соответствуют состояниям, в которых произощ-

ло расслоение на две фазы (заштрихованная область). 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 уменьшении температуры длина прямолинейного участка изотермы увеличивается (или уменьшается). При некоторой температуре длина прямолинейного участка обращается в нуль, как это имеет место в точке K; здесь обе фазы имеют равные концентрации. Если при этом также исчезает различие между обеими фазами, т. е. если фазы идентичны, то точку K называют *критической точкой* (при данных p и c). Так как вблизи критической точки существуют состояния, в которых находятся в равновесии две жидкие фазы со сколь угодно близкими концентрациями c и $c + \Delta c$, то условие равновесия этих фаз имеет вид

$$\varphi\,(p,\ T,\ c) = \varphi\,(p,\ T,\ c + \Delta c),$$

где φ — химический потенциал одного из веществ в растворе. Разлагая правую часть в ряд по степеням Δc, имеем

$$\varphi\,(p,\ T,\ c + \Delta c) = \varphi\,(p,\ T,\ c) + (\partial\varphi/\partial c)_{p,T}\,\Delta c + (1/2)\,(\partial^2\varphi/\partial c^2)_{p,T}\Delta c^2.$$

Воспользовавшись условием равновесия, сократим все члены равенства на Δc; устремляя Δc к нулю (что эквивалентно переходу в точку K), получаем $(\partial\varphi/\partial c)_{p,T} = 0$. Так как устойчивые состояния раствора (которые только и рассматриваются) удовлетворяют условию $(\partial\varphi/\partial c)_{p,T} > 0$, то ясно, что при $(\partial\varphi/\partial c)_{p,T} = 0$ и $(\partial^2\varphi/\partial c^2)_{p,T} = 0$. Поэтому критическое состояние двойного раствора определяется условиями

$$(\partial\varphi/\partial c)_{p,T} = 0;\quad (\partial^2\varphi/\partial c^2)_{p,T} = 0;\quad (\partial^3\varphi/\partial c^2)_{p,T} > 0. \tag{4.32}$$

Возможно, что третья производная также обращается в нуль, тогда в критической точке 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 оказываются более чем три уравнения. Так как число независимых переменных, описывающих состояние раствора, равно трем, а уравнений (4.32) 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.

§ 4.4. 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 проводят кривые фазового равновесия, которые выделяют как область однородного состояния раствора, так и области, в которых раствор существует в виде двухфазной системы.

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. 4.5. Заштрихованная область $ABCDA$ представляет собой область двухфазного состояния, в которой вещество существует в виде жидкого раствора и находящегося с ним в равновесии насыщенного пара. Область, лежащая над кривой ABC, является областью пара; ниже кривой ADC — область жидкого раствора.

Как видно из рис. 4.5, составы жидкой и паровой фаз, находящихся в равновесии одна с другой, изображаются различными кривыми: кривой ABC, относящейся к насыщенному пару, и кривой ADC, относящейся к жидкой фазе. Точки пе-

)ересечения горизонтальных линий с кривыми ABC и ADC, ограничивающими область)авновесного существования двух фаз, определяют состав фаз, на которые при данных p и T происходит распадение раствора. Возьмем какую-либо точку внутри области $ABCDA$ двухфазного состояния, например точку E, соответствующую концентрации $c_1 = G_I/(G_I + G_{II})$ 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: $G^{(1)}/G^{(2)}$ = длина $E''E$/длина $E'E$.

В насыщенном паре (т. е. в точке E'') концентрация $c_2'' = G_{II}/(G_I + G_{II})$ 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 с концентрацией c_1'', находящегося в закрытом сосуде, так что образующийся пар не отводится, а все время находится над раствором.

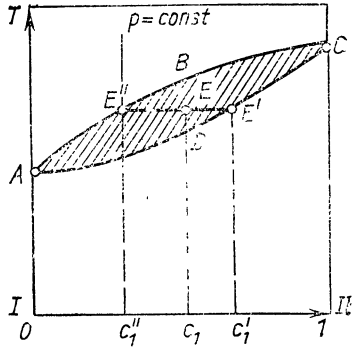


Рис. 4.5. Диаграмма состояния жидкого раствора

Процесс нагревания жидкости происходит в этом случае при постоянной концентрации раствора и изображается вертикальной прямой. При достижении температуры кипения в точке пересечения вертикальной прямой с нижней пограничной кривой ADC начинается кипение жидкости, причем образующийся пар, как видно из диаграммы состояния, имеет меньшую концентрацию вещества II, т. е. более обогащен 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 количестве вещества, то соотношение между количествами пара и жидкости непрерывно увеличивается, пока при некоторой температуре, более высокой, чем температура начала кипения, 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, 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 называют *ректификацией*.

Твердые растворы. Растворяться один в другом могут не только жидкости, но и некоторые твердые тела. Растворы твердых тел называют *твердыми раство-*

рами. На рис. 4.6—4.9 представлены типичные T — c-диаграммы (называемые также *диаграммами плавкости*) двухкомпонентных систем при заданном давлении p. Диаграмма первого типа (см. рис. 4.6) относится к веществам, полностью растворяющимся друг в друге в жидкой фазе и не растворяющимся в твердой фазе. Пограничная кривая AEB определяет температуру кристаллизации; в соответствии с законом Рауля она ниже температуры кристаллизации каждого из компонентов. Точку E называют *эвтектической*, а соответствующий ей раствор — *эвтектикой*. Слева от точки E в области, ограниченной сверху кривой AE и снизу — горизонтальной прямой, проведенной через точку E, вещество находится в двухфазном состоянии расплав + кристалл A; справа от точки E двухфазная область состоит из расплава и кристаллов B. При температурах ниже T_E вещество находится в твердом состоянии: на вертикальной прямой, проведенной через точку E, — в виде твердой эвтектики, представляющей собой смесь кристаллов A и B; левее этой прямой — кристаллы компонента A, вкрапленные в эвтектику; правее — кристаллы B, вкрапленные в эвтектику.

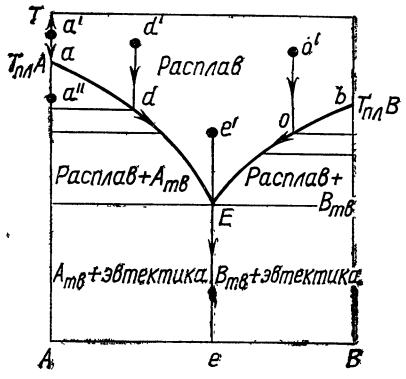


Рис. 4.6. Диаграмма состояния твердого раствора (первый тип)

Диаграмма второго типа относится к веществам, полностью растворимым друг в друге как в жидкой, так и в твердой фазе. Пограничная кривая описывает зависимость температуры плавления от состава: верхняя — от состава жидкого раствора, нижняя — от состава твердого раствора (см. рис. 4.7).

На рис. 4.8 изображена T — c-диаграмма для твердого раствора, имеющего зону несмесимости. Линия AEB представляет собой кривую затвердевания, а линия $AgEg'B$ — кривую плавления. Выше кривой затвердевания находится область жидкого гомогенного раствора, ниже кривой плавления — область твердого раствора. Слева от линии Agf располагается область гомогенного твердого раствора

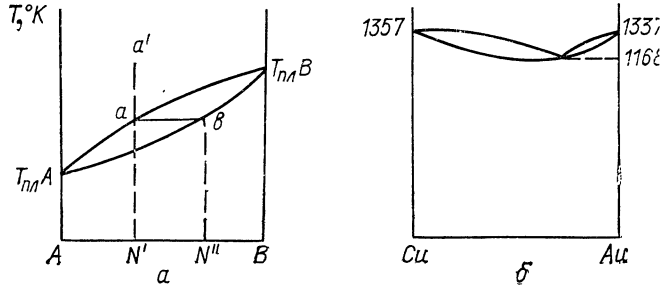


Рис. 4.7. Диаграмма состояния твердого раствора (второй тип)

с преобладанием первого компонента, а справа от линии Bg' — область гомогенного раствора с преобладанием второго компонента (α — область гомогенного твердого раствора B в A; β — область гомогенного твердого раствора A в B). В области между кривыми затвердевания и плавления система состоит из трех фаз: жидкой фазы (точка E) и двух твердых фаз α, β (точки A и B).

Область, лежащая между прямой gEg' и граничными ветвями gf и $g'f'$, — зона несмесимости твердого раствора; здесь система представляет собой механическую смесь двух гомогенных растворов, т. е. фаз α и β.

При охлаждении жидкой фазы (например, вдоль вертикальной прямой $a'a$) в точке b 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.

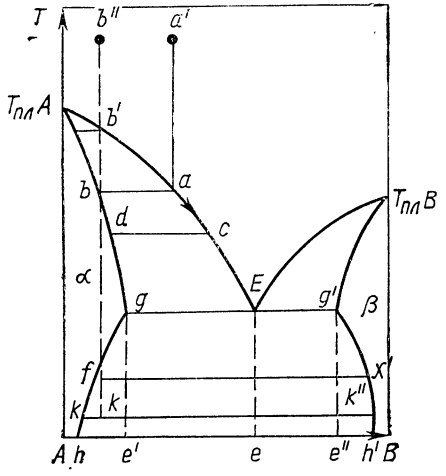


Рис. 4.8. Диаграмма состояния твердого раствора (третий тип)

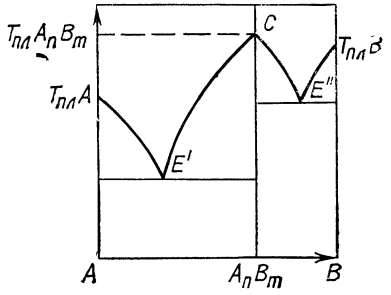


Рис. 4.9. Диаграмма состояния твердого раствора (четвертый тип)

Диаграмма четвертого типа (см. рис. 4.9) относится к веществам A и B, образующим прочное химическое соединение A_nB_m, плавящееся без разложения и нерастворимое в обоих компонентах в твердом состоянии. В этом случае диаграмма плавкости состоит из двух диаграмм первого типа (для A — A_nB_m и для A_nB_m — B), совмещенных вдоль вертикальной прямой, проведенной через точку, соответствующую составу химического соединения.

Глава 5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАБОЧИХ ПРОЦЕССОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

§ 5.1. ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Анализ рабочих процессов различных преобразователей энергии, т. е. технические приложения термодинамики, составляет важную составную часть современной термодинамики; эту часть 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 в качестве исходной энергии, претерпевающей превращения в рабочем процессе, используется теплота; такое же основополагающее значение имеет техническая термодинамика для прямых преобразователей энергии, в которых внутренняя энергия тел или энергия полей превращается в энергию электрического тока. 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 научной базой современной энергетики.

Основными областями технического приложения термодинамики являются: анализ циклов тепловых двигателей и теплосиловых установок, в которых полезная внешняя работа производится за счет тепла, выделяющегося при сжигании топлива; 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 отсутствует, 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.

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 КПД 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 человечества и захватывающей все большие интеллектуальные силы. Для современной энергетики характерен исключительно быстрый рост производства электроэнергии, представляющей собой самый удобный для практического использования и поэтому предпочтительный, универсальный вид энергии. И хотя в настоящее время на долю электроэнергетики приходится примерно одна четвертая часть общего потребления энергоресурсов, а остальные три четверти их расходуются в виде химических компонентов металлургических и химико-технологических процессов, на получение промышленной и бытовой теплоты, для нужд транспорта и т. д., тем не менее рост электроэнергетики, уже сейчас превышающий в 2,5 раза рост использования всех вместе взятых энергоресурсов, ясно показывает, что дальнейшее развитие энергетики будет происходить в форме преимущественного увеличения удельного веса электроэнергетики.

Основными видами энергии, используемыми человечеством в практических целях, являются: 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 КПД 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 гидроэлектростанциях вырабатывается сейчас всего лишь около 4% всей потребляемой энергии, причем эта доля постоянно уменьшается.

Основным источником получения энергии в настоящее время является химическая энергия, заключенная в природном горючем (угле, нефти, газе). Считают, что запасы естественного горючего, находящегося в недрах Земли, достаточно велики. Однако 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 (в США — около 2%). 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, а затем и реакторы-размножители на быстрых нейтронах. Более отдаленной представляется перспектива использования энергии термоядерного синтеза легких элементов, которая полностью снимает 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 КПД, 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 — является причиной невысокого КПД.

В настоящее время известны и разрабатываются следующие способы непосредственного, или безмашинного, преобразования химической энергии топлива в электрическую: термоэлектрический (основывающийся главным образом на использовании полупроводников), термоэмиссионный, магнитогидродинамический, электрохимический.

Соответствующие устройства, в которых осуществляется превращение химической энергии в электрическую, называют *термоэлектрическими генераторами*, *термоэмиссионными преобразователями*, *магнитогидродинамическими* (МГД) *генераторами*, *электрохимическими генераторами* (или топливными элементами).

Первые три способа или предполагают сжигание топлива, или требуют поддержания достаточно высоких рабочих температур рабочего процесса, который осуществляется в весьма узком интервале температур. Вследствие этого КПД 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, 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 в короткое время, а значение КПД не является определяющим); термоэлектрический генератор может быть рационально сочленен с ядерным реактором и т. д.

Фотоэлектрический способ получения электрической энергии применительно к промышленным масштабам оказывается достаточно громоздким; можно предполо-

жить, 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.

Важное достоинство фотоэлектрического и электрохимического способов получения электрической энергии — отсутствие принципиальных ограничений значения КПД.

Общее выражение для КПД преобразователя энергии. Как уже отмечалось в гл. 1, преобразователи энергии представляют собой устройства для превращения энергии из одного вида в другой; в дальнейшем нас будут интересовать только такие преобразователи, в которых производится полезная внешняя работа.

Наиболее распространенным типом преобразователей энергии являются различные тепловые двигатели, в которых тепло, выделяющееся при сгорании топлива, преобразуется в механическую работу.

Тепловой двигатель представляет собой периодически действующее устройство, в котором рабочее тело совершает определенный цикл между наивысшей и наинизшей температурами цикла (причем наинизшей температурой является температура окружающей среды). Особенностями теплового двигателя являются: периодичность действия; наличие нескольких температурных уровней, переход между которыми осуществляется путем адиабатического изменения состояния рабочего тела; характерная форма цикла.

Менее распространены прямые преобразователи энергии, в рабочем процессе которых отсутствует стадия сгорания топлива; в этих устройствах полезная внешняя работа в форме энергии электрического тока получается непосредственным превращением внутренней энергии тел или полей в электрическую энергию. В зависимости от характера рабочего процесса различают *электрохимические преобразователи* (генераторы), в которых электрическая энергия выделяется в результате токообразующих химических реакций между рабочими веществами; *солнечные батареи*, превращающие лучистую энергию Солнца в электрическую энергию посредством фотоэлектрических эффектов; *магнитогидродинамические генераторы*, в которых энтальпия сильно нагретого и поэтому ионизованного газа при течении в магнитном поле преобразуется в электрическую энергию.

Рабочий процесс в прямых преобразователях не является замкнутым; это обстоятельство имеет немаловажное значение для понимания эффективности их действия, так как необязательность замыкания цикла снимает фактически какие-либо ограничения КПД.

Как уже было показано в § 1.7, КПД любого преобразователя энергии, т. е. и теплового двигателя и прямого преобразователя, определяется соотношением (1.26): $\eta = 1 + q'/I_E$, где q' — поток тепла от окружающей среды к преобразователю; I_E — поток энергии, подлежащей преобразованию.

Покажем, как эта формула может быть получена с помощью термодинамических потенциалов. Рассмотрим сначала тепловой двигатель. Полезная внешняя работа в простейшем случае двигателя с двумя источниками тепла производится в результате двух изотермических и двух адиабатических процессов. При обратимом проведении процесса полезная внешняя работа изотермического процесса равняется убыли энергии Гиббса $I - TS$, а работа адиабатического процесса — убыли энтальпии I. Поэтому максимальная полезная внешняя работа за один цикл составит (в дальнейшем индексы 1, 2, 3, 4 характеризуют состояния рабочего тела, вследствие обратимости всех процессов они находятся в соответствии также с состоянием теплоотдатчика и окружающей среды в начале и в конце теплового контакта между ними и рабочим телом) $L'_{\text{макс}} = [(I - TS)_1 - (I - TS)_2] + (I_2 - I_3) + [(I - TS)_3 - (I - TS)_4] + (I_4 - I_1)$.

С учетом равенств $S_1 - S_2 = S_4 - S_3$; $T_1 (S_2 - S_1) = Q_1$; $T_3 = T_4 = T'$; $(S_4 - S_3) = Q_2 = Q'$ выражение для $L'_{\text{макс}}$ приводится к виду $L'_{\text{макс}} = Q_1 + Q' = Q_1 - T' (S_3 - S_4)$.

Соответственно для КПД, равного $L'_{\text{макс}}/Q_1$, находим $\eta = 1 + Q'/Q_1$. Выражению для η можно придать иную форму, если учесть, что вследствие обратимости процессов общее изменение энтропии $S_2^* - S_1^*$, равное сумме изменений энтропии рабочего тела, которая из-за замкнутости процесса имеет нулевое значение, и изменений энтропии теплоотдатчика и теплоприемника $(S_2 - S_1) + (S_4 - S_3)$ равняется нулю; тогда $Q' = -T'(S_2 - S_1) = T'\Delta S_{\text{т.п}}$. Если рассматривать работу двигателя за единицу времени, то Q_1 — поток вводимой в двигатель энергии $\mathcal{J}_E$, а $S_2 - S_1$ — поток вводимой в двигатель энтропии, который из-за обратимости процессов в двигателе не испытывает изменений и поэтому полностью выводится из двигателя в теплоприемник. Обозначим поток выводимой энтропии через I_S; тогда

$$\eta = 1 - T' I_S/I_E. \tag{5.1}$$

В прямом преобразователе, рабочий процесс которого происходит в условиях постоянства температуры окружающей среды T', максимальная полезная внешняя работа равна убыли энергии Гиббса рабочего тела, т. е.

$$L'_{\text{макс}} = I_1 - I_2 - T'(S_1 - S_2).$$

Здесь $I_1 - I_2$ представляет собой преобразуемую в рабочем процессе энергию.

Чтобы найти КПД прямого преобразователя, примем во внимание, что при обратимом процессе $(S_2 - S_1) + (S_2' - S_1') = 0$, причем $T'(S_1' - S_2') = Q'$. Будем, далее, относить изменение I и S рабочего тела к единице времени; тогда $I_1 - I_2 = I_E$; $S_1 - S_2 = I_S$, и, следовательно, $\eta = 1 + Q'/(I_1 - I_2) = 1 - T' I_S/I_E$.

Таким образом, КПД теплового двигателя и прямого преобразователя, рабочие процессы в которых обратимы, выражаются одинаково [17, 18].

Допустим теперь, что рабочий процесс в преобразователе необратим. Тогда согласно § 1.7 полезная внешняя работа при тех же самых начальных и конечных состояниях участвующих в рабочем процессе тел составит

$$L' = L'_{\text{макс}} - T'(S_2^* - S_1^*).$$

Так как $S_2^* - S_1^* = S_2 - S_1 - Q'/T'$, причем при обратимом процессе $-IQ'_{\text{обр}}/T' = (S_2 - S_1) = (1 - \eta^{\text{обр}}) I_E/T'$, то $L' = L'_{\text{макс}} - (Q'_{\text{обр}} - Q')$, и, следовательно, $\eta = L'/I_E$, составит

$$\eta = 1 + Q'/I_E = 1 - T' I_S/I_E. \tag{5.2}$$

КПД необратимого преобразователя выражается через $Q' = T' I_S$ так же, как и в случае обратимого преобразователя (при условии, что Q' — действительное количество теплоты, передаваемой преобразователем в единицу времени окружающей среде). Однако значения Q' в необратимом преобразователе больше, чем в обратимом.

Из формулы (5.2) видно, что уменьшение КПД из-за необратимости процесса обусловливается увеличением количества теплоты, которая передается окружающей среде. Из баланса энтропии следует, что теплота Q' по абсолютному значению больше $Q'_{\text{обр}}$ на $T'\Delta S^*$, где $\Delta S^* = S_2^* - S_1^* \geqslant 0$. Соответственно этому КПД при необратимом процессе равен

$$\eta = 1 + (Q'_{\text{обр}} - T'\Delta S^*)/I_E = \eta^{\text{обр}} - T'\Delta S^*/I_E. \tag{5.3}$$

Величина ΔS^* отнесена к единице времени и представляет собой производство энтропии в преобразователе из-за необратимости процесса; она входит составляющей частью в поток выводимой из двигателя энтропии.

Из формулы (5.3) следует, что для повышения КПД необходимо уменьшать потери полезной внешней работы из-за необратимости рабочего процесса, т. е. осуществлять процесс так, чтобы величина ΔS^* была наименьшей.

Напомним, что в тепловых двигателях $Q' < 0$ (и притом $Q' \neq 0$); поэтому КПД теплового двигателя не может достигать значений равных единице.

В прямых преобразователях это термодинамическое ограничение отсутствует: $Q' \leqslant 0$. Соответственно и КПД может достигать значений равных единице.

§ 5.2. ТЕРМИЧЕСКИЙ И ЭФФЕКТИВНЫЙ КПД

Классификация тепловых двигателей. Тепловой двигатель с точки зрения термодинамики представляет собой совокупность взаимодействующих друг с другом рабочего тела и источников теплоты (теплоотдатчиков и теплоприемников).

Условия, в которых происходит это взаимодействие, определяют особенности данного двигателя.

В реальных тепловых двигателях теплоприемником является окружающая среда (с температурой T'), т. е. атмосфера, а теплоотдатчиком — продукты сгорания топлива, имеющие температуру, бóльшую температуры окружающей среды; 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, главным образом воды.

Процессы подвода (отвода) теплоты и совершения полезной внешней работы могут осуществляться в двигателях как совместно, так и раздельно. В цикле Карно, когда рабочим телом является газ, оба эти процесса протекают совместно, а когда рабочим телом является влажный пар,— раздельно. Вообще в циклах, где теплота подводится и отводится при $p = \text{const}$, процессы подвода (отвода) тепла и производства работы раздельны. Действительно, так как полезная внешняя работа $L' = -\int V dp$ 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 равна разности работ адиабатического расширения и сжатия.

Циклы, в которых процессы подвода и отвода тепла отделены от процесса совершения полезной внешней работы, используются в паросиловых установках и газовых турбинах со сгоранием топлива при $p = \text{const}$. В практическом отношении такие циклы имеют 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 исходное состояние рабочего тела в циклах тепловых двигателей — состояние равновесия с окружающей срéдой, то рабочий цикл в ряде случаев удобно рассматривать состоящим из двух этапов: перевода рабочего тела посредством 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.

Рабочий цикл любого теплового двигателя из-за того, что в нем имеется два или более источников тепла, обязательно включает в себя процессы адиабатического расширения и сжатия, поскольку переход от одной температуры к другой может быть осуществлен только адиабатически; из этого же ясно, что число адиабатических процессов в цикле зависит от количества используемых источников тепла.

То обстоятельство, что в большинстве тепловых двигателей рабочее тело к моменту сжатия обновляется, налагает на некоторые из циклов определенные особенности. В частности, в циклах, где отработавшее рабочее тело выбрасывается во внешнюю среду после адиабатического расширения, нужно учитывать, что при этом не

используется полезно работа проталкивания, равная p_2V_2—p_2V_3 (индекс 2 обозначает конец адиабатического расширения, а 3 — начало адиабатического сжатия). Замыкающим процессом в рассматриваемом цикле надо принимать, таким образом, изохорический процесс 2—3, т. е. считать, что отвод тепла производится при V = const.

Теоретический цикл. 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, называют *теоретическим циклом*. В тепловых двигателях в работу превращается теплота; поэтому в формуле (5.1) для КПД вместо I_E и I_Q удобнее писать количества подводимого и отводимого тепла q_1 и q_2, отнесенные к единице массы рабочего тела.

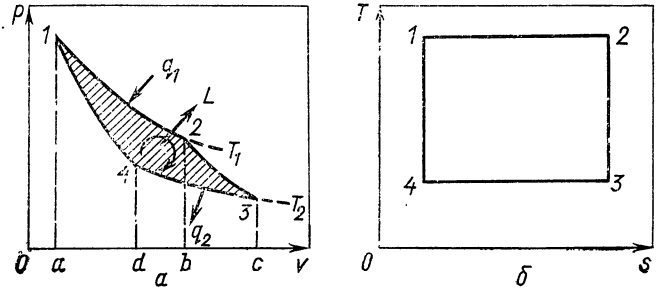


Рис. 5.1. Обратимый цикл Карно в pv (*а*) и Ts (*б*) координатах

Рассмотрим тепловой двигатель, работающий по обратимому циклу Карно. В таком цикле, состоящем из двух изотермических участков температуры T_1 и T_2, соединенных изоэнтропическими отрезками (рис. 5.1), $\Delta S^* = 0$ и соответственно $q_1 = T_1(s_2 - s_1)$; $q_2 = T_2(s_3 - s_4)$, причем $s_1 - s_2 = s_4 - s_3$. КПД обратимого цикла называют *термическим* КПД. Для цикла Карно $\eta_t = (T_1 - T_2)/T_1$.

Такой же термический КПД имеет обратимый цикл, состоящий из двух изотермических и двух политропных участков (рис. 5.2), при условии, что теплоемкость c обоих политропных процессов одинакова. Действительно, в этом случае из равенства нулю общего прироста энтропии ΔS^* за цикл, равного сумме приращений энтропии теплоотдатчика $\Delta s_{то}$ и теплоприемника $\Delta s_{тп}$, имеем $q_1/T_1 + q_2/T_2 = 0$ и, следовательно,

$$\eta_t = (q_1 - q_2)/q_1 = (T_1 - T_2)/T_1. \qquad (5.4)$$

Такой цикл называют *обобщенным циклом Карно*. Его эквивалентность обычному циклу Карно обусловлена тем, что при расширении рабочего тела от температуры T до $T + dT$ на политропическом участке *2—3* выделяется элементарное количество теплоты $dq = cdT$, которого достаточно вследствие равенства $c_{2-3} = c_{4-1}$ для нагревания тела при политропическом сжатии на участке *3—4* в том же температурном интервале, и поэтому процесс *4—1* полностью осуществляется за счет тепла, выделившегося на участке *2—3*.

Использование теплоты, выделяющейся при переходе рабочего тела в цикле от температуры T_1 к температуре T_2, для нагревания рабочего тела от температуры T_2 до T_1 на противоположном участке цикла называют *регенерацией тепла*. Регенерация тепла может быть полной (как в обобщенном цикле Карно) или частичной, однако во всех случаях она уменьшает количество теплоты высокой температуры, подводимой от источника теплоты к рабочему телу при той же полезной работе цикла, и тем самым приводит к повышению КПД цикла.

Эффективный КПД. Количество тепла, отводимого от рабочего тела при заданном значении q_1, в теоретическом цикле всегда меньше, чем в действительном. Этот вывод, подробно обоснованный выше, наглядно иллюстрируется графически (рис. 5.3); увеличение энтропии при действительном адиабатическом процессе приводит при прочих равных условиях к удлинению линии отвода тепла по сравнению с теоретическим циклом.

Удельная полезная работа теоретического цикла $l_{\text{теор}} = q_1^{\text{обр}} - q_2^{\text{обр}}$ всегда больше действительной полезной работы. Соответственно действительный или эффективный КПД теплового двигателя η_e меньше η_t, так как согласно (5.3) $\eta_e = \eta_t - T'\Delta S^*/q_1$. Здесь ΔS^* — прирост энтропии системы рабочее тело + окружающая среда, отнесенный к единице массы рабочего тела; ΔS^* равняется сумме приращений энтропии ΔS_q^* в процессах теплообмена при подводе и отводе тепла и производства полезной работы ΔS_l^*. Обычно прирост энтропии в процессе подвода тепла не принимают во внимание, рассматривая количество подведенной теплоты q_1 и температуру T_1 рабочего тела в процессе подвода тепла как заданные величины (имеющие смысл исходных данных для термодинамического анализа).

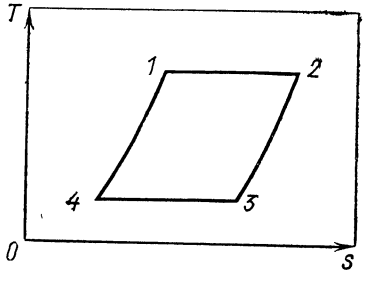


Рис. 5.2. Обобщенный цикл Карно

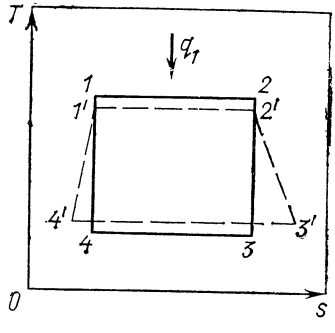


Рис. 5.3. Обратимый (сплошная линия) и необратимый (пунктир) цикл с одинаковым количеством подводимого тепла

Полезная внешняя работа производится во многих тепловых двигателях в процессе адиабатического расширения; она равна убыли энтальпии рабочего тела при расширении от начального до конечного давления $l' = i_1 - i_2$, где индекс 1 означает начало адиабатического процесса, а индекс 2 — окончание его. Отношение действительной работы адиабатического процесса к теоретической работе его называют *внутренним относительным КПД*:

$$\eta_{0i} = (i_1 - i_2)/(i_1 - i_2^{\text{обр}}). \tag{5.5}$$

Поскольку $l' = i_1 - i_2^{\text{обр}} - T\Delta S_i^*$, то

$$\eta_{0i} = 1 - T'\Delta S_i^*/(i_1 - i_2^{\text{обр}}).$$

Оптимизация цикла. Из всех циклов, осуществляемых в заданном температурном интервале $T_1 - T_2$, цикл Карно (обычный или обобщенный) имеет наивысший термический КПД, равный $1 - T_2/T_1$. Из этого следует, что для увеличения термического КПД 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. 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 ясно, что приближение теоретического цикла к циклу Карно достигается 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 изобарического подвода небольшого количества тепла с последующим адиабатическим расширением в небольшом интервале давлений (рис. 5.4). 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 сгора-

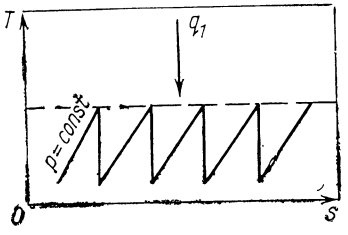


Рис. 5.4. Изобарическо-адиабатический процесс подвода тепла

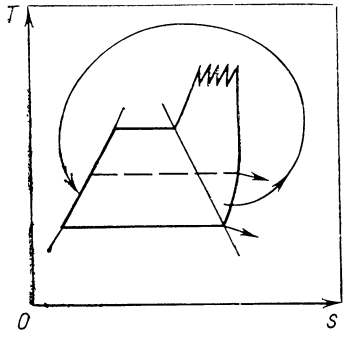


Рис. 5.5. Цикл с многоступенчатым подогревом рабочего тела

ния, где его температура посредством 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.

Аналогично процесс отвода тепла посредством многоступенчатого сжатия с промежуточным отводом теплоты может быть приближен к изотермическому. Для того чтобы форма цикла была возможно ближе к обобщенному циклу Карно, необходимо ступенчатый подвод и отвод тепла дополнить регенерацией тепла на промежуточных между T_1 и T_2 участках.

Что касается циклов с распадающимся на две фазы рабочим веществом, в частности циклов паросиловых установок, то на том участке, где рабочее тело — влажный пар, 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. 5.5). В этом случае также эффективна регенерация тепла, которая осуществляется посредством ступенчатого расширения пара в турбине (на правой ветви цикла) с отбором между ступенями части пара для подогрева жидкого рабочего тела на левой ветви цикла (рис. 5.6). (Точка *2'* завершения конденсации и точка *3* окончания сжатия конденсата до давления p_1 отстоят друг от друга столь незначительно, что на чертеже сливаются.)

Другой способ приближения цикла паросиловой установки к циклу Карно — использование нескольких рабочих веществ, каждое из которых применяется в интервале между высшей и низшей температурами цикла, наиболее соответствующем

физическим свойствам данного вещества. Подобный бинарный ртутно-водяной цикл изображен на рис. 5.7.

Повышение термического КПД за счет приближения теоретического цикла к циклу Карно называют *оптимизацией цикла*. В некоторых случаях оптимальный теоретический цикл соответствует максимуму термического КПД, рассматриваемого как функция параметра y, характеризующего изменение формы цикла в данных условиях (например, для цикла со вторичным перегревом пара таким параметром является температура начала перегрева пара), т. е. отвечает требованию $\partial\eta_t/\partial y = 0$.

В других случаях термический КПД цикла увеличивается с приближением к форме цикла Карно монотонно, не проходя через максимум.

Говоря об условиях, в которых практически осуществляется цикл теплового двигателя, нельзя упускать из виду роль рабочего тела. Дело в том, что в отличие от цикла Карно термический КПД цикла, отличающегося по своей форме от цикла

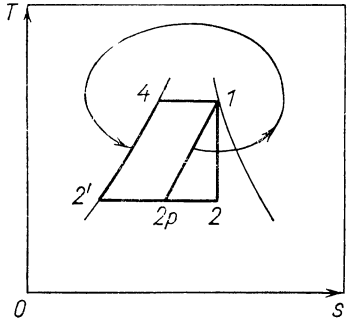


Рис. 5.6. Цикл с регенерацией тепла

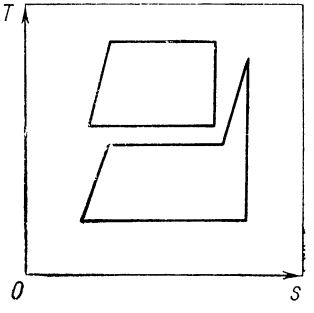


Рис. 5.7. Бинарный цикл

Карно, зависит не только от интервала температур, в котором он осуществляется, но также и от свойств рабочего тела; эта зависимость проявляется тем сильнее, чем больше отличается форма цикла от цикла Карно. Природа рабочего тела в этом случае влияет не только на КПД цикла, но и на протекание составляющих цикл процессов. Например, адиабатическое расширение насыщенного пара воды приводит к конденсации пара, а насыщенный пар дифенилоксида в результате адиабатического расширения переходит в перегретый (рис. 5.8).

При оптимизации теоретического цикла необходимо учитывать изменение полезной работы цикла. Может случиться, что приближение формы цикла к циклу Карно приведет к уменьшению полезной работы цикла. Это отчетливо видно на примере цикла с насыщенным паром (см. рис. 5.6); оптимизированный цикл *1 — 2p — — 2' — 4*, идентичный циклу Карно, характеризуется значительно меньшей полезной работой, чем первоначальный цикл *1—2—2'—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 доводить до возможно более высокой температуры. Далее целесообразно использовать теплоту отходящих продуктов сгорания для первоначального нагревания рабочего тела на начальном участке цикла, когда температура рабочего тела близка 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 допустимому для данной конструкции двигателя значению), а средняя температура отвода теплоты была

бы возможно более низкой (приближающейся к температуре окружающей атмосферы); во-вторых, конфигурация цикла была бы по возможности ближе к форме обобщенного цикла Карно. В какой мере каждая из этих возможностей может быть реализована, зависит от конкретных условий.

Оптимизация теоретического цикла приводит к повышению термического КПД, т. е. к увеличению полезной работы за один цикл при заданном расходе топлива в характерных для данного двигателя условиях сжигания топлива; при этом ясно, что повышение термического КПД теоретического цикла вызывает, как это видно из формулы (5.3), возрастание эффективного КПД двигателя.

Другая возможность для увеличения эффективного КПД заключается в повышении внутреннего относительного КПД двигателя η_{0i}. Но внутренний относительный КПД зависит от степени необратимости или, что то же самое, от прироста энтропии ΔS_i^* в процессе производства работы.

Следовательно, для увеличения η_{0i} нужно все процессы цикла, в результате которых производится полезная работа, осуществлять с минимальной степенью необратимости. Малая потеря работы при расширении обеспечивается рациональной организацией процесса расширения и, в частности, хорошим профилированием сопл, в которых расширяется пар или газ. Для уменьшения работы сжатия требуется рациональная организация процесса сжатия, что вообще является более трудной задачей по сравнению с организацией расширения; эффективно, в частности, применение нескольких ступеней сжатия.

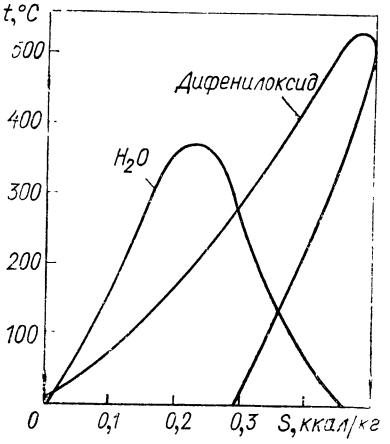


Рис. 5.8. Два типа T — s-диаграммы реальных веществ

Процессы подвода и отвода теплоты в реальных циклах необратимы из-за значительной разницы в температурах рабочего тела и теплоотдатчика (горячие продукты сгорания топлива), а также рабочего тела и теплоприемника, т. е. окружающей среды (атмосферы).

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 продуктов сгорания топлива. Применение жаропрочных конструкционных материалов может несколько уменьшить эту разность температур; того же можно достичь переходом на высокие давления рабочего тела в цикле (применительно к воде это закритические давления); использованием теплоты отходящих продуктов сгорания для подогрева топлива и предварительного подогрева рабочего тела можно улучшить общее использование выделяющейся при сгорании топлива теплоты. Более перспективно (во всяком случае в паросиловых установках) использование горячих продуктов сгорания, после того как с их помощью завершено нагревание основного рабочего тела, в качестве вторичного рабочего тела в дополнительном цикле (как это осуществляется в парогазовых установках) или применение бинарных циклов с использованием в верхнем цикле наиболее подходящего высокотемпературного рабочего тела. Можно также использовать в качестве головного звена энергетической установки МГД-генератор. В этом случае горячие газы сначала поступают в рабочий канал МГД-генератора, где кинетическая энергия потока преобразуется в электрическую 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 сверх. Имеет значение и рациональная организация нижней, «подвальной», части

цикла; здесь так же, как и в верхней части цикла, может оказаться полезным применение вспомогательного по отношению к основному низкокипящего рабочего тела, которое наиболее подходит к температурам отвода тепла по своим свойствам, т. е. бинаризация нижней части цикла. Большое практическое значение имеет эффективное осуществление процессов теплообмена внутри цикла.

Регенерация тепла. Регенерация тепла — важнейшее средство, а в большинстве случаев и непременное условие оптимизации цикла. Поэтому весьма существенно, чтобы процесс регенерации происходил с минимальной степенью необратимости. Совершенно очевидно, что степень необратимости процесса регенеративного подогрева рабочего тела тем меньше, чем больше число регенеративных подогревателей.

Несмотря на физическую ясность и кажущуюся простоту процесса регенерации тепла, практическое осуществление ее оказывается весьма сложным. Во-первых, у реальных рабочих тел в процессах *1—2* и *3—4* перехода от температуры T_1 к T_2 и обратно (см. рис. 5.6), где должна производиться регенерация, теплоемкости могут оказаться настолько различными, что даже при очень сильном изменении линии процессов *1—2* и *3—4*, выделяющейся на линии *1—2* теплоты окажется недостаточно для осуществления процесса *3—4*. Далее, стремление «развязать» процессы производства работы и теплоотвода, осуществлять их раздельно приводит к ступенчатой форме линий *1—2* и *3—4*, когда каждый из этих процессов составляется из изобарических и адиабатических отрезков. Но тогда протяженность изобарических отрезков на линиях *1—2* и *3—4* должна быть согласована так, чтобы выполнялось соотношение $c_p(T)\,\Delta T|_{1-2} = c_p(T)\,\Delta T|_{3-4}$, что в силу различия c_p на линиях *1—2* и *3—4* может оказаться трудновыполнимым (даже при условии $\int_1^2 c_p dT = \int_3^4 c_p dT$, когда теплоты, выделяющейся на линии *1—2*, достаточно для осуществления процесса *3—4*). Далее, наличие между изобарическими ступеньками адиабатических отрезков, на которых производится полезная работа, чрезмерно усложняет задачу извлечения этой работы и организацию рабочего процесса в целом.

Из этого становится ясным, что регенерация тепла практически реализуема лишь в тех циклах, где имеются изобарические участки с одинаковыми температурами. Другая возможность для регенерации проявляется в циклах с двухфазным рабочим телом. Здесь регенерация может осуществляться путем отбора и последующей конденсации некоторого количества паровой фазы, причем из-за сравнительно большой теплоты парообразования получение необходимого количества тепла достаточно просто. Что же касается работы на адиабатических участках, то в подобных циклах работа всегда, независимо от того, осуществляется регенерация тепла или нет, производится при адиабатическом расширении.

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* (см. рис. 5.6). 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, равно $T(s_1 - s')\,dg$, где s' — удельная энтропия воды при температуре T; количество полученной водой теплоты равно $(1 - g)\,Tds'$. Из равенства $T(s_1 - s')\,dg = (1 - g)\,Tds'$ находим

$$ds'/(s_1 - s') = dg/(1 - g). \qquad (5.6)$$

Проинтегрировав это равенство с учетом того, что при $s' = s_4$ $g = 0$, а при $= s_3$ $g = g_р$ (где $g_р$ — доля отбираемого на регенеративный подогрев пара), полу-м $(s_1 - s'_{2р})(1 - g_р) = s_1 - s_4$.

Определим полезную работу рассматриваемого регенеративного цикла $l'_р$, рав-лю разности теплот q_1 (полученной рабочим телом от теплоотдатчика при темпера-ре T_1) и q_2 (отданной рабочим телом теплоотдатчику при температуре T_2). Коли-ество полученной рабочим телом теплоты $q_1 = (s_1 - s_4) T_1$, а количество отданной плоты $q_2 = (s_1 - s'_{2р})(1 - g_р) T_2$; но $1 - q_р = (s_1 - s_4)/(s_1 - s'_{2р})$, поэтому $= (s_1 - s_4) T_2$. Следовательно, $l'_р = (s_1 - s_4)(T_1 - T_2)$; $\eta_{t,р} = T_1/(T_1 - T_2)$, е. полезная работа регенеративного цикла с насыщенным паром и непрерывным генеративным отбором теплоты и термический КПД такие же, как в цикле Карно, одинаковым количеством подведенной теплоты.

На практике число регенеративных подогревов невелико и составляет не более тырех—шести. Поэтому возникает задача оптимальной организации ступенчатого генеративного подогрева рабочего тела при сравнительно небольшом числе реге-еративных подогревателей. Эта задача в более общем плане может быть сформу-ирована следующим образом.

Имеется конечное число источников тепла разной температуры, с помощью оторых осуществляется подогрев тела от температуры $T_{нач}$ до температуры $T_{кон}$. ри этом состояние тела меняется от данного исходного состояния, характеризуе-ого значениями температуры и удельной энтропии $T_{нач}$, $s_{нач}$, до заданного состоя-ия с параметрами $T_{кон}$, $s_{кон}$; спрашивается, какую температуру должны иметь сточники теплоты, чтобы тело подогревалось оптимально, т. е. с наименьшей по-ерей работоспособности?

Пусть число источников теплоты, т. е. подогревателей, равно m, температуры сточников постоянны и равны (в порядке возрастания температуры) T^m, ..., $T^{(j)}$, ..., $T^{(1)}$, причем $T^m = T_{нач}$; $T^{(1)} = T_{кон}$.

Предположим, что на выходе из $(j + 1)$-го подогревателя температура тела не гличается от температуры $T^{(j+1)}$ этого подогревателя. Тогда на входе в j-й подо-реватель температура тела $T^{(j+1)}$.

Теплообмен между источниками теплоты и нагреваемым телом вследствие нера-енства температур имеет необратимый характер. Приращение энтропии всей сис-емы из-за необратимости теплообмена в j-м подогревателе равняется (на 1 *кг* подогре-аемого тела) $\Delta s^*_{(j)} = \Delta s_{(j)} - \Delta q_{(j)}/T^{(j)}$, где $\Delta q_{(j)}$ — количество теплоты, передан-ой источником теплоты в j-м подогревателе рабочему телу, равное согласно равнению теплового баланса $c(T^{(j)} - T^{(j+1)})$, а $\Delta s_{(j)}$ — прирост энтропии абочего тела в j-м подогревателе. Таким образом, $\Delta s^*_{(j)} = \Delta s_{(j)} - c[1 - T^{(j+1)}/T^{(j)}]$.

В дальнейшем предполагается, что процесс подогрева рабочего тела происходит ри неизменном значении теплоемкости c тела (последнюю можно рассматривать ак среднюю в интервале от $T_{нач}$ до $T_{кон}$).

Общий прирост энтропии системы $\Delta s^* = \sum_j \Delta s^*_{(j)}$ в результате подогрева со-тавит

$$\Delta s^* = s_{кон} - s_{нач} - c \sum_j (1 - T^{(j+1)}/T^{(j)}).$$

Распределение температур источников теплоты будет наивыгоднейшим, т. е. птимальным, в том случае, когда общий прирост энтропии Δs^* минимален. Чтобы айти условия минимума Δs^*, представим выражение для Δs^* в виде

$$\Delta s^* = a - c \sum_j (1 - x_j),$$

де $x_j = T^{(j+1)}/T^{(j)}$, а a — постоянная величина, равная $s_{кон} - s_{нач}$. Переменные $_j$ связаны очевидным соотношением $x_1 x_2 \ldots x_m = T_{нач}/T_{кон}$. По условию минимума еличины Δs^* имеем $\sum_j dx_j = 0$.

Однако вследствие того, что произведение всех x_j равно $T_{нач}/T_{кон}$, т. е. постоянно, $\sum_j dx_j/x_j = 0$.

Значения x_j связаны одним уравнением, т. е. независимых переменных всего m — 1. Для нахождения значений x_j в точке минимума Δs^* воспользуемся методом неопределенных множителей. Умножим второе уравнение для dx_j на множитель b и вычтем его из предыдущего уравнения, тогда

$$\sum_j (1 - b/x_j)\, dx_j = 0.$$

Выбрав множитель b 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 $x_j = b$, или окончательно

$$T^{(j+1)}/T^{(j)} = \sqrt[m]{T_{нач}/T_{кон}}. \qquad (5.7)$$

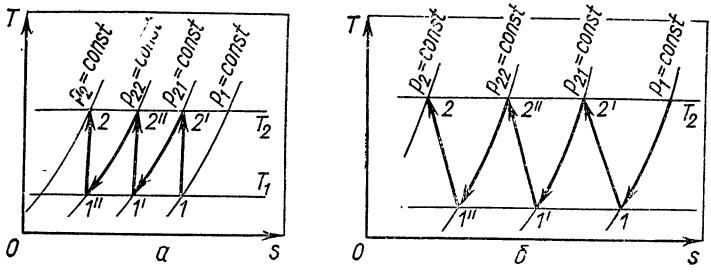


Рис. 5.9. Многоступенчатое сжатие

Таким образом, оптимальное распределение абсолютных температур при ступенчатом подогреве рабочего тела в заданном интервале температур (осуществляемом с помощью конечного числа источников теплоты постоянной температуры) представляет собой геометрическую прогрессию со знаменателем $\sqrt[m]{T_{нач}/T_{кон}}$.

Оптимальный процесс многоступенчатого сжатия и расширения. Процесс многоступенчатого сжатия в T — s-диаграмме показан на рис. 5.9. В случае сжатия идеальных газов линии сжатия *1—2'*, *1''* — *2''*, *1''* — *2* являются политропами, т. е. описываются уравнением pv^n = const, где показатель политропы n может считаться постоянным (причем $n \gtrless k$). После сжатия в каждой ступени газ изобарически охлаждается до начальной температуры T_1; изобарические отрезки *2'* — *1'*, *2''* — *1''* представляют собой линии охлаждения. Таким образом, многоступенчатое сжатие представляет собой политропно-изобарический процесс.

Оптимальный процесс многоступенчатого сжатия характеризуется минимальной затрачиваемой на сжатие работой. Удельная работа сжатия (равная — vdp) в одной ступени есть

$$l'_j = -[RT_1\, n/(n-1)]\,[(p_{2j}/p_{1j})^{(n-1)/n} - 1].$$

Согласно сделанному предположению начальная температура сжатия и показатель политропы одинаковы для всех ступеней, число которых равно m. Общая удельная работа сжатия l' равна $\sum_j l'_j$, т. е.

$$l' = [-RT_1 n (n-1)]\left[\sum_j (p_{2j}/p_{1j})^{(n-1)/n} - m\right].$$

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 между ступенями.

Чтобы найти оптимальное распределение давлений, обозначим отношение давлений в j-й ступени p_{2j}/p_{1j} через x_j. Тогда $l' = -a\sum\limits_j x_j^{\alpha} + \beta$, где $a = RT_1 (n-1)/n$, $\alpha = (n-1)/n$; $\beta = RT_1\, nm\, (n-1)$.

При оптимальном распределении давлений l' имеет минимальное значение, т. е. $\sum\limits_j x_j^{\alpha-1}\, dx_j = 0$. Так как $x_1 x_2 \ldots x_m = p_2/p_1 = \text{const}$, то все dx связаны между собой соотношением $\sum\limits_j dx_j/x_j = 0$, и, следовательно, независимых переменных x всего $m-1$.

Чтобы найти значения x в точке минимума, умножим уравнение для dx_j/x_j на пока неопределенную величину b и вычтем его из уравнения для $x_j dx_j$, в результате получим

$$\sum_j (x_j^{\alpha-1} - b/x_j)\, dx_j = 0.$$

Выберем теперь величину b такой, чтобы коэффициент при одном из дифференциалов оказался равным нулю; тогда все другие переменные в этом уравнении можно рассматривать как независимые. Но при независимых переменных указанное уравнение удовлетворяется только в случае, если коэффициенты при дифференциалах равны нулю. Таким образом, $x_j^{\alpha-1} b/x_j = 0$, т. е. $x_j^{\alpha} = b$, или

$$p_{2j}/p_{1j} = \sqrt[m]{p_2/p_1}. \tag{5.8}$$

Следовательно, работа, затрачиваемая при ступенчатом сжатии, минимальна, если отношения давлений в каждой из ступеней одинаковы и равны $\sqrt[m]{p_2/p_1}$.

Минимальная удельная работа ступенчатого сжатия идеального газа равна

$$l'_{\text{мин}} = [RT_1\ mn/(n-1)]\,[(p_2/p_1)^{(n-1)/mn} - 1]. \tag{5.9}$$

Работа сжатия зависит от показателя политропы, т. е. от параметра процесса сжатия. Наиболее выгодным является изотермическое сжатие, соответствующее значению показателя политропы $n = 1$. Раскрыв по правилу Лопиталя неопределенность в правой части уравнения (5.9), возникающую при $n = 1$, получим следующее выражение для минимальной работы изотермического сжатия:

$$l'_{T\,\text{мин}} = -mRT_1 \ln (p_2/p_1). \tag{5.10}$$

Оптимальные параметры рабочего цикла. Действительный рабочий цикл оптимален, если эффективный КПД теплового двигателя (или тепловой машины), работающего по этому циклу, максимален, т. е. удовлетворяет условию

$$\partial\eta_e/\partial y = 0, \tag{5.11}$$

где y — определяющий параметр рабочего цикла.

Условие (5.11) 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, чтобы выполнялось условие (5.11).

Для наибольшей эффективности рабочего цикла 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 решает задачи полностью, поскольку характерные параметры рабочего цикла, влияющие на значение η_e, вследствие того, что 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 тепла. Из-за необратимости процесса расширения рабочего тела конечная точка расширения в первых ступенях турбины a' (рис. 5.10) при том же давлении лежит правее изоэнтропы, т. е. имеет по сравнению с соответствующей точкой теоретического цикла более высокую температуру. Поэтому если в теоретическом цикле регенерация осуществляется, например, от точки a, то возникает вопрос, в какой точке действительного цикла должна начинаться регенерация. Оптимизация самого процесса регенерации требует задания точки начала регенерации, причем выбор этой точки скажется на значении эффективного КПД рабочего цикла. Это означает, что температура $T_р$ начала регенеративного подогрева рабочего тела должна рассматриваться как один из параметров, определяющих эффективность рабочего цикла, и ее надо выбирать с учетом особенностей рабочего цикла и притом так, чтобы удовлетворялось условие $\partial\eta_e/\partial T_р = 0$.

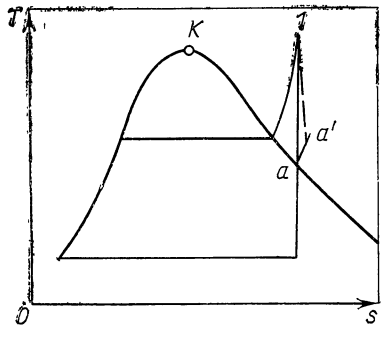


Рис. 5.10. К выбору оптимальной температуры регенеративного подогрева

Этот пример показывает, что определяющие параметры рабочего цикла выявляются исходя из особенностей рабочего цикла (т. е. в связи с необратимым протеканием процессов в цикле); числовые значения определяющих параметров находят из условия максимума эффективного КПД, т. е. с помощью соотношения (5.11). Вместе с тем следует иметь в виду, что максимум эффективного КПД 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 наименьшей массы установки на единицу мощности, или наименьшей стоимости единицы вырабатываемой энергии и т. д. Другими словами, условия оптимизации определяются не только термодинамическим совершенством рабочего процесса, но также и совокупностью технических и экономических факторов, причем в зависимости от конкретных задач решающее значение имеет какой-либо один (или несколько) из этих факторов.

§ 5.3. ЦИКЛЫ ПОРШНЕВЫХ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ И МАШИН

В поршневых двигателях внутреннего сгорания рабочим телом являются смеси воздуха и горючих газов или паров жидкого топлива (на начальных участках цикла) и газообразные продукты сгорания (на остальных участках цепи).

Цикл двигателя внутреннего сгорания с подводом теплоты при постоянном объеме. Принцип действия двигателей с подводом тепла при постоянном объеме ясен из рис. 5.11, на котором изображены схема и индикаторная диаграмма четырехтактного двигателя; цикл в $p - v$ (*а*) и $T - s$ (*б*) диаграммах показан на рис. 5.12. Здесь *1—2* — адиабатическое сжатие рабочего тела; *2—3* — изохорический подвод теплоты; *3—4* — адиабатическое расширение рабочего тела; *4—1* — условный изохорический процесс отвода теплоты, эквивалентный выпуску отработавшего газа. Отношение удельных объемов v_1/v_2, весьма существенное для характеристики цикла, обозначают буквой ε и называют *степенью сжатия*. Отношение давлений p_3/p_2 обозначают буквой λ и называют *степенью повышения давления*.

Если рабочее тело в двигателе — идеальный газ, теплоемкость которого считается постоянной, то термический КПД цикла равен

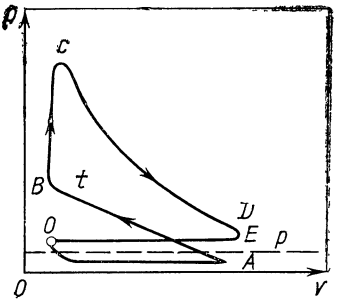
$$\eta_t = 1 - (T_4 - T_1)/(T_3 - T_2),$$

или

$$\eta_t = 1 - 1/\varepsilon^{k-1}. \qquad (5.12)$$

Из уравнения (5.12) видно, что термический КПД цикла с подводом теплоты при = const тем больше, чем больше степень сжатия ε. От степени повышения давле-ия термический КПД не зависит. С увеличением показателя адиабаты k рабочего ела термический КПД при той же степени сжатия увеличивается.

Цикл двигателя внутреннего сгорания с подводом еплоты при постоянном давлении. Цикл двигателя) сгоранием топлива при постоянном давлении изоб-ажен в координатах $p — v$ (*а*) и $T — s$ (*б*) на рис. 13. Отношение объемов v_3/v_2 называют *степенью редварительного расширения* и обозначают ρ.



Термический КПД цикла в случае, когда рабо-ее тело — идеальный газ, равен

$$\eta_t = 1 - c_V T_1 (\rho^k - 1)/ [c_p T_1 \varepsilon^{k-1} (\rho - 1)],$$

ли

$$\eta_t = 1 - (\rho^k - 1)/ [k\varepsilon^{k-1} (\rho - 1)]. \quad (5.13)$$

Формула (5.13) показывает, что термический КПД икла с подводом теплоты при p = const увеличи-ается с возрастанием степени сжатия ε и умень-шается с возрастанием степени предварительного рас-ширения ρ.

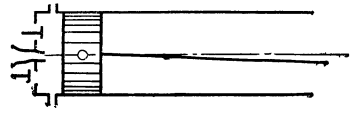


Рис. 5.11. Схема и индикаторная диаграмма поршневого двигателя внутреннего сгорания

Цикл двигателя внутреннего сгорания со смешанным подводом теплоты. С точки зрения термодинами-и подвод теплоты при V = const более выгоден, ем при p = const, так как средняя температура при ом выше. Однако при изобарном сгорании достигается бóльшая степень сжатия, то приводит к повышению КПД. Поэтому целесообразнее применять цикл со сме-анным подводом теплоты, в котором реализуются преимущества как цикла с под-

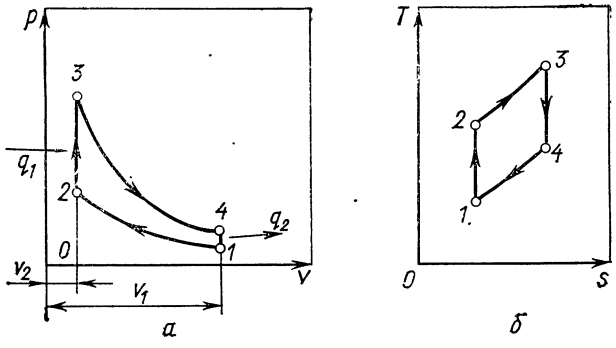


Рис. 5.12. Цикл поршневого двигателя с подводом теплоты при V = const

одом теплоты при постоянном объеме, так и цикла с подводом теплоты при p = = const.

Теоретический цикл двигателя со смешанным подводом теплоты *1—2—3—5—1* рис. 5.14) состоит из следующих процессов: *1—2* — адиабатическое сжатие рабочего ела; *2—3* — изохорический подвод теплоты; *3—4* — изобарический подвод теплоты; *—5* — адиабатическое расширение рабочего тела; *5—1* — изохорический отвод еплоты. Термический КПД смешанного цикла

$$\eta_t = 1 - (\lambda\ \rho^k - 1)/\{\varepsilon^{k-1}\ [(\lambda - 1) + k\lambda\ (\rho - 1)]\}. \quad (5.14)$$

Из этого следует, что термический КПД смешанного цикла, как и термический КПД 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 (5.14) переходит соответственно в уравнение (5.12) или (5.13).

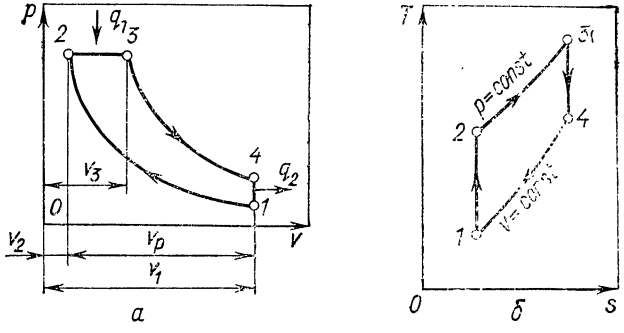


Рис. 5.13. Цикл поршневого двигателя с подводом теплоты при p=const

Рабочий процесс компрессора. Компрессоры в зависимости от принципа сжатия в них газа делятся на две группы: к первой группе относятся поршневые (рис. 5.15, *а*) и ротационные компрессоры, в которых применяется объемное квазистатическое сжатие; вторую группу составляют различные центробежные и осевые компрессоры (см. рис. 5.15, *б*), а также компрессоры инжекционного действия,

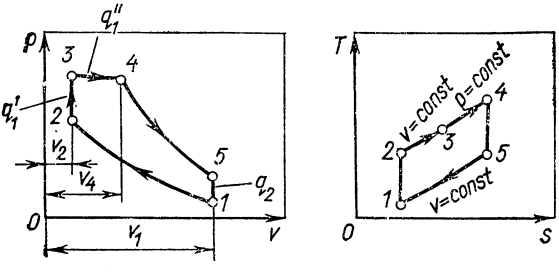


Рис. 5.14. Цикл поршневого двигателя со смешанным подводом тепла

в которых сжатие газа имеет динамический характер и осуществляется в два этапа. На первом этапе газу сообщается некоторая скорость, а на втором кинетическая энергия потока газа преобразуется в энергию давления.

Компрессоры обеих групп могут значительно отличаться один от другого конструкционными данными и технико-экономическими характеристиками, однако, с точки зрения термодинамики, процессы, происходящие в них, как это очевидно, вполне эквивалентны.

Количество газа, сжимаемого в компрессоре от низкого до высокого давления в единицу времени, есть *производительность компрессора*. Работа, которая должна быть затрачена внешним источником для получения 1 *кг* сжатого газа при условии, что приращение кинетической энергии газа отсутствует (т. е. скорости движения газа на входе и на выходе из компрессора одинаковы), равна $-\int_{p_1}^{p_2} v dp$, и составляет $l' = i_1 - i_2 + q$.

При адиабатическом сжатии газа затрачивается бо́льшая работа, чем при политропическом сжатии с $n < k$, т. е. при отводе теплоты от сжимаемого газа; наименьшая работа затрачивается при изотермическом процессе сжатия.

Теплота от сжимаемого газа отводится при помощи охлаждения цилиндра компрессора (обычно водой).

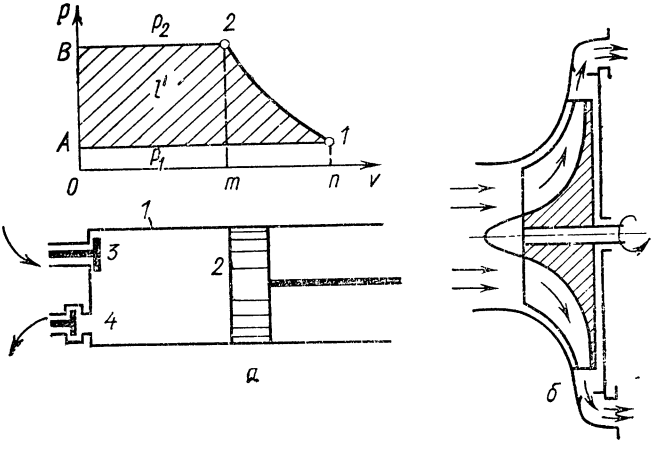


Рис. 5.15. Схема и цикл работы компрессора

Считая рабочий процесс компрессора обратимым, легко вычислить теоретическую удельную работу сжатия $l' = -\int_{p_1}^{p_2} v dp$: при политропическом сжатии

$$l' = -[RT_1 n\ (n-1)]\ [(p_2/p_1)^{(n-1)/n} 1], \qquad (5.15)$$

при адиабатическом сжатии

$$l' = -[RT'k/\ (k-1)]\ [(p_2/p_1)^{(k-1)/k} - 1]. \qquad (5.16)$$

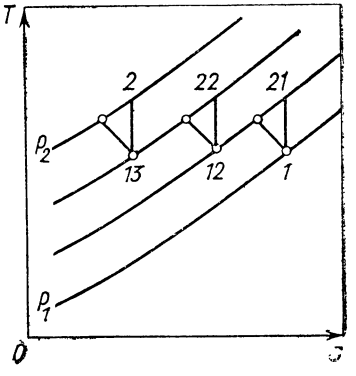


Рис. 5.16. Диаграмма процесса сжатия в трехступенчатом компрессоре

В цилиндре каждого компрессора имеется так называемое вредное пространство (равное объему $V_{вр}$ между крышкой цилиндра и поршнем в его крайнем левом положении), составляющее 3—10% полного объема цилиндра. Вредное пространство уменьшает количество газа, засасываемого в цилиндр, и тем самым снижает производительность поршневого компрессора. Уменьшение производительности характеризуется объемным КПД компрессора λ_k:

$$\lambda_k = (V - V_0)/\ (V - V_{вр}),$$

где V_0 — объем остаточного газа при температуре и давлении всасывания.

Уменьшение производительности поршневого компрессора с повышением давления сжатия (до нуля при $V_0 = V$) не позволяет применять одноступенчатые компрессоры для получения газа высокого давления. Обычно одноступенчатые поршневые компрессоры применяют для сжатия газа до сравнительно малых давлений (не выше 10 *бар*). Для получения сжатого газа высокого давления используют многоступенчатые компрессоры; при этом распределение давлений между ступенями выбирают в соответствии с формулой (5.8).

На рис. 5.16 изображены T — s-диаграммы обратимых процессов адиабатического и политропического сжатия газа в трехступенчатом компрессоре.

Эффективность работы реального компрессора характеризуют изотермическим или адиабатическим КПД, представляющим собой отношение теоретической работы (при изотермическом или адиабатическом сжатии) к действительной работе, затрачиваемой на привод компрессора (за вычетом механических потерь):

$$\eta_T = l'_{T\,\text{теор}}/l'_T; \quad \eta_{\text{ад}} = (i_1 - i_2)_{\text{теор}}/(i_1 - i_2).$$

Для одноступенчатого поршневого компрессора $\eta_T = 0{,}5 \div 0{,}8$, $\eta_{\text{ад}} = 0{,}8$ для одной ступени центробежного компрессора $\eta_T = 0{,}5 \div 0{,}7$, $\eta_{\text{ад}} = 0{,}75 \div 0{,}$ для осевого компрессора $\eta_{\text{ад}} = 0{,}8 \div 0{,}85$.

§ 5.4. ЦИКЛЫ ГАЗОТУРБИННЫХ УСТАНОВОК И РЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

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 либо продукты сгорания, образующиеся при сжигании топлива в специальных камерах под давлением, либо подходящие по своим свойствам газы, нагреваемые продуктами сгорания.

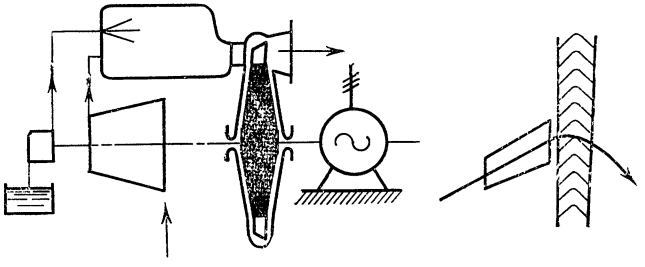


Рис. 5.17. Схема газотурбинной установки со сгоранием топлива при p=const

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. Так как генератор может иметь общий с турбиной вал, отпадает необходимость в кривошипно-шатунном 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 сравнительно более сложной, а турбина вследствие дополнительных потерь в клапанах имеет меньший относительный внутренний КПД. Поэтому на практике наибольшее распространение получили газотурбинные установки, работающие по циклу с подводом теплоты при p = const несмотря на то, что принципиально циклы с подводом теплоты при постоянном объеме более выгодны.

Газотурбинные установки могут работать как по открытой схеме, так и по замкнутой.

Циклы газотурбинных установок со сгоранием топлива при постоянном давлении. Схема газотурбинной установки со сгоранием топлива при постоянном давлении представлена на рис. 5.17. Теоретический цикл газотурбинной установки со сгоранием топлива при p = const и адиабатическим сжатием воздуха в компрессоре изображен на рис. 5.18. Термический КПД равен

$$\eta_t = 1 - \frac{T_1 (T_4/T_1 - 1)}{T_2 (T_3/T_2 - 1)},$$

или так как $T_4/T_1 = (T_4/T_3)\,(T_3/T_2)\,(T_2/T_1)$; $T_3/T_4 = T_2/T_1$, то

$$\eta_t = 1 - T_1/T_2. \qquad (5.17$$

Отношение p_2/p_1, называемое *степенью повышения давления* в компрессоре, обозначают 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 y и называют *степенью повышения температуры в цикле*.

При адиабатическом сжатии воздуха в компрессоре $T_2/T_1 = (p_2/p_1)^{(k-1)/k} = \beta^{(k-1)/k}$, поэтому

$$\eta_t = 1 - 1/\beta^{(k-1)/k}, \tag{5.18}$$

т. е. термический КПД цикла зависит лишь от степени повышения давления β и не зависит от интервала температур, в котором осуществляется цикл. С увеличением максимальной температуры цикла T_3 увеличивается работа расширения (по сравнению с работой сжатия) и возрастает эффективный КПД установки. Однако при заданном значении отношения $y = T_3/T_1$ существует такое значение степени повышения давления β, при котором эффективный КПД цикла имеет максимальное значение.

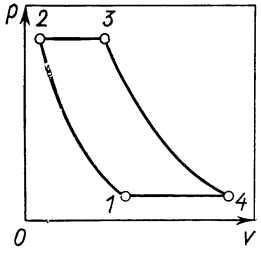


Рис. 5.18. Цикл газотурбинной установки со сгоранием топлива при p=const

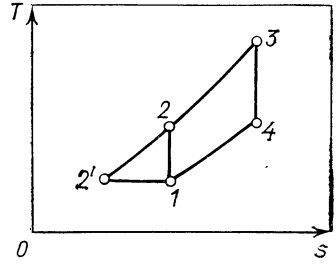


Рис. 5.19. Сравнение циклов газотурбинной установки со сгоранием топлива при p=const и адиабатическом и изотермическом сжатии

Если воздух в компрессоре сжимать изотермически, то термический КПД составит

$$\eta_t = 1 - \frac{\beta^{\frac{(k-1)}{k}} \left(\frac{k-1}{k} \ln \beta - 1 \right) + \rho}{\beta^{\frac{(k-1)}{k}} (\rho - 1)}. \tag{5.19}$$

Сравним циклы с изотермическим и адиабатическим сжатием при одинаковом значении β.

Цикл *1—2′ — 3—4—1* (рис. 5.19) с изотермическим сжатием можно представить состоящим из двух циклов: цикла *1—2—3—4—1* с адиабатическим сжатием и цикла *1—2′ — 2—1*. В цикле *1—2′ — 2—1* тепло подводится на участке *2′ — 2* при средней температуре $T^{ср}_{подв} < T_2$, а отводится изотермически на участке *1—2′* при температуре T_1. Поэтому термический КПД цикла *1—2′ — 2—1*, равный $1 - T_1/T^{ср}_{подв}$, меньше термического КПД цикла *1—2—3—4—1*, равного $1 - T_1/T_2$. Соответственно и весь цикл *1—2′ — 3—4—1* с изотермическим сжатием имеет меньший термический КПД, чем цикл *1—2—3—4—1* с адиабатическим сжатием и той же степенью повышения давления в компрессоре.

В цикле газотурбинной установки могут быть участки отвода и подвода теплоты при равных температурах (такими участками являются отрезки изобар *2—5* и *4—6* (рис. 5.20), а следовательно, возможна регенерация тепла.

В результате регенерации термический КПД может быть увеличен до значения (при $T_4 > T_2$)

$$\eta_{tp} = 1 - T_1/T_4.$$

Циклы газотурбинных установок со сгоранием топлива при постоянном объеме. Схема газотурбинной установки со сгоранием топлива при постоянном объеме и теоретический цикл изображены на рис. 5.21. Она отличается от установки со сгоранием топлива при постоянном давлении устройством камеры сгорания. Последняя снабжена тремя управляемыми клапанами: топливным K_1, воздушным K_2 и клапаном K_3, предназначенным для подачи продуктов сгорания в турбину *1*.

Термический КПД цикла равняется (при адиабатическом сжатии воздуха)

$$\eta_t = 1 - (kT_1/T_2)\,\frac{T_4/T_1 - 1}{T_3/T_2 - 1}.$$

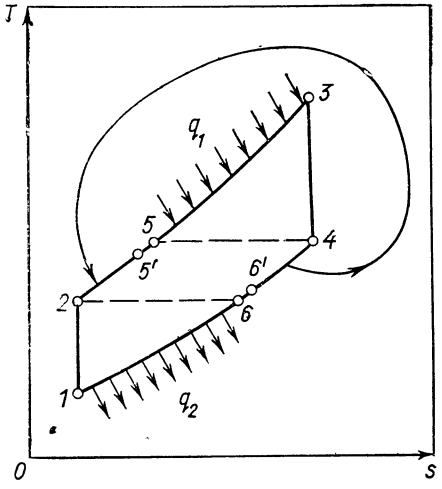


Рис. 5.20. Регенеративный цикл газотурбинной установки со сгоранием топлива при p=const

Отношение температур T_3/T_2 можно заменить отношением давлений $p_3/p_2 = \lambda$ (называемым степенью добавочного увеличения давления). Как легко убедиться, $T_4/T_1 = \lambda^{1/k}$.

Подставив найденные значения T_3/T_2 и T_4/T_1 в выражение для термического КПД цикла, получим окончательно

$$\eta_t = 1 - k\ (\lambda^{1/k} - 1)/\ [(\lambda - 1)\ \beta^{(k-1)/k}]. \quad (5.20$$

Если в цикле с подводом теплоты при p = const увеличение максимальной температуры T_3 при β = const представлялось желательным для получения более высоких, эффективных КПД, то в цикле с подводом теплоты при V = const это приводит также к увеличению термического КПД.

При заданном значении температуры T для цикла с подводом теплоты при V = = const существует оптимальный цикл, характеризующийся наибольшим значением эффективного КПД при данных значениях внутренних относительных КПД турбины и компрессора.

Регенеративный подогрев воздуха отработавшими газами (рис. 5.22) приводит к увеличению термического КПД до значения

$$\eta_{t,\,p} = 1 - k\,\frac{\beta^{(k-1)/k} - 1}{\nu\beta^{(k-1)/k}\,(\beta^{k-1} - 1)}, \quad (5.21$$

где $\nu = T_5/T_2$.

В газотурбинной установке со сгоранием топлива при V = const может быть применено изотермическое сжатие воздуха в компрессоре, при этом термический КПД равен

$$\eta_t = 1 - \frac{(k-1)\ln\beta + k\,(\lambda^{1/k}/\beta^{(k-1)/k} - 1)}{\lambda - 1}. \quad (5.22$$

Анализ этого выражения показывает, что с возрастанием степени добавочного увеличения давления λ термический КПД повышается; с возрастанием степени повышения давления β термический КПД сначала увеличивается, а затем уменьшается.

Циклы реактивных двигателей. В реактивном двигателе тепло, выделяющееся в результате сгорания топлива, преобразуется в кинетическую энергию газообраз

ых продуктов сгорания и используется непосредственно для получения тяги; оэтому реактивные двигатели иногда называют двигателями прямой реакции.

Реактивные двигатели по способу осуществления процесса горения топлива одразделяются на следующие типы: 1) *реактивные двигатели*, в которых окислиель, необходимый для горения, запасен на борту летательного аппарата; 2) *возушные реактивные двигатели*, в которых для горения используется атмосферный оздух.

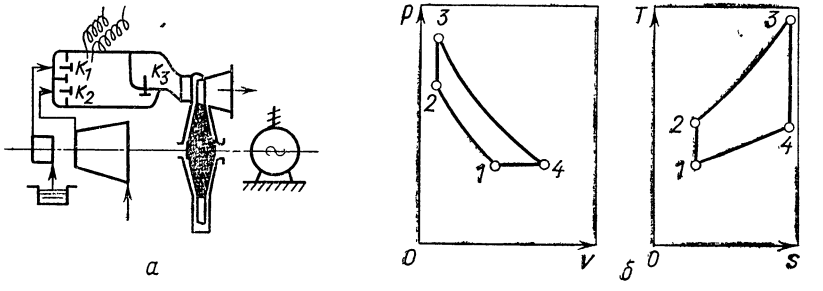


Рис. 5.21. Схема (*а*) и теоретический цикл работы (*б*) газотурбинной установки со сгоранием топлива при $V=\text{const}$

Различают также два вида реактивных двигателей в зависимости от того, является ли используемое топливо твердым или жидким. Двигатели первого вида ГТРД) используют твердое топливо, имеющее в своем составе необходимый для орения окислитель. Горючим для современных жидкостных реактивных двигателей ЖРД) служит наиболее часто водород и его соединения; в качестве окислителя используют жидкий ислород, перекись водорода, азотную кислоту.

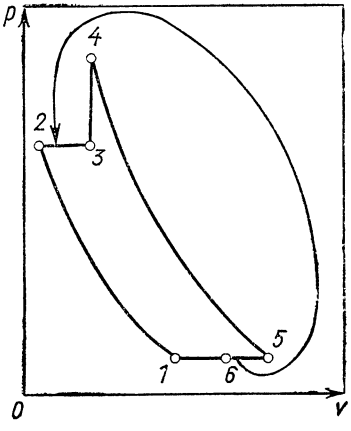


Рис. 5.22. Регенерация тепла в цикле газотурбинной установки со сгоранием топлива при $V=\text{const}$

Цикл ЖРД показан на рис. 5.23. Линия *1—2* оответствует процессу сжатия (нагнетания) жидких омпонентов. Ввиду пренебрежимо малого объема идкости по сравнению с объемом продуктов сгорания и малой сжимаемости жидкости нагнетание ожно считать изохорным процессом, совпадающим а графике с осью ординат. Линия *2—3* представляет собой процесс подвода тепла (сгорания топлива) ри $p = \text{const}$. Процесс, обозначенный линией *3—*, соответствует адиабатическому расширению проуктов сгорания в сопле. Изобарический процесс *4—*, условно замыкающий цикл, соответствует охлаждению газообразных продуктов сгорания, выброшенных из сопла в окружающую среду.

Располагаемая кинетическая энергия (т. е. удельная полезная внешняя работа l') равна разности работы адиабатического расширения газообразных продуктов сгорания $l'_{3-4} = i_3 - i_4$ и работы $l'_н$, затрачиваемой на привод насосов; ак как горючее и жидкий окислитель практически несжимаемы, то $l'_н = (p_2 - p_1)\, v_1$, причем вследствие того, что процесс в насосе можно считать адиабатическим, $(p_2 - p_1)\, V_1 = i_2 - i_1$. Следовательно, $l' = i_3 - i_4 - (p_2 - p_1)\, v_1$.

Подведенная в цикле теплота q_1, равная теплоте сгорания топлива при $p_2 = p_3$, составляет $q_1 = i_3 - i_2 = i_3 - i_1 - (p_2 - p_1)\, v_1$. Соответственно этому термический КПД

$$\eta_t = [i_3 - i_4 - (p_2 - p_1)\, v_1] / [i_3 - i_1 - (p_2 - p_1)\, v_1]. \qquad (5.23)$$

Если пренебречь затрачиваемой на привод жидкостных насосов работой (что вполне допустимо вследствие малого значения удельного объема жидкости), то $\eta_t = (i_3 - i_4)/(i_3 - i_1)$. Но при адиабатическом расширении $i_3 - i_4 = (1/2)(w_4^2 - w_3^2)$.

Скорость w_3 на выходе из камеры сгорания сравнительно мала; поэтому

$$\eta_t = w_4^2/[2\ (i_3 - i_1)]. \qquad (5.24$$

Циклы воздушно-реактивных двигателей (ВРД). ВРД 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 ВРД бывают *прямоточные* (сгорание топлива при $p = \text{const}$) и *пульсирующие* (сгорание топлива при $V = \text{const}$). Оба типа двигателей работают лишь в набегающем потоке воздуха, по

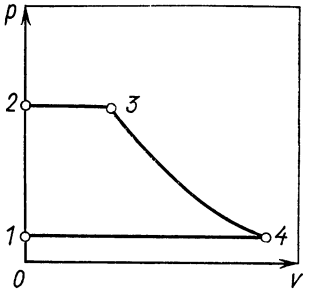


Рис. 5.23. Цикл ЖРД

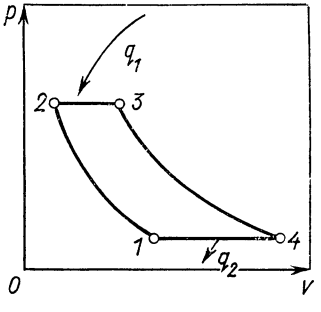


Рис. 5.24. Цикл ВРД

этому летательные аппараты с этими двигателями нуждаются в принудительном запуске (который осуществляется при помощи стартовых реактивных двигателей а также специальных катапульт).

Для предварительного сжатия воздуха в бескомпрессорном прямоточном двигателе используется скоростной напор, создаваемый движением летательного аппарата. Сжатие воздуха осуществляется в канале, имеющем переменное сечение При дозвуковых скоростях полета канал является расширяющимся (диффузор) при сверхзвуковых — сужающимся, а затем расширяющимся.

Теоретический цикл прямоточного ВРД представлен в p — v-диаграмме на рис. 5.24. Линия *1—2* соответствует процессу сжатия, линия *2—3* — изобарическому процессу подвода теплоты при сгорании топлива, линия *3—4* — адиабатическому расширению продуктов сгорания в сопле, линия *4—1* — охлаждению удаленных в атмосферу продуктов сгорания.

ВРД со сгоранием топлива при $p = \text{const}$ работает по такому же циклу, как и газотурбинная установка с изобарическим сгоранием топлива. Соответственно этому термический КПД цикла ВРД с подводом теплоты при $p = \text{const}$

$$\eta_t = 1 - 1/\beta^{(k-1)/k},$$

где $\beta = p_2/p_1$ — степень увеличения давления воздуха в диффузоре. Степень увеличения давления, а следовательно, и КПД двигателя возрастают с увеличением скорости полета.

Преимущество прямоточного двигателя состоит в простоте конструкции и его малой массе.

ВРД, в котором сгорание топлива происходит при $V = \text{const}$, называют пульсирующим. Этот тип ВРД отличается наличием распределительного клапанного устройства, при помощи которого можно в требуемый момент разобщить камеру сгорания и диффузор. В остальном схема работы ВРД со сгоранием топлива при $V = \text{const}$ аналогична схеме двигателя со сгоранием топлива при $p = \text{const}$.

На рис. 5.25 изображен цикл пульсирующего ВРД с подводом тепла при V = const. Процесс *1—2* соответствует сжатию воздуха в диффузоре. В состоянии, изображаемом точкой *2*, камера сгорания разобщается с диффузором путем закрытия клапана, и топливо воспламеняется (при помощи электросвечи). Процесс *2—3* соответствует изохорическому подводу тепла к рабочему телу при сгорании топлива. По окончании сгорания топлива открывается клапан, отделяющий камеру сгорания от выпускного сопла, и в процессе *3—4* продукты сгорания адиабатически расширяются в сопле. Процесс *4—1* условно соответствует выбросу в атмосферу и охлаждению в ней продуктов сгорания, происходящему при постоянном давлении, равном атмосферному.

Цикл пульсирующего ВРД с подводом теплоты при V = const не отличается от цикла газотурбинной установки с изохорическим сгоранием топлива, поэтому термический КПД его

$$\eta_t = 1 - k\,(\lambda^{1/k} - 1)/\,[\beta^{(k-1)/k}\,(\lambda - 1)],$$

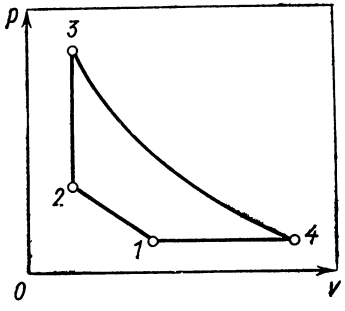


Рис. 5.25. Цикл пульсирующего ВРД

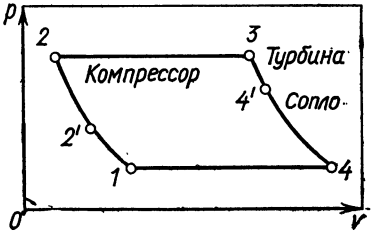


Рис. 5.26. Цикл ТРД

где $\beta = p_2/p_1$ — степень увеличения давления; $\lambda = p_3/p_2$ — степень добавочного увеличения давления. Пульсирующий ВРД вследствие значительно большего давления в конце процесса сгорания топлива имеет несколько лучший (по сравнению с прямоточным двигателем) термический КПД.

Наиболее распространенный тип компрессорных ВРД — турбореактивный двигатель (ТРД), широко применяемый в настоящее время в скоростной авиации. В этом двигателе предварительное сжатие воздуха осуществляется как в результате скоростного напора, так и при помощи осевого компрессора, приводимого в движение газовой турбиной (с которой он имеет общий вал). Теоретический цикл ТРД (рис. 5.26) аналогичен циклу прямоточного ВРД и состоит из тех же самых процессов; различие состоит лишь в том, что в ТРД необходимое сжатие воздуха обеспечивается компрессором, тогда как в прямоточном ВРД сжатие достигается только посредством скоростного напора. Термический КПД определяется формулой

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

ТРД вследствие дополнительного сжатия воздуха в компрессоре имеет бо́льшую (по сравнению с прямоточным ВРД) степень сжатия, а следовательно, и более высокий термический КПД.

Сравнительно большой КПД, а также развиваемая вследствие наличия компрессора необходимая тяга на старте являются главнейшими преимуществами ТРД.

Схема простейшей паросиловой установки представлена на рис. 5.27, *а* (здесь *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. 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).

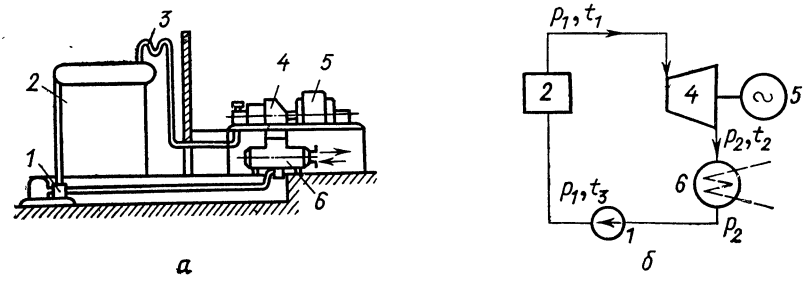


Рис. 5.27. Схема паросиловой установки

Характерная особенность паросиловых установок — фазовое превращение рабочего вещества в цикле. Так как работа сжатия жидкости намного меньше работы сжатия газообразной фазы, то в паросиловых установках применяется цикл с полной конденсацией пара (цикл Ренкина). Принципиальная схема паросиловой установки, работающей по циклу Ренкина с насыщенным паром, изображена на рис. 5.27, *б*.

Сухой насыщенный пар с параметрами p_1, t_1 поступает из котла *2* в турбину *4*, приводящую во вращение генератор *5*. В турбине пар расширяется до давления p_2, соответствующего температуре насыщения t_2, незначительно превышающей температуру окружающей среды (охлаждающей воды). Полученный в результате расширения в турбине влажный пар низкого давления поступает в конденсатор *6*, где полностью конденсируется, отдавая теплоту парообразования охлаждающей воде, проходящей по трубкам конденсатора. Питательная вода из конденсатора забирается насосом *1*, сжимается до давления p_1, равного давлению в паровом котле, и подается в котел; параметры воды на входе в котел p_1, t_3. Поступившая в котел вода смешивается с кипящей водой и вследствие подвода тепла извне нагревается до температуры кипения и испаряется.

Цикл паросиловой установки с насыщенным паром в p — v- и T — s-диаграммах представлен на рис. 5.28. Полезная внешняя работа цикла равна разности работ: производимой в турбине $l'_т = i_1 - i_2$ и затрачиваемой на привод насоса $l'_н = i_3 - i_{2'}$; подведенное к рабочему телу тепло $q_1 = i_1 - i_3$. Следовательно, термический КПД составит

$$\eta_t = [i_1 - i_2 - (i_3 - i_{2'})]/(i_1 - i_3). \qquad (5.25)$$

С повышением начальной температуры насыщенного пара термический КПД цикла возрастает. Однако после температуры 180—190° С (соответствующей 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 КПД цикла, позволяющий без увеличения начального давления поднять среднюю температуру подвода теплоты в цикле, состоит в применении перегретого пара

Анализ цикла Ренкина с насыщенным паром. Проанализируем подробнее цикл Ренкина с насыщенным паром (см. рис. 5.28). При не очень высоком начальном давлении пара i_3 не отличается от $i_{2'}$ и $\eta_t = 1 - (i_2 - i_{2'})/(i_1 - i_{2'})$.

Разность энтальпий в точках *2* и *2'* равна $x_2 r_2$, где x_2 — степень сухости пара в точке *2*, а r_2 — теплота парообразования при температуре T_2; разность энтальпий в точках *1* и *2'*

$$i_1 - i_{2'} = \int_{T_2}^{T_1} c'\, dT + r_1.$$

Здесь $c' = T\,(ds'/dT)$ представляет собой теплоемкость жидкой фазы, находящейся в равновесии с насыщенным паром (аналогично c'' — теплоемкость насыщенного пара); из-за малой сжимаемости жидкости c' при сравнительно невысоких p не отличается от $c_p^{ж}$. С помощью соотношений $s'' - s' = r/T$; $s = (1 - x)\, s' + xs''$ устанавливается следующая связь между c' и c'':

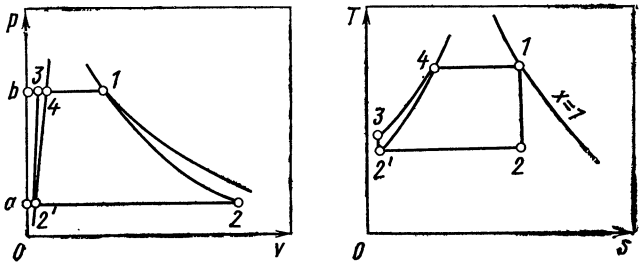


Рис. 5.28. Цикл Ренкина

$$c'' - c' = dr/dT - r/T;$$

$$ds = (r/T)\, dx + (1/T)\,[(1 - x)\, c' + xc'']\, dT = -d(1 - x)\, r/T + c''/T dT.$$

В изоэнтропическом процессе *1—2* $ds = 0$, и, следовательно, $s_1'' - s_2'' = -(1 - x_2)\,(r_2/T_2)$. Но

$$s_1'' = \int_{T_2}^{T_1} (c'/T) dT + r_1/T_1 + s_{2'};\quad s_2'' = r_2/T_2 + s_{2'}.$$

Подставив эти значения s_1'' и s_2'' в полученное ранее уравнение для $s_1'' - s_2''$, найдем

$$x_2 r_2/T_2 = r_1/T_1 + \int_{T_2}^{T_1} (c'/T)\, dT.$$

Соответственно этому выражение для термического КПД цикла Ренкина может быть преобразовано к виду

$$\eta_t = 1 - \frac{(T_2/T_1)\, r_1 + T_2 \int_{T_2}^{T_1} (c'/T)\, dT}{r_1 + \int_{T_2}^{T_1} c'\, dT}.$$

Так как $c' = c_p^{ж}$ можно считать постоянной величиной, а при $T_1 - T_2 \ll T_2$ приближенно $\ln (T_1/T_2) = (T_1 - T_2)/T_1$, то

$$\eta_t = \frac{r_1 (T_1 - T_2)/T_1}{c'\, T_1 [r_1/(c'\, T_1) + (T_1 - T_2)/T_1]}.$$

В этом выражении положительный комплекс $r/(c'T)$ есть число Клаузиуса Kl, а отношение $(T_1 - T_2)/T_1$ представляет собой термический КПД цикла Карно $\eta_К$ между температурами T_1 и T_2. Поэтому формула для термического КПД цикла Ренкина может быть представлена в виде

$$\eta_t = \eta_К \, Kl_1/(Kl_1 + \eta_К). \qquad (5.26)$$

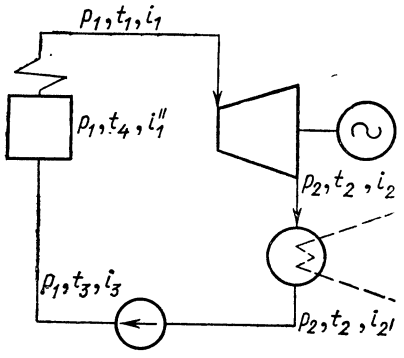


Рис. 5.29. Схема паросиловой установки с перегретым паром

Из этой формулы видно, что так как $[Kl_1/(Kl_1 + \eta_К)] < 1$, то $\eta_t < \eta_К$. Это различие будет тем меньше, чем больше число Клаузиуса: при $Kl \to \infty$ $\eta_t \to \eta_К$.

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. 5.29, а теоретический цикл приведен на рис. 5.30. Процесс перегрева пара, отличающий рассматриваемый цикл от цикла с насыщенным паром, происходит при постоянном давлении и изображается на обеих диаграммах отрезками *5—1* 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 изобар в области насыщенного пара не совпадают с изотермами.

Тепло, необходимое для перегрева водяного пара, на участке изобары *5—1* подводится при температуре более высокой, чем температура парообразования; поэтому средняя температура подвода тепла возрастает и, следовательно, терми-

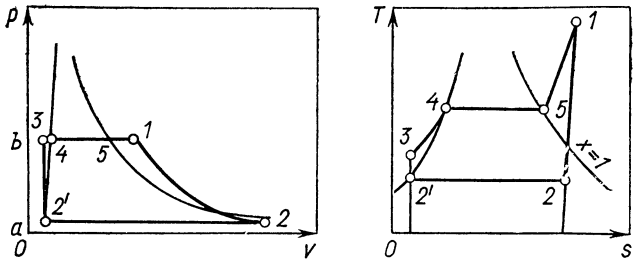


Рис. 5.30. Цикл паросиловой установки с перегретым паром

ческий КПД паросиловой установки в случае применения перегрева пара повышается. Тепло в цикле подводится при постоянном давлении на участках *3—4* (подогрев воды до температуры кипения), *4—5* (испарение воды) и *5—1* (перегрев пара). Количество теплоты q_1, подведенной в изобарическом процессе $p = \text{const}$ равно разности энтальпий в конечной и начальной точках процесса: $i_1 - i_3$. Отвод теплоты в цикле осуществляется также изобарически при давлении p_2 на участке изобары *2—2'*; следовательно, $q_2 = i_2 - i_{2'}$.

Воспользовавшись значениями q_1 и q_2, находим термический КПД паросилового цикла:

$$\eta_t = [i_1 - i_2 - (i_3 - i_{2'})]/[i_1 - i_3].$$

Напомним, что при не очень больших давлениях (для воды — меньших $p_К/3$ давления в кристаллической точке) все изобары в области жидкости проходят весьма близко одна к другой и к левой пограничной кривой, вследствие чего пло

щадь $2' — 3—4—2'$ чрезвычайно мала и на диаграмме, построенной в обычном масштабе, изображена быть не может. Поэтому цикл паросиловой установки при не очень больших давлениях пара на $T — s$-и $p — v$-диаграммах изображают обычно так, как показано на рис. 5.31, *а*, *б*.

Работа, затраченная на привод насоса при адиабатическом сжатии, равна $i_3 — i_{2'} = \int_{p_2}^{p_1} v dp$. Так как вода практически несжимаема, то $\int_{p_2}^{p_1} v dp = v' (p_1 — p_2)$, и, следовательно, $i_3 — i_{2'} = v' (p_1 — p_2)$, где v' — удельный объем воды на линии насыщения при давлении p_2.

Заменив в уравнении для η_t разность $i_3 — i_{2'}$ на $v' (p_1 — p_2)$, получим

$$\eta_t = [i_1 — i_2 — v' (p_1 — p_2)] / [(i_1 — i_{2'}) — v' (p_1 — p_2)]. \qquad (5.27)$$

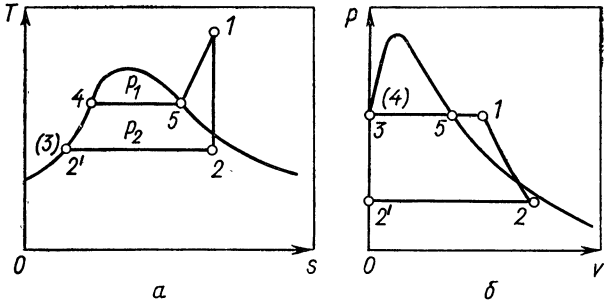


Рис. 5.31. Упрощенный вид цикла паросиловой установки (точки *2* и *3* совмещены)

Так как разность энтальпий $i_1 — i_{2'}$ обычно составляет около 3000 *кдж/кг*, а член $v' (p_1 — p_2)$ даже для установок высокого давления не превосходит 10—20 *кдж/кг*, то этим членом в знаменателе часто пренебрегают и подсчитывают термический КПД установки по приближенному уравнению

$$\eta_t = [i_1 — i_2 — v' (p_1 — p_2)] / [i_1 — i_{2'}].$$

Повышение начальной температуры пара приводит к возрастанию средней температуры подвода теплоты при неизменной температуре отвода теплоты и соответственно к увеличению термического КПД цикла. Помимо увеличения термического КПД перегрев пара приводит также к уменьшению конечной влажности пара.

Уменьшение конечного давления пара 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 КПД паросиловой установки возрастает.

В установках с паровыми турбинами 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 острого пара. Однако при давлениях более 100—120 *бар* перегрев пара даже до 500—550° С не обеспечивает допустимого значения конечной влажности пара. В этих условиях становится необходимым промежуточный перегрев пара после расширения его в начальной части турбины (рис. 5.32). Температура промежуточного перегрева должна выбираться в соответствии со сказанным в § 5.2 так, чтобы КПД установки был максимальным.

В циклах паросиловых установок теплота отводится при наинизшей температуре цикла t_2, вследствие чего в цикле нет участков, на которых тепло подводится и отводится при одинаковых температурах, что необходимо для регенерации тепла.

Для того чтобы регенерация в паросиловой установке стала возможной, необходимо видоизменить рабочий цикл так, чтобы отвод тепла в цикле осуществлялся (хотя бы в некоторой части) при тех же температурах, что и подвод. Теоретический цикл паросиловой установки с регенерацией теплоты должен, следовательно, быть таким, как показано на рис. 5.33.

В этом цикле питательная вода подогревается (участок *3—4*) теплотой, выделяющейся при охлаждении и конденсации пара (участок *6—2*), в результате чего

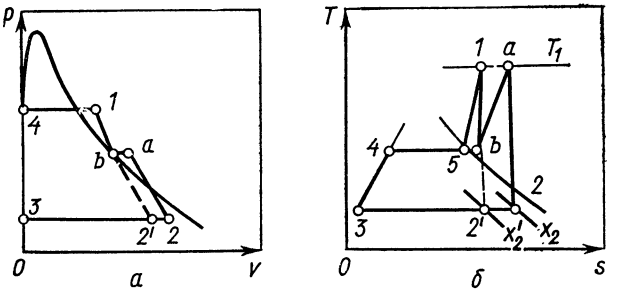


Рис. 5.32. Цикл паросиловой установки с промежуточным перегревом пара

устраняется расход теплоты от теплоотдатчика на участке *3—4*; при этом количество теплоты, отдаваемое на участке *6—2* и измеряемое площадью *6dc2*, должно быть равно количеству теплоты, подводимому на участке *3—4* и измеряемому площадью *34 ba*, а это имеет место тогда, когда *3—4* и *2—6* эквидистантны.

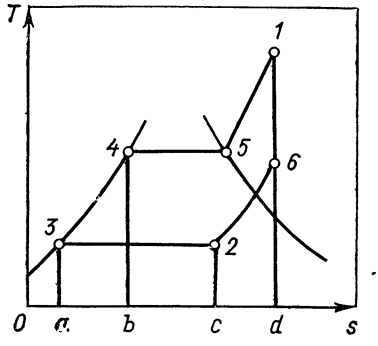


Рис.5.33. Регенеративный цикл паросиловой установки

На практике регенеративный подогрев питательной воды осуществляется посредством отбора из турбины некоторого количества 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 ступени турбины пара.

В регенеративном цикле удельная полезная внешняя работа турбины l_p' меньше полезной работы $l' = i_1 - i_2$ того же цикла без регенерации теплоты на величину $\sum_j g_j (i_j'' - i_2) = \sum_j g_j [(i_1 - i_2) - (i_1 - i_j'')]$, где g_j — доля пара, отбираемого для j-го подогревателя; i_j'' — энтальпия пара на входе в j-й подогреватель; $i_1 - i_2$ — общий располагаемый теплоперепад в турбине. Количество пара, отбираемого в регенеративные подогреватели, определяется из уравнений теплового баланса.

Термический КПД теоретического цикла с регенерацией теплоты равен

$$\eta_{t,\,p} = \left[i_1 - i_2 - \sum_j g_j (i_j'' - i_2)\right] \Big/ [i_1 - i_4]. \qquad (5.28)$$

Отсутствие рабочего вещества, которое удовлетворяло бы одновременно всем основным требованиям, предъявляемым к рабочему веществу паросиловых установок, вызвало мысль о применении в одной установке двух рабочих веществ, каждого в определенном интервале температур, по отношению к которому данное вещество наиболее приемлемо. Циклы с двумя рабочими телами получили название бинарных. На практике осуществлены, в частности, ртутно-водяные бинарные установки (рис. 5.34).

Ртутный пар, образующийся в ртутном котле *1*, поступает 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

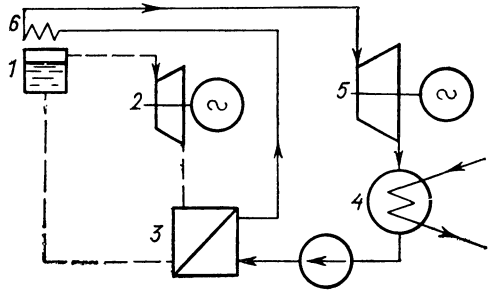


Рис. 5.34. Схема бинарной ртутно-водяной паросиловой установки:
— — — — — ртуть и ртутный пар; ——— вода и водяной пар

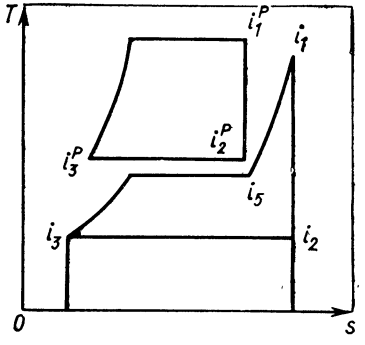


Рис. 5.35. Цикл бинарной паросиловой установки

вновь направляется в ртутный котел, а водяной пар поступает в пароперегреватель *6*, после чего идет в паровую турбину *5*, где и производит полезную работу. Отработанный водяной пар отдает теплоту охлаждающей воде в конденсаторе *4*, а получившаяся при конденсации пара вода вновь направляется в конденсатор-испаритель.

Отношение массы вспомогательного высокотемпературного рабочего вещества (в рассматриваемом случае ртути) к массе воды бинарной установки называют кратностью

$$m = G^{\text{р}}/G = (i_5 - i_3)/\,(i_2^{\text{р}} - i_3^{\text{р}}).$$

При изображении цикла на T — s-диаграмме (рис. 5.35) 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.

В бинарных установках общая полезная работа слагается из работ паровых турбин вспомогательного и основного рабочих веществ за вычетом работы, затрачиваемой на привод насосов. Термический КПД бинарного цикла с перегревом водяного пара без регенерации (без учета работы насосов) составит

$$\eta_{t,\text{бин}} = [m\,(i_1^{\text{р}} - i_2^{\text{р}}) + (i_1 - i_2)]/\,[m\,(i_1^{\text{р}} - i_3^{\text{р}}) + (i_1 - i_5)]. \qquad (5.29)$$

Заметим, что выражение для термического КПД бинарного цикла без перегрева с помощью преобразований, аналогичных тем, которые были применены при анализе

цикла Ренкина, может быть приведено к виду

$$\eta_{t,\ бин} = 1 + (1 - \eta_К)\frac{c'^{в}}{mc'^{р}} \cdot \frac{Kl_1^{в} + \dfrac{T_1^{в} - T_2}{T_2}}{Kl_1^{р} + \dfrac{T_1 - T_2^{р}}{T_1}},$$

где $\eta_К$ — термический КПД цикла Карно между наивысшей T_1 и наинизшей T_2 температурами. Термический КПД бинарных циклов достигает 0,9—0,95 значения термического КПД цикла Карно, осуществляемого в том же интервале температур, т. е. имеет наибольшее значение по сравнению со всеми другими циклами.

При температуре конденсации 10—30°С давление насыщенных паров воды чрезмерно мало. Это усложняет конструкцию паросиловой установки из-за необходимости поддерживать в конденсаторе вакуум, а большой объем насыщенного пара вызывает 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 подходящи, по-видимому, вещества типа фреона) в низкотемпературной части цикла.

§ 5.7. 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 энтальпии. Повышение начальной энтальпии рабочего тела посредством увеличения температуры ограничивается возможностями современной металлургии, устанав-

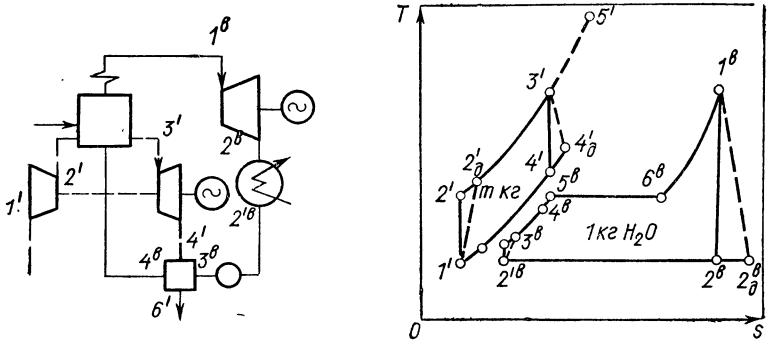


Рис. 5.36. Схема и цикл парогазовой установки

ливающей предел максимальной температуры в цикле 700—800° С. Другой путь состоит в применении рабочих веществ 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 общей энтальпии рабочего тела. Таким веществом может быть обычная вода, обладающая, как известно, значительной удельной энтальпией.

Газотурбинную установку, в которой рабочим веществом служат газообразные продукты сгорания и водяные пары, называют *парогазовой установкой*. 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 и каждое из них раздельно направляется соответственно в газовую и паровую турбины.

В парогазовой установке с раздельными потоками продуктов сгорания и водяного пара используются две турбины — газовая и паровая. Принципиальная схема парогазовой установки с двумя турбинами и ее цикл представлены на рис. 5.36.

Воздух, сжатый в компрессоре, подается в камеру сгорания парогенератора, работающего на газовом или жидком топливе при постоянном (повышенном по сравнению с атмосферным) давлении p. Образующийся в парогенераторе водяной пар поступает в пароперегреватель и затем в паровую турбину. Продукты сгорания, температура которых снижена за счет отдачи теплоты на парообразование до приемлемой величины, подаются в газовую турбину, а из последней — в газоводяной подогреватель, служащий для подогрева питательной воды. Термодинамический цикл состоит из двух циклов — пароводяного и газового.

Полезная работа пароводяного цикла

$$l' = (i_1 - i_2)\ \eta_т - (i_3 - i_{2'})/\eta_н.$$

Полезная работа газового цикла

$$l'_{г.ц} = m\ [(i_{3'} - i_{4'})\ \eta'_т - (i_{2'} - i_{1'})/\eta'_н].$$

Кратность m определяют из уравнения теплового баланса газоводяного подогревателя: $m\ (i_{4'} - i_{6'}) = i_4 - i_3$.

Термический КПД парогазового цикла

$$\eta_t = \frac{i_1 - i_2 + m\ [(i_{3'} - i_{4'}) - (i_{2'} - i_1)] - i_{3в} - i_{2'в}}{m\ (i_{3'} - i_{2'}) + i_1 - i_4}. \qquad (5.30)$$

§ 5.8. ЦИКЛ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ

Процесс преобразования энергии в ядерной энергетической установке (ЯЭУ) (рис. 5.37) состоит в следующем: в ядерном реакторе *1* в результате деления ядер расщепляющихся элементов (атомного горючего) выделяется тепло Q при некоторой температуре $T_р$. Из реактора это тепло 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).

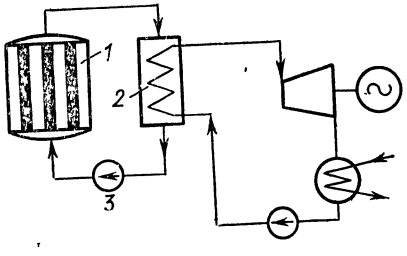


Рис. 5.37. Схема ядерной энергетической установки

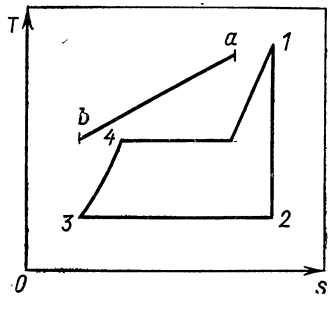


Рис. 5.38. Цикл ядерной энергетической установки

Теоретический цикл паросиловой ЯЭУ изображен на рис. 5.38; линия *ab* представляет собой линию охлаждения первичного теплоносителя при передаче теплоты рабочему телу. В результате подвода теплоты от первичного теплоносителя к рабочему телу температура последнего повышается от температуры окружающей среды T_2 до T_1 (на современных АЭС T_1 = 400—500°С). Средняя температура рабочего тела

на участке подвода теплоты $T^{ср}_{п.т}$ меньше средней температуры первичного теплоносителя $T^{ср}$, которая, в свою очередь, меньше $T_р$.

В теплосиловой части установки посредством использования тепла Q производится (в предположении, что потери работы в термодинамическом цикле отсутствуют) полезная внешняя работа $L' = Q\,(1 - T_2/T^{ср}_{п.т})$. Некоторая доля этой работы затрачивается на собственные нужды установки (в частности, на перекачивание первичного теплоносителя насосом *3*).

Количество тепла, отводимого из реактора, тем больше, чем больше разность температур тепловыделяющих элементов реактора $T_р$ и теплоносителя, т. е. приближенно $Q \sim T_р - T^{ср}_{п.т}$. Следовательно,

$$L' \sim (T_р - T^{ср}_{п.т})\ \ (1 - T_2/T^{ср}_{п.т}).$$

Полезная внешняя работа, производимая ЯЭУ, а следовательно, и мощность установки являются при заданной $T_р$ функцией средней температуры $T^{ср}_{п.т}$; эта функция достигает максимального значения при некоторой оптимальной температуре $T^{ср}_{п.т}$ (которая в дальнейшем будет обозначаться T^*). Оптимальную среднюю температуру подвода тепла T^* можно определить для каждой ЯЭУ, исходя из конкретных условий. Существует, однако, приближенная формула, с помощью которой можно вычислить примерную оптимальную температуру T^*.

Допустим, что все коэффициенты в выражении для L' постоянны; тогда из условия $\partial L'/\partial T^{ср}_{п.т} = 0$ находим, что оптимальная средняя температура рабочего тела в процессе подвода тепла равна $T^* = \sqrt{T_2 T_р}$.

Термический КПД $\eta_t = L'/Q$ теплосиловой части ЯЭУ при оптимальной температуре рабочего тела $T^{ср}_{подв} = T^*$ равен

$$\eta_t = 1 - \sqrt{T_2/T_р}. \qquad (5.31)$$

Значение термического, а соответственно и эффективного КПД теплосиловой части ЯЭУ при оптимальной температуре T^* не максимально и в отличие от полезной работы L' (или мощности) установки не проходит через максимум при увеличении средней температуры рабочего тела, а монотонно возрастает с ростом последней.

Перспективными представляются теплофикационные ЯЭУ, которые наряду с производством электрической энергии могут служить источниками тепла для различных технологических и бытовых нужд.

§ 5.9. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЯМЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Из пяти типов таких преобразователей (электрохимические генераторы, фотоэлектрические преобразователи, термоэлектрические генераторы, термоэмиссионные преобразователи, магнитогидродинамические генераторы) только первые два являются действительно прямыми преобразователями. В полезную внешнюю работу в электрохимических генераторах превращается внутренняя энергия рабочих тел, а в фотоэлектрических преобразователях — лучистая энергия, причем это превращение (рабочий процесс) протекает при постоянной температуре.

Термоэлектрические генераторы, термоэмиссионные преобразователи и магнитогидродинамические генераторы характеризуются тем, что они двух- или многотемпературные, причем поддержание рабочей температуры осуществляется посредством сжигания топлива. В конечном счете здесь в работу превращается тепло. Это обстоятельство делает неизбежным циклический характер работы энергетической установки с подобным преобразователем в целом и роднит такую установку с тепловым двигателем. Отличие состоит лишь в том, что в рассматриваемом преобразователе нет движущихся узлов, как это имеет место в тепловом двигателе. С точки зрения технологии указанное отличие может оказаться важным, однако принципиального значения оно не имеет.

Устройство топливного элемента. Топливный элемент является химическим генератором электрической энергии. Внутренняя, или, как говорят еще, «химическая» энергия подаваемых в элемент активных (т. е. реакционноспособных) веществ в результате электрохимических реакций окисления вещества, служащего топливом, и восстановления вещества, являющегося окислителем, преобразуется в электрическую энергию (рис. 5.39, *а*). По механизму преобразования энергии топливный элемент подобен гальваническому элементу. Различие состоит в том, что в гальваническом элементе весь запас активных материалов заключен в массе электродов, и поэтому время действия ограничено массой их, тогда как в топливном элементе расходуемые активные материалы непрерывно восполняются в результате подвода

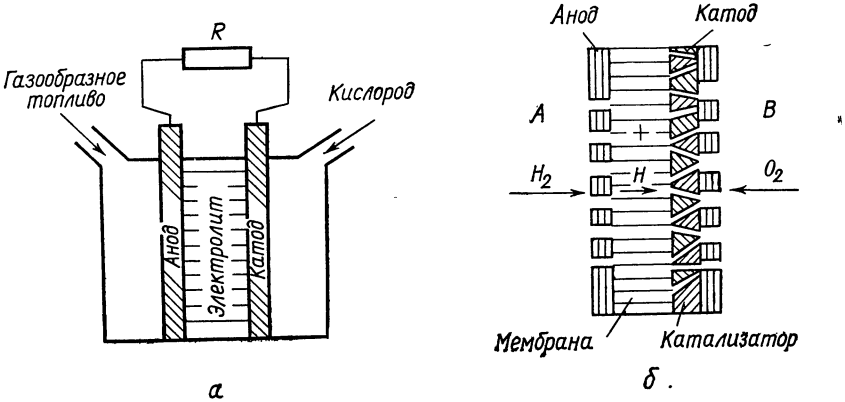


Рис. 5.39. Схематическое устройство топливного элемента

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 жидкие и газообразные активные вещества.

Принцип действия топливных элементов становится ясен из рассмотрения топливного элемента с ионообменной мембраной, примером которого является кислородно-водородный элемент, изображенный на рис. 5.39, *б*. В этом элементе две газовые полости *A* и *B* (кислородная и водородная) разделены 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 стороне кислорода, откуда она в процессе работы удаляется с помощью специального устройства. Слой катализатора образует собственно пористый электрод, на развитой внутренней поверхности которого и протекает электрохимическая (токообразующая) реакция

$$O_2 + 4H + 4\ e \rightarrow 2H_2O + 4\ e,$$

где e — заряд электрона. Эта суммарная токообразующая реакция складывается из реакции на кислородном электроде

$$O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH + 4\ e$$

и реакции на водородном электроде

$$2H_2 + 4OH \rightarrow 4H_2O + 4\ e.$$

Главнейшими достоинствами топливных элементов являются: сравнительно высокий КПД и отсутствие принципиальных ограничений его значения; возмож-

ность 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; бесшумность работы; большое время непрерывной работы; быстрое приведение в действие и т. д.

Электродвижущая сила и КПД топливного элемента. Процесс в гальваническом, а следовательно, и в топливном элементе может считаться обратимым, если протекающий в замкнутой цепи электрический ток достаточно мал, т. е. внешнее сопротивление велико (при этом джоулева теплота, пропорциональная квадрату плотности тока j^2, пренебрежимо мала по сравнению с полезной работой, пропорциональной j; другие источники необратимости здесь не рассматриваются). В этом случае полезная внешняя работа $L'_{\text{макс}}$ (отнесенная к единице площади рабочей поверхности элемента) за время τ равна произведению электродвижущей силы ε на электрический заряд $\rho_e = j\tau$, протекающий через элемент: $L'_{\text{макс}} = \varepsilon\rho_e$. По законам электролиза $\rho_e = \text{Fa}\, MZ$, где M — число ионов, переносящих заряд; Z — валентность иона; Fa — коэффициент пропорциональности, называемый *константой Фарадея* (96 540 *кулон/моль*). Таким образом, $L'_{\text{макс}} = \text{Fa}\,\varepsilon MZ$. Но согласно уравнению Гиббса — Гельмгольца при $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ $L'_{\text{макс}} = I_1 - I_2 + T\,(\partial L'_{\text{макс}}/\partial T)_p$.

Величина $I_1 - I_2$ представляет собой преобразуемую в топливном элементе энергию; численно она равна тепловому эффекту Q_p токообразующих химических реакций; в дальнейшем значение $I_1 - I_2$ относится к единице времени и обозначается I_E.

Подставив значение $L'_{\text{макс}}$ в уравнение Гиббса — Гельмгольца, получим основное уравнение гальванического и топливного элементов:

$$\varepsilon = I_E/\rho_e + T\,(\partial\varepsilon/\partial T)_p. \qquad (5.32)$$

Поскольку $\rho_e\varepsilon = \Phi_1 - \Phi_2$, а $(\partial\Phi/\partial T)_p = -S$; $(\partial\Phi/\partial p)_T = V$, то

$$\rho_e\,(\partial\varepsilon/\partial T)_p = S_2 - S_1;\quad \rho_e\,(\partial\varepsilon/\partial p)_T = V_1 - V_2.$$

Рассматривая элемент и окружающую среду как единую (адиабатическую) систему, имеем для приращения энтропии всей системы следующее очевидное соотношение: $\Delta S^* = S_2 - S_1 + (S'_2 - S'_1)$,

где $S'_2 - S'_1$ — изменение энтропии окружающей среды. Пусть окружающая среда отдает элементу количество тепла Q'; тогда изменение энтропии ее равно Q'/T' (T' — температура окружающей среды). Если все процессы обратимы и температуры окружающей среды и элемента одинаковы, то $\Delta S^* = 0$. В этом случае $S'_2 - S'_1 = (S_2 - S_1)$ или $S_2 - S_1 = Q'_{\text{обр}}/T'$, и, следовательно,

$$\rho_e\,(\partial\varepsilon/\partial T)_p = Q'_{\text{обр}}/T'. \qquad (5.33)$$

Таким образом, производная $(\partial\varepsilon/\partial T)_p$ равна количеству тепла, полученному элементом от окружающей среды при протекании через элемент единичного электрического заряда, когда все происходящие в элементе процессы обратимы.

Если $(\partial\varepsilon/\partial T)_p > 0$, то $Q'_{\text{обр}} > 0$, т. е. при замкнутой электрической цепи обратимый элемент поглощает теплоту извне; в этом случае полезная внешняя работа производилась бы 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 в случае $(\partial\varepsilon/\partial T)_p < 0$, наоборот, нагреваться.

В топливном элементе окружающая среда является обычно теплоприемником; в принципе она может служить и теплоотдатчиком, однако это требует дополнительного устройства для охлаждения элемента. То обстоятельство, что $Q'_{\text{обр}}$ может быть равна нулю или даже, быть положительной, означает, что КПД топливного элемента не имеет ограничений, которые характерны для тепловых двигателей.

Под эффективным КПД топливного элемента η_e подразумевают отношение действительной произведенной полезной работы L' к убыли внутренней энергии (при постоянных V и T) или убыли 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 здесь и рассматривается. Согласно определению $\eta_e = L'/I_E$. Умножив числитель и знаменатель правой части на теоретическую полезную внешнюю работу $L'_{\text{макс}} = \varepsilon\rho_e = \varepsilon j_{\text{теор}}\tau$ и имея в виду, что $L' = U_e j\tau$, получим (U_e — разность потенциалов на зажимах работающего элемента)

$$\eta_e = (L'_{\text{макс}}/I_E)\ (U_e/\varepsilon)\ (j/j_{\text{теор}}).$$

Первый множитель правой части, т. е. отношение $L'_{\text{макс}}/I_E$, может быть назван *термическим КПД* топливного элемента; он равен общему КПД элемента, когда токообразующая реакция протекает в нем обратимо.

Отношение U_e/ε может быть названо *внутренним относительным КПД* элемента η_0; его называют также *КПД элемента по напряжению*. Значение η_0 существенно зависит от степени необратимости рабочего процесса в топливном элементе; при полной обратимости $\eta_0 = 1$.

Отношение $j/j_{\text{теор}}$ характеризует полноту электрохимического использования реагентов в токообразующей реакции и называется *КПД элемента по току* η_i. Причина, вследствие которой $\eta_i < 1$, обусловлена неэлектрохимическим разложением реагентов (например, в гетерогенной реакции) из-за каталитического воздействия электродов, непосредственной химической реакцией между реагентами из-за несовершенства сепарации последних, механическими потерями реагентов и т. д.

Выражение для КПД топливного элемента может быть переписано в виде $\eta_e = \eta_t\eta_0\eta_i$.

Рассмотрим более подробно термический КПД. Так как $L'_{\text{макс}} = I_E + T\ (\partial L'_{\text{макс}}/\partial T)_p$, а $(\partial L'_{\text{макс}}/\partial T)_p = \rho_e\ (\partial\varepsilon/\partial T)_p$, причем $\rho_e\ (\partial\varepsilon/\partial T)_p$ согласно (5.33) равно $S_2 - S_1$, то $L'_{\text{макс}} = I_E - T\ (S_1 - S_2)$;

$$\eta_t = 1 - T\ (S_1 - S_2)/I_E. \tag{5.34}$$

Если все процессы в топливном элементе обратимы, то, как было показано выше, $S_2 - S_1 = Q'_{\text{обр}}/T'$, и, следовательно,

$$\eta_t = 1 + Q'_{\text{обр}}/I_E. \tag{5.35}$$

Из этого следует, что при $Q'_{\text{обр}} < 0$, когда от элемента к окружающей среде передается теплота (т. е. среда является теплоприемником), $\eta_t \leqslant 1$.

Общий КПД элемента будет тем больше, чем выше его термический КПД. Поэтому рабочий режим элемента при $Q'_{\text{обр}} < 0$ желательно выбирать так, чтобы $Q'_{\text{обр}}$, а следовательно, и $(\partial\varepsilon/\partial T)_p$ [поскольку $Q'_{\text{обр}}$ пропорционально $(\partial\varepsilon/\partial T_p)$] были наименьшими по абсолютному значению. Так как термодинамика не ограничивает численного значения η_t и, кроме того, последний зависит от природы активных веществ, можно надеяться, что для заданных внешних условий можно подобрать такие активные вещества, которые приведут к наибольшему значению термического КПД.

Из-за необратимости процессов внутри элемента часть энергии непроизводительно превращается в теплоту, вследствие чего изменяется тепловой баланс между топливным элементом и окружающей средой. Соответственно уменьшается и эффективный КПД, равный согласно § 5.1

$$\eta = 1 + Q'/I_E, \tag{5.36}$$

где Q' — действительное количество теплоты, передаваемой от окружающей среды к элементу.

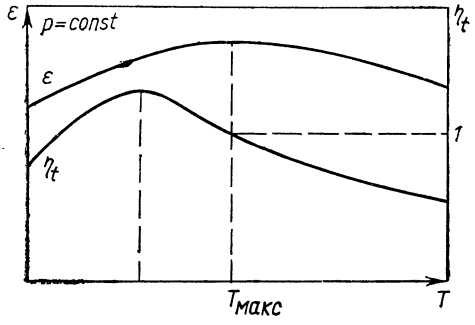


Рис. 5.40. Температурная зависимость ЭДС и КПД топливного элемента

ЭДС и термический КПД топливного элемента, определяемые формулами (5.32) и (5.34), легко могут быть рассчитаны по имеющимся термодинамическим таблицам, содержащим значения термодинамического потенциала, энтальпии и энтропий рабочих веществ. Что касается наиболее характерных закономерностей работы топливного элемента, то они могут быть выяснены из анализа основного уравнения (5.32).

Рассмотрим, например, работу топливного элемента при разных значениях рабочей температуры T и одном и том же давлении p. Из уравнения (5.32) видно, что в точке максимума кривой $\varepsilon = \varepsilon(T, p = \text{const})$, где производная $(\partial\varepsilon/\partial T)_p$ обращается в нуль: $\varepsilon = I_E/\rho_e$. В точке максимума ε, т. е. при $T = T_{макс}$, термический КПД топливного элемента имеет значение, равное единице. Действительно, согласно формуле (5.33) при $(\partial\varepsilon/\partial T)_p = 0$ $Q'_{обр} = 0$; тогда на основании уравнения (5.35) $\eta_t = 1$. Слева от точки максимума кривой ε, где производная $(\partial\varepsilon/\partial T)_p$ положительна, $\eta_t > 1$, а при $T > T_{макс}$, наоборот, $\eta_t < 1$. Из этого следует, что максимум КПД лежит в области температур, меньших температуры максимума ε (рис. 5.40).

§ 5.11. СОЛНЕЧНЫЕ БАТАРЕИ

Принцип действия. Действие солнечной батареи основывается на возбуждении электронов валентной зоны при освещении кристаллического тела солнечным светом. В солнечных батареях используются полупроводниковые материалы; принципиальное устройство солнечной батареи ясно из рис. 5.41. 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» перемещается в противоположном направлении. Если толщина слоя полупроводника p-типа меньше длины диффузии электронов (равной примерно 10^{-4} *см*), то во внешней цепи возникает электрический ток, значение которого тем больше, чем больше площадь освещаемой поверхности. Наиболее часто в солнечных батареях используют кремний, легированный в микроскопических количествах бором (обеспечивающий проводимость для положительно заряженных дырок) и фосфором (для проводимости электронов).

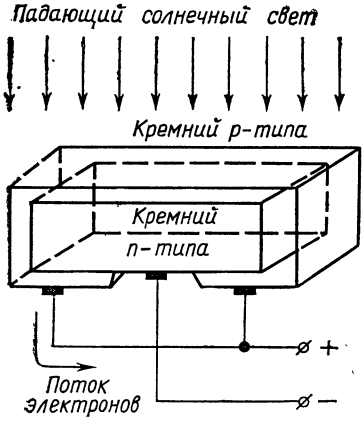


Рис. 5.41. Устройство солнечной батареи

КПД солнечной батареи. Как было показано в § 5.1, максимальный КПД прямого преобразователя достигается при обратимом протекании рабочего процесса и равняется

$$\eta = 1 + Q'/I_E = 1 - [T'I_S]/I_E.$$

Пусть температура солнечной батареи только немного выше температуры T' окружающей среды, т. е. может считаться равной последней. Если все излучение поглощается рабочим телом батареи, то, учитывая, что согласно (3.34) плотность потока лучистой энергии $I_E = \sigma T^4$, а плотность потока энтропии I_S на основа-

нии (3.36) равна (4/3) $\sigma T'^3$, причем вследствие полного поглощения вся вносимая излучением энтропия передается окружающей среде

$$\eta = 1 - \frac{T' (4/3)\,\sigma T'^3}{\sigma T^4} = 1 - 4T'/(3T). \qquad (5.37)$$

Здесь T — температура равновесного излучения (для солнечного излучения $T = 5800°$ К).

Из формулы (5.37) следует, что для солнечной батареи максимальное значение КПД составляет 94%; на самом деле КПД значительно меньше из-за несовершенства конструкции батарей, приводящего к сильной необратимости протекающих процессов.

Устройство солнечных батарей может быть значительно усовершенствовано; этому виду прямых преобразователей энергии принадлежит большое будущее.

§ 5.12. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ГЕНЕРАТОРЫ

Устройство термоэлектрического генератора. Действие термоэлектрических генераторов основано на эффекте Зеебека, который заключается в возникновении ЭДС $\varepsilon_т$ в цепи, состоящей из двух различных проводников, спаи (т. е. концы) которых находятся при различных температурах.

У металлов вследствие вырождения электронного газа термо-ЭДС $\varepsilon_т$ равна $\pi^2 k^2 T/(eE_ф^0)$ (при $T > \theta_д$), т. е. очень мала; в полупроводниках, где электронный газ подчиняется классической статистике, $\varepsilon_т = \pi^2 k/e$, на несколько порядков больше.

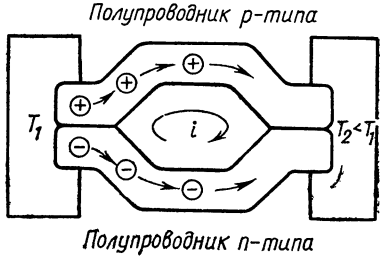


Рис. 5.42. Схема термоэлектрического генератора

Схема термоэлектрического генератора показана на рис. 5.42. На «горячем» (с температурой T_1) спае двух полупроводниковых материалов (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 (с температурой $T_2 < T_1$) 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 по цепи, состоящей из двух разнородных проводников, пропускать электрический ток от внешнего источника в том же направлении, происходит поглощение энергии на спае I и выделение энергии на спае II; при этом от спая I отводится теплота и последний охлаждается, т. е. термоэлемент действует как холодильное устройство. На стыке полупроводников n- и p-типов развивается термо-ЭДС

$$\varepsilon_т = (\varepsilon_т^{(n)} + \varepsilon_т^{(p)})\ (T_1 - T_2).$$

КПД термоэлектрического генератора. Реальная схема термоэлектрического генератора (термоэлемента) показана на рис. 5.43, где I и II — полупроводниковые стержни. Так как полупроводники обладают малой теплопроводностью, то их соединяют через пластину III 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, т. е. теплоотдатчика, в единицу времени. Основная составная часть q_1 — теплота q, преобразуемая в электрическую

энергию. Согласно эффекту Пельтье обратимое выделение тепла на спае двух проводников при прохождении тока пропорционально току, поэтому $q = \pi i$. Здесь i — сила тока в цепи термогенератора, а π — коэффициент Пельтье, являющийся функцией температуры; при этом $\pi = \pi^{I,III} - \pi^{II,III}$.

В q_1 входит также теплота, передаваемая посредством теплопроводности от верхнего источника теплоты к нижнему; она пропорциональна разности температур $T_1 - T_2$:

$$q_\lambda = \alpha (T_1 - T_2).$$

Кроме того, в q входит джоулева теплота, выделяющаяся в полупроводниках; полагая, что половина ее передается верхнему спаю, имеем

$$q_{дж} = -ri^2/2.$$

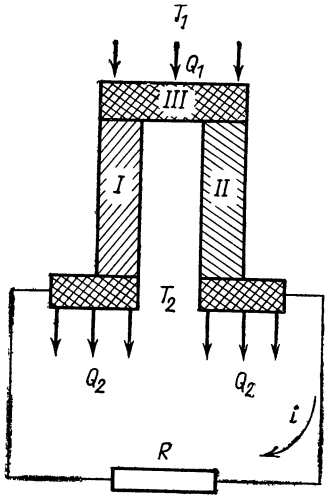


Рис. 5.43. Реальная схема термоэлектрического генератора

В выражениях для q_λ и $q_{дж}$ α — эффективный коэффициент теплопередачи; r — сопротивление полупроводниковых стержней; теплота $q_{дж}$ взята с отрицательным знаком, поскольку она уменьшает количество теплоты, отводимой от источника теплоты с температурой T_1, на величину $ri^2/2$.

В q_1 входит также теплота Томсона q_T, обусловленная наличием градиента температуры в полупроводниковых стержнях. Теплота Томсона представляет собой тепло $\mathbf{q}_T = \tau i \operatorname{grad} T$, выделяющееся при наличии температурного градиента в проводнике, по которому течет ток; обращение тока или температурного градиента (но не обоих вместе) вызывает изменение знака теплоты (τ — коэффициент Томсона). Приближенно можно считать, что теплота Томсона отводится поровну от обоих источников теплоты, так что

$$q_T = (i/2) \int_{T_2}^{T_1} (\tau_{II} - \tau_I)\, dT.$$

Таким образом, общее количество теплоты, отдаваемой верхним источником теплоты (учитывая, что $\pi = \varepsilon_T T$, $\tau = d\pi/dT - \pi/T$),

$$q_1 = i\varepsilon_T (T_1) T_1 + \alpha (T_1 - T_2) + (i/2) \int_{T_2}^{T_1} (d\varepsilon_T/dT) T dT - i^2 r/2.$$

По аналогии количество теплоты, выделяющейся на втором, менее нагретом спае,

$$q_2 = i\varepsilon_T (T_2) T_2 + \alpha (T_1 - T_2) - (i/2) \int_{T_2}^{T_1} (d\varepsilon_T/dT) T dT + i^2 r/2.$$

Так как термоэлектродвижущая сила

$$\varepsilon_T = \int_{T_2}^{T_1} \varepsilon_T\, dT, \tag{5.38}$$

то сила тока в цепи составит

$$i = \frac{1}{r + R} \int_{T_2}^{T_1} \varepsilon_T\, dT, \tag{5.39}$$

где R — внешнее сопротивление цепи. Предположим, что разность $T_1 - T_2$ сравнительно невелика; тогда с хорошей степенью приближения $\varepsilon_т = \varepsilon_т(T_1) + \beta(T - T_1)$, где β — константа. Соответственно этому

$$\int_{T_2}^{T_1} \varepsilon_т\, dT = [\varepsilon_т(T_1) + \varepsilon_т(T_2)](T_1 - T_2)/2.$$

Обозначив (1/2) $[\varepsilon_т(T_1) + \varepsilon_т(T_2)] = \varepsilon_т$ (здесь $\varepsilon_т$ — среднее значение в интервале температур $T_1 - T_2$), преобразуем выражения для q_1 и q_2 к виду:

$$q_1 = \varepsilon_т i T_1 + \alpha(T_1 - T_2) - i^2 r/2;$$
$$q_2 = \varepsilon_т i T_2 + \alpha(T_1 - T_2) + i^2 r/2,$$

причем $i = [\varepsilon_т(T_1 - T_2)]/(r + R)$. Полезная работа, производимая термоэлементом за единицу времени, т. е. мощность W, равна $q_1 - q_2$:

$$W = \varepsilon_т i(T_1 - T_2) - i^2 r.$$

КПД термоэлемента по определению равен отношению W/q_1:

$$\eta = \frac{\varepsilon_т i(T_1 - T_2) - i^2 r}{\varepsilon_т i T_1 + \alpha(T_1 - T_2) - i^2 r/2}.$$

Рабочий режим термоэлемента выбирается таким, чтобы КПД имел значение, близкое к максимальному. Для того чтобы найти максимальное значение η, введем следующие обозначения:

$$y = [\varepsilon_т(T_1 - T_2) - ir]/(ir); \quad z = \varepsilon_т^2/(\alpha r).$$

В этих обозначениях

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cdot \frac{y}{1 + y + (1+y)^2/(zT_1) - (1/2)[(T_1 - T_2)/T_1]}.$$

Величина z зависит исключительно от свойств применяемых полупроводниковых материалов и размеров термоэлемента. Чтобы η был по возможности больше, величина z должна иметь наибольшее значение. Так как

$$\alpha = (\lambda_I \Omega + \lambda_{II} \Omega_{II})/L; \quad r = (\rho_I'/\Omega_I + \rho_{II}'/\Omega_{II})\, L$$

(где L — длина полупроводниковых стержней; Ω — площадь поперечного сечения стержней; ρ — удельное сопротивление), то

$$z = \varepsilon_т^2/[\lambda_I \rho_I' + \lambda_{II} \rho_{II}' + \lambda_I \rho_{II}'(\Omega_I/\Omega_{II}) + \lambda_{II} \rho_{II}'(\Omega_I/\Omega_{II})].$$

Продифференцировав по Ω_I/Ω_{II} сумму $\lambda_I \rho_{II}'(\Omega_I/\Omega_{II}) + \lambda_{II} \rho_I'(\Omega_{II}/\Omega_I)$ и приравняв производную нулю, получим $(\Omega_I/\Omega_{II})^2 = (\rho_I'/\rho_{II}')(\lambda_{II}/\lambda_I)$. При таком выборе сечений $\alpha r = (\sqrt{\lambda_I \rho_I'} + \sqrt{\lambda_{II} \rho_{II}'})^2$, а z имеет наибольшее значение, равное

$$z_0 = [\varepsilon_т^2/(\sqrt{\lambda_I \rho_I'} + \sqrt{\lambda_{II} \rho_{II}'})]^2. \qquad (5.40)$$

Оптимальное значение z_0 зависит только от свойств полупроводниковых материалов. Если величина z выбрана оптимальным образом, то η зависит только от y (при данных T_1 и T_2). Из условия максимума $\partial\eta/\partial y = 0$ находим

$1 - y^2/(z_0 T_1) + 1/(z_0 T_1) - (T_1 - T_2)/(2T_1) = 0$, откуда следует, что в точке максимума η

$$y^* = \sqrt{1 + (z_0/2)(T_1 + T_2)}.$$

Таким образом, при данных $z = z_0$, T_1 и T_2 максимальное значение КПД

$$\eta_{макс} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cdot \frac{1}{1 + 2(1 + y^*)/(zT_1)}. \qquad (5.41)$$

Из уравнения (5.41) видно, что КПД термоэлемента ни при каких условиях не может стать больше термического КПД цикла Карно в интервале температур $T_1 - T_2$. Этот результат очевиден, так как термоэлемент эквивалентен тепловому двигателю, в котором подводимая от горячего источника теплота преобразуется в энергию электрического тока. Но для теплового двигателя КПД цикла Карно является верхним пределом, превысить который невозможно. Поэтому КПД 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, L' меняются на обратные.

КПД термогенераторов сравнительно низок 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 возможно, и до 15% при температурах T_1 порядка 700—800° С. Если учесть, что наиболее совершенные тепловые электростанции достигают уже КПД 40—45%, то станет ясным, что термоэлементы из твердых полупроводников не могут быть использованы в «большой энергетике». Зато по мере упрощения технологии, уменьшения размеров термобатарей и их удешевления будет расти применение термоэлектрических генераторов в «малой энергетике» (где КПД отступает на задний план по сравнению с простотой конструкции, массой и габаритом) 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.

§ 5.13. ТЕРМОЭМИССИОННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ

Принцип действия. В термоэмиссионных преобразователях превращение тепловой энергии в электрическую основывается на явлении *термоэлектронной эмиссии*. Термоэлектронная эмиссия заключается в испускании нагретой поверхностью металла электронов в количестве, определяемом уравнением Ричардсона:

$$I_e = AT^2 \exp\{-e\varphi/(kT)\}, \tag{5.42}$$

где I_e — плотность потока электронов (т. е. количество электронов, испускаемых единицей площади в единицу времени; произведение I_e на заряд электрона e представляет собой электрический ток); A — постоянная, одинаковая для всех веществ; e — заряд электрона; $e\varphi$ — работа выхода электрона из металла.

Схема устройства термоэмиссионного преобразователя ясна из рис. 5.44. Катод, находящийся при более высокой температуре, 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. 5.45 показано распределение электрического потенциала в пространстве между катодом и анодом у работающего термоэмиссионного преобразователя ($E_\Phi^к$ — уровень Ферми металла катода, а $E_\Phi^а$ — уровень Ферми металла анода). На поверхности катода потенциал скачком увеличивается на $\varphi_к$. 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 $\varphi_а$. Полезная внешняя

работа производится за счет химических потенциалов электронного газа в катоде и аноде и равняется разности энергий Ферми $E_{\Phi}^{(к)} - E_{\Phi}^{а}$. Если обозначить разность энергий Ферми катода и анода U^0, то на основании закона Ома

$$U^0 = U + iR - \varepsilon_т \ (T_1 - T_2), \tag{5.43}$$

где U — падение напряжения на внешней полезной нагрузке; i — сила тока; R — сопротивление внешней цепи; $\varepsilon_т$—термо-ЭДС, возникающая из-за неоднородности материалов электрической цепи и имеющейся разности температур.

Плотность потока электронов I_e, испускаемых поверхностью металла: $I_e = \int_0^{\infty} (w_e/4)\, dn_e$, где w_e — скорость теплового движения электронов над металлом; n_e — число электронов в единице объема в пространстве над металлом.

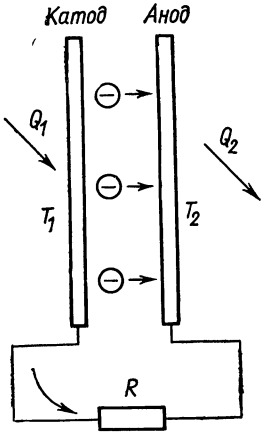


Рис. 5.44. Схематическое устройство термоэмиссионного преобразователя

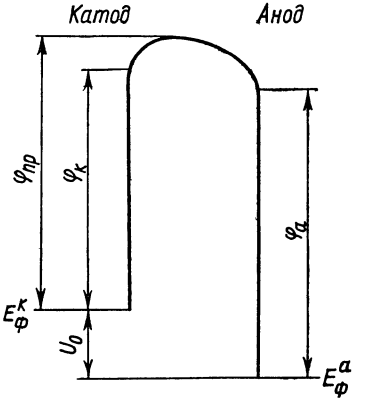


Рис. 5.45. Распределение электрического потенциала внутри термоэмиссионного преобразователя

Концентрация электронов над поверхностью металла (т. е. в межэлектродном пространстве) сравнительно невелика; поэтому распределение их по энергиям подчиняется, в отличие от того, что было внутри металла, классической статистике. В частности, число электронов, имеющих кинетическую энергию от E до $E + \Delta E$, определяется распределением Максвелла

$$dn_e = 2\ \pi n_e/(\pi kT)^{3/2}\ \exp\{-E/(kT)\}E^{1/2}dE,$$

где $E = m_e w_e^2/2$.

Средняя кинетическая энергия одного электрона в межэлектродном пространстве

$$\overline{E} = \int_0^{\infty} \left(\frac{w_e E}{4}\right) dn_e \Big/ \int_0^{\infty} \left(\frac{w_e}{4}\right) dn_e.$$

Подставив сюда значения E и dn_e и проинтегрировав, получим $\overline{E} = 2kT$.

Чтобы найти силу тока во внешней цепи, учтем, что из всех электронов, испущенных катодом, только те достигнут анода, кинетическая энергия которых больше или равна $\varphi_{пр} - \varphi_к$; электроны меньшей энергии не смогут преодолеть сил отталкивания, исходящих от пространственного заряда.

Число таких электронов найдем, умножив число всех испущенных катодом электронов, определяемое формулой (5.42), на $\exp\{-e(\varphi_{пр}-\varphi_к)/(kT)\}$; в результате получим

$$I_{e,к} = A\,T_1^2\,\exp\{-e\,\varphi_{пр}/(kT_1)\}.$$

Анод также испускает электроны, часть которых достигает катода, их число

$$I_{e,а} = AT_2^2\,\exp\{-e(\varphi_{пр}-U^0)/(kT_2)\}.$$

Полный ток от катода к аноду ($I_{e,к}-I_{e,а}$), т. е.

$$i = Ae\,T_1^2\,\exp\{-e\,\varphi_{пр}/(kT_1)\} - T_2^2\,\exp\{-l\,(\varphi_{пр}-U^0)/(kT_2)\}. \quad (5.44)$$

Подсчитаем теперь поток теплоты $q_к$ 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 $2\,kT$. Поэтому слагаемая энергия, связанная с эмиссией электронов, равна

$$q_{к,эм} = I_{e,к}\,(e\varphi_{пр}+2\,kT_1) - I_{e,а}\,(e\varphi_{пр}+2\,kT_2).$$

Так как $I_{e,к}-I_{e,а} = i/e$, то

$$q_{к,эм} = i\,\varphi_{пр} + 2\,k\,(I_{e,к}\,T_1 - I_{e,а}T_2).$$

Суммарная теплота, теряемая катодом вследствие излучения,

$$q_{к,л} = \sigma_{из}\,(T_1^4 - T_2^4),$$

где $\sigma_{из}$ — излучательная способность обоих электродов. Следовательно,

$$q_к = i\varphi_{пр} + 2\,k\,(I_{e,к}\,T_1 - I_{e,а}\,T_2) + \sigma_{из}\,(T_1^4 - T_2^4) + \varepsilon_т\,T_1 + \alpha(T_1 - T_2).$$

Электрическая мощность, выделяемая во внешней цепи, т. е. iU, составляет

$$W = i\,[U^0 + \varepsilon_т\,(T_1 - T_2) - ir].$$

Зная W и $q_к$, легко вычислить КПД термоэмиссионного преобразователя, равный $\eta = W/q_к$.

Согласно уравнению (5.44) сила тока i резко падает с увеличением потенциала $\varphi_{пр}$ пространственного заряда. При данном значении пространственного заряда $\varphi_{пр}$ тем меньше, чем меньше расстояние между электродами; поэтому для того, чтобы получить практически приемлемое значение силы тока, электроды должны быть сближены до очень малых расстояний.

Более целесообразна 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 его поверхности происходит ионизация атомов цезия, которые и компенсируют электронный заряд. Вторая состоит в том, что ионы образуются во вспомогательном приборе и затем вводятся в межэлектродное пространство.

Термоэмиссионный преобразователь превращает теплоту в энергию электрического тока. Поэтому термический КПД термоэмиссионного преобразователя меньше (и притом существенно) КПД цикла Карно; даже при температурах катода порядка 1100—1200° С КПД составляет 4—7%.

Простота конструкции термоэмиссионных преобразователей, их компактность, большая удельная мощность делают перспективным создание энергетических установок (особенно ядерных), где верхнее высокотемпературное звено — термоэмиссионный преобразователь, а нижнее — обычная паросиловая установка. В таких установках КПД может достигать 50%.

Превращение энергии в МГД-генераторе. При течении электропроводящей жидкости или ионизированного газа по каналу, находящемуся в поперечном магнитном оле, возникает индуцированный электрический ток, который может быть выведен помощью вмонтированных в канал электродов. Таким образом, поток электропроодящей жидкости или газа при наличии магнитного поля может служить генераором электрической энергии (рис. 5.46).

В МГД-генераторах теплота преобразуется в энергию электрического тока, инуя промежуточную стадию превращения теплоты в механическую работу. Поэому МГД-генераторы следует рассматривать ак устройства для безмашинного преобраования теплоты в электрическую энергию.

Электропроводность газа зависит от стеени его ионизации. Степень ионизации га-а, т. е. отношение числа имеющихся в газе аряженных частиц одного знака (например, ионов) к сумме нейтральных и заряженных астиц одного знака, тем больше, чем выше емпература и чем меньше потенциал иони-

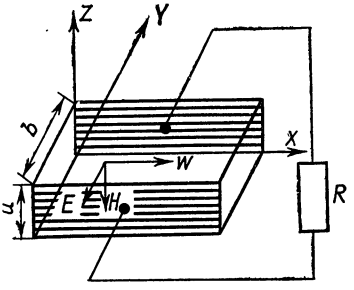


Рис. 5.46. Схема канала МГД-генератора

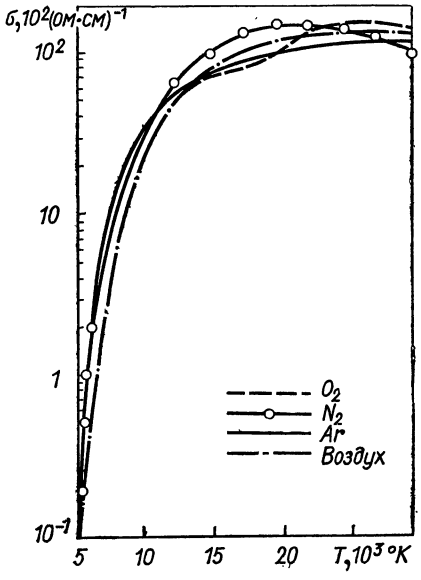


Рис. 5.47. Зависимость степени ионизации газов от температуры

ации атома газа. С увеличением степени ионизации возрастает электропроводость газа (рис. 5.47).

Степень ионизации можно заметно увеличить посредством добавления небольшого количества пара вещества с малым потенциалом ионизации, например цезия.

Благодаря добавке пара цезия газы будут обладать заметной электропроводностью уже при температурах около 2000° С.

Предположим, что электропроводящий газ течет по каналу прямоугольного ечения $a \times b$ и с осью, параллельной оси ox (см. рис. 5.46). Движение газа предполагается турбулентным, причем поперечное сечение канала изменяется по длине остаточно медленно. В этих условиях можно считать, что каждый из параметров екущего газа имеет во всех точках поперечного сечения канала одно и то же знаение, равное среднему, т. е. течение газа является квазиодномерным.

Пусть к стенкам канала приложено внешнее поперечное магнитное поле, которое направлено по оси oz и имеет напряженность $H(x)$, и поперечное, параллельное си oy, электрическое поле с напряженностью $E(x)$.

В потоке газа возникает электрический ток вдоль оси oy, вектор плотности которого $\bar{j}$ равен $\sigma\,(E + (1/c)\,[\mathbf{wH}])$, т. е.

$$j = \sigma\ (E - wH/c),$$

де c — скорость света; σ — электропроводность.

С единицы массы текущего газа на участке канала длиной dx может быть снята полезная электрическая мощность, равная произведению силы тока $jadx$ на разность потенциалов между электродами (которыми служат боковые стенки канала) Eb, деленному на массу протекающего за единицу времени газа (w/v) ab (v — удельный объем газа), т. е. $\sigma\,(E - wH/c)\,(Ev/w)\,dx$.

Допустим для простоты, что сопротивление трения и теплообмен с внешней средой отсутствуют (т. е. коэффициент сопротивления $\xi = 0$ и $q = 0$), а сечение канала постоянно ($\Omega = \text{const}$). Тогда уравнение течения газа в канале будет иметь вид

$$(w^2 - \gamma RT)\left(\frac{dw}{dx}\right) = -\frac{\gamma\sigma v H^2}{c^2}\left(w - \frac{cE}{H}\right)\left(w - \frac{\gamma - 1}{\gamma}\frac{cE}{H}\right), \qquad (5.45)$$

где $\gamma = c_p/c_v$.

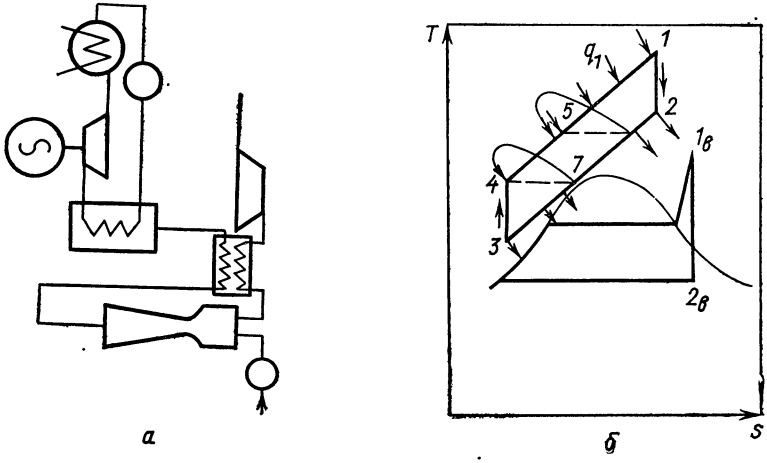


Рис. 5.48. Схема и цикл паросиловой установки с МГД-генератором

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, называют *электрическим КПД* генератора $\eta_{ген}$:

$$\eta_{ген} = cE/(wH). \qquad (5.46$$

При $\eta_{ген} < 1$ каждая из скобок правой части уравнения (5.45) положительна и, следовательно, правая часть уравнения имеет отрицательный знак. Но если правая часть уравнения отрицательна, то при сверхзвуковой скорости течения $w > \sqrt{\gamma RT}$ движение происходит с замедлением, т. е. сопровождается уменьшением кинетической энергии газа и переходом энергии 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 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 должны быть не менее 2000° С, что сравнительно просто достигается при сжигании топлива. При более низких температурах электропроводность газа слишком низка для осуществления процесса.

В жидкометаллических МГД-генераторах рабочие температуры сравнительно низкие, однако при этом возникают другие трудности, главной из которых является разгон жидкости до больших скоростей.

На рис. 5.48 изображены схема (*а*) и теоретический цикл (*б*) паросиловой 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. Кинетическая энергия потока газа в рабочем канале МГД-генератора в результате взаимодействия с магнитным полем преобразуется в электрическую энергию.

Полезная внешняя работа, производимая МГД-генератором, равна

$$l = g_{\text{п.с}}\,(i_1^{\text{п. с}} - i_2^{\text{п. с}}),$$

где $g_{\text{п.с}}$ — количество газообразных продуктов сгорания, приходящихся на 1 *кг* рабочего тела паросиловой установки.

Термический КПД энергетической установки с МГД-генератором и генерацией тепла

$$\eta_t = \frac{i_{1в} - i_{2в} + g_{\text{п. с}}\,(i_1^{\text{п. с}} - i_2^{\text{п. с}}) - l_{\text{н. к}}}{g_{\text{п. с}}\,(i_1^{\text{п. с}} - i_5^{\text{п. с}})} \qquad (5.47)$$

может достигать значений, примерно в 1,5 раза превышающих термический КПД обычных паросиловых установок ($l_{\text{н. к}}$ — суммарная работа, затрачиваемая на привод компрессоров и насосов).

В схемах МГД-генераторов предусматриваются также электрофильтры для улавливания и регенерации ионизирующих присадок и установки для химической регенерации азотной и серной кислот.

Список литературы

1. **Зоммерфельд А.** Термодинамика и статистическая физика. Пер. с нем. М., Изд-во иностр. лит., 1955, стр. 57.
2. **Гленсдорф А., Пригожин И.** Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. Пер. с англ. М., «Мир», 1973.
3. **Киржниц К. А.** Экстремальные состояния вещества (сверхвысокие давления и температуры). — «Успехи физ. наук», 1971, т. 104, № 3, с. 489.
4. **Осипов К. А.** Некоторые активируемые процессы в твердых металлах и сплавах. М., Изд-во АН СССР, 1962.
5. **Хейуорд А.** Отрицательные давления в жидкостях: как их заставить служить человеку. — «Успехи физ. наук», 1972, т. 108, № 2, с. 303.
6. **Стишов С. М.** Термодинамика плавления простых веществ. — «Успехи физ. наук», 1974, т. 114, № 1, с. 3.
7. **Убеллоде А.** Плавление и кристаллическая структура. Пер. с англ. Под ред. А. И. Китайгородского. М., «Мир», 1969.
8. **Новиков И. И.** Теория Ван-дер-Ваальса и критические явления. — В сб.: Уравнения состояния реальных газов. М., «Наука», 1975, с. 5.
9. **Новиков И. И.** Свойства вещества в критической точке. — «Измерит. техника», 1967, № 8.
10. **Вукалович М. П., Новиков И. И.** Техническая термодинамика. М.—Л., Госэнергоиздат, 1952.
11. **Стенли Г.** Фазовые переходы и критические явления. Пер. с англ. М., «Мир», 1973.
12. **Анисимов М. А.** Исследования критических явлений в жидкостях. — «Успехи физ. наук», 1974, т. 114, № 2, с. 249.
13. **Вукалович М. П., Новиков И. И.** Уравнение состояния реальных газов. М.—Л., Госэнергоиздат, 1948.
14. **Уленбек Г.** Фундаментальные проблемы статистической механики.—«Успехи физ. наук», 1971, т. 103, № 2, с. 275.
15. **Новиков И. И.** О значении теплоемкости в критической точке. — «Измерит. техника», 1966, № 12.
16. **Ландау Л., Лифшиц Е.** Статистическая физика. М.—Л., Гостехиздат, 1951.
17. **Лидоренко Н. С., Новиков И. И.** Термодинамические аспекты проблемы непосредственного преобразования химической энергии в электрическую. — «Изв. АН СССР. Энергетика и транспорт», 1969, № 6.
18. **Леонтович М. А.** О предельном коэффициенте полезного действия при прямом использовании излучения. — «Успехи физ. наук», 1974, т. 114, № 3, с. 555.

Часть вторая

ТЕПЛОПЕРЕДАЧА

Глава 1. МЕТОДЫ АНАЛИЗА РАЗМЕРНОСТЕЙ И ПОДОБИЯ

§ 1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ АНАЛИЗА РАЗМЕРНОСТЕЙ

Под анализом размерностей понимают использование размерностей физических величин для вывода формул и уравнений. Основными понятиями, используемыми в анализе размерностей, являются формула размерности физической величины и однородность по размерностям. При этом под физической величиной в «классическом» анализе размерностей понимается любая величина, которая может быть измерена и представлена в виде числа или системы чисел.

Следует различать *абсолютные* и *относительные* физические величины. Абсолютная физическая величина — физическая величина в собственном смысле слова независимо от того, чем и как она будет измерена. Что касается относительной физической величины, то она представляет собой результат измерения абсолютной физической величины с помощью заданной конкретной единицы и процедуры измерения, т. е. численное значение абсолютной физической величины. Естественно, в практической деятельности приходится иметь дело с относительными физическими величинами, для которых вводятся понятия *первичной* и *вторичной* величин. Первая из них непосредственно сопрягается с числами путем прямого измерения с помощью произвольно выбираемой единицы той же физической природы, что и первичная физическая величина, а численное ее значение принимается равным единице. Вторичная физическая величина выражается через первичные физические величины с помощью физических представлений, законов или тождеств.

Совокупность единиц, с помощью которых можно измерить любую из физических величин, характеризующих данную область явлений природы, составляет систему единиц. В этой системе различают *основные* единицы, которые служат для измерения первичных величин, и *производные* — для измерения вторичных величин. Основные единицы измерений имеют физическую модель — эталон, выбранный из соображений удобства его изготовления, воспроизводства, хранения и сравнения. Так, в Международной системе единиц СИ в качестве основных принято семь единиц (единица длины — *метр*, массы — *килограмм*, времени — *секунда*, температуры — *Кельвин*, силы света — *кандела*, количества вещества — *моль*, сила тока — *ампер*) и две дополнительные (радиан и стерадиан).

Производные единицы измерения выражаются в заданной системе единиц через основные с помощью определительного уравнения, соответствующего выражению вторичных величин через первичные. При этом показатель степени при первичной единице измерения в определительном уравнении называется *разномерностью вторичной величины* по отношению к первичной.

При исследовании физических процессов может оказаться так, что разные величины имеют одинаковые единицы измерения. Это *однородные величины*, если их природа одинакова, и *одноименные*, имеющие различный физический смысл (например, работа и момент силы, теплоемкость и энтропия). Безразмерное отношение двух однородных или одноименных величин принято называть *симплексом* (что в переводе с латинского означает «простой») в отличие от *комплекса* (что в переводе с ла-

гинского означает «сложный») — безразмерное отношение нескольких размерных величин.

Всякое уравнение, описывающее физический процесс, обычно представляет собой алгебраическую сумму двух или более членов. При этом уравнение составляется так, чтобы соблюдался принцип однородности по размерности — размерность каждого члена должна быть одной и той же. Уравнение должно быть полным, т. е. приводиться к безразмерному виду.

§ 1.2. ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕМЫ КЛАССИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РАЗМЕРНОСТЕЙ [1]

Рассмотрим три основные теоремы анализа размерностей, доказательство которых может быть выполнено на основе понятий, представленных в предыдущем параграфе.

1. *Теорема Фурье.* Производная единица измерения [13] пропорциональна произведению основных единиц $[A_i]$ $(1 \leqslant i \leqslant k)$ в некоторых степенях m_i, т. е. $[B] = C \prod_{i=1}^{k} [A_i]^{m_i}$, где C — коэффициент пропорциональности; m_i — размерность производной единицы $[B]$ относительно основной $[A_i]$; k — количество основных единиц в данной системе единиц измерения. Эта основная теорема анализа размерностей впервые доказана еще Фурье в 1822 г. [1].

2. *π-Теорема.* Если полное физическое уравнение $f\{(C_{1;1}, \ldots, C_{1;n}); (C_{k,1}, \ldots, C_{k,nk}), (d_{k+1,1}, \ldots, d_{k+1,nk+1}), \ldots, (d_{l;1}, \ldots, d_{l;nl})\} = 0$ содержит $n = \sum_{l=1}^{n} n_i \geqslant 2$ самостоятельно входящих размерных величин, l групп однородных по размерности вторичных величин $d_{i,j}$ $(k < l < n)$ и k — минимальное количество однородных первичных величин C_{ij} $(1 \leqslant k < l)$, то после преобразований к безразмерному виду уравнение

$$F(S_1, \ldots, S_{n-l}, \pi_1, \ldots, \pi_{l-k}) = 0$$

будет содержать $n - l$ симплексов S и $l - k$ комплексов π, составленных из степенных композиций исходных размерных величин $C_{i;j}$ и $d_{i;j}$. При этом общее количество безразмерных величин равно $(n - l) + (l - k) = n - k$.

3. *Теорема о количестве безразмерных уравнений.* Общее количество формально эквивалентных безразмерных уравнений N, которое можно получить из системы n размерных величин, равно разности числа сочетаний из n по k без количества симплексов $n - l$, если k — количество первичных величин, l — количество однородных по размерности вторичных величин, т. е.

$$N = C_n^k - (n - l) = \frac{n!}{k!\,(n-k)!} - (n - l).$$

В настоящее время доказательство этой теоремы в общем виде отсутствует, но существует для некоторых частных, конкретных случаев.

Большой практической ценностью обладает π-теорема, так как она дает возможность определить число безразмерных величин, которые характеризуют рассматриваемое явление. Рассмотрим три физических процесса, применение к которым π-теоремы представляет известный интерес.

1. Пусть при изучении нового процесса, для которого необходимо еще установить систему определяющих параметров, предполагаемая система таких величин приводит к условию $n - k = 0$. Это означает, что данную систему невозможно привести к безразмерному виду. Следовательно, эта система несостоятельна по крайней мере с точки зрения анализа размерностей, или соотношение между параметрами является определительным уравнением.

В качестве примера рассмотрим разреженный газ, размерами молекул которого можно пренебречь по сравнению со средним свободным пробегом молекул. Кроме того, пренебрегаем взаимодействием между молекулами и действием на них внешних полей. В этом случае состояние газа, вероятно, будет определяться только термодинамическими параметрами, т. е. давлением p, объемом V и температурой T:

$$f(p, V, T) = 0. \tag{1.1}$$

Однако это уравнение не приводится к безразмерному виду: число параметров $n = 3$, для их измерения необходимы четыре основные единицы измерения ($k = 4$): длина, время, масса и температура (или $k = 3$, если температуру измерять мерой изменения кинетической энергии молекул, т. е. $n - k = 3 - 4 < 0$, или $n - k = 3 - 3 = 0$). Зависимость (1.1) к безразмерному виду не приводится. Очевидно, она не является полной.

2. Пусть некоторая система определяющих параметров обладает таким свойством, что $n - k = 1$. В этом случае систему оказывается возможным преобразовать к безразмерному виду, в котором она будет содержать только или один комплекс π или один симплекс S:

$$f_1(\pi) = 0 \text{ или } f_2(S) = 0.$$

Здесь π и S являются корнями уравнений, и, следовательно, $\pi = C_1$ или $S = C_2$.

Вернемся вновь к рассмотрению идеального газа, но дополним список параметров относительной молекулярной массы μ, а в качестве основных единиц выберем длину, время и массу. Так как температура газа определяется кинетической энергией молекул, то для ее измерения не будем вводить новую основную единицу, т. е.

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

Теперь число параметров, определяющих состояние идеального газа, $n = 4$, а количество основных единиц измерения $k = 3$, следовательно, $n - k = 4 - 3 = 1$. Определим эту безразмерную величину. Уменьшим единицы измерения первичных величин: длины — в L раз, массы — в M раз, времени — в T раз. Тогда численное значение p в новых единицах увеличивается в $M\,T^{-2}L^{-1}$ раз, V — в $M^{-1}L^3$, θ — в ML^2T^{-2}, μ — в M раз.

Хотя величины, входящие в уравнение (1.2), изменили свои значения, но вид функции f сохраняется, так как уравнение состояния идеального газа не должно зависеть от размера единиц. Поэтому

$$f(pMT^{-2}L^{-1},\ VL^3M^{-1},\ \theta ML^2T^{-2},\ \mu M) = 0. \tag{1.3}$$

Так как $n - k = 1$, то из четырех величин три можно выбрать произвольно, приравнять их, например, к единице, т. е.

$$\left.\begin{aligned} pMT^{-2}L^{-1} &= 1;\\ VL^3M^{-1} &= 1;\\ \mu M &= 1. \end{aligned}\right\} \tag{1.4}$$

Из системы уравнений (1.4) определим числа M, T, L: $L = V^{-1/3}\mu^{-1/3}$; $M = \mu^{-1}$; $1/T^2 = \mu^{2/3}/(pV^{1/3})$. Подставим полученные значения чисел в уравнение (1.3): $f\left(1, 1, \theta\,\frac{1}{\mu}\,\frac{1}{Vp}\right) = 0$, или $pV/\theta = \mu C_1$; так как для заданного газа $\mu = \text{const}$, то $pV = C_2\theta$.

Значение константы C_2 устанавливается опытным путем.

3. Рассмотрим систему определяющих параметров физического процесса, для которой $n - k = 2$. Система после преобразования к безразмерному виду будет содержать только две безразмерные величины. Этот процесс позволяет результаты измерений или расчетов представить в виде безразмерного графика на плоскости для последующего получения интерполяционного уравнения.

В соответствии с π-теоремой число комплексов π_i и симплексов S_i, характеризующих определенную задачу, может быть сокращено, если увеличить количество единиц измерения. Обычно три размера трехмерного тела по трем взаимно перпендикулярным направлениям имеют одну и ту же единицу измерения. Хантли предлагает брать для каждого направления свою единицу длины. При этом количество основных величин возрастает на два, а число определяющих параметров, естественно, остается прежним. Поэтому количество безразмерных величин сокращается в соответствии с π-теоремой.

К подобной ситуации приводит рассмотрение массы как меры инерции и меры количества движения. Хотя в общей теории относительности доказывается идентичность гравитационной и инерционной масс, тем не менее в физическом процессе масса может проявляться как мера вещества или как мера инерции.

Рассмотрим применение метода Хантли на конкретном примере. Определим массовый расход ламинарного стабилизированного потока вязкой жидкости m в трубе. Система определяющих параметров имеет вид

$$f(m,\ \Delta p,\ \rho,\ \mu,\ d) = 0, \tag{1.5}$$

где Δp — перепад давления. Всего величин пять, из них основные три: длина, время, масса. В соответствии с π-теоремой зависимость (1.5) в безразмерном виде может быть представлена двумя членами. Определим их. Уменьшим единицы измерения первичных величин: длины в L раз, массы в M раз, времени в T раз. Тогда численные значения m увеличатся в M раз, Δp — в $MT^{-2}L^{-1}$, ρ — в ML^{-3}, μ — в $ML^{-1}T^{-1}$, d — в L раз. Следовательно, уравнение (1.5) приводится к виду

$$f(mMT^{-1},\ \Delta pMT^{-2}L^{-1},\ \rho ML^{-3},\ \mu ML^{-1}T^{-1},\ dL). \tag{1.6}$$

Так как $n - k = 2$, то из пяти величин три можно выбирать произвольно. Приравняем их единице, т. е.

$$\left.\begin{aligned} dL &= 1;\\ \rho ML^{-3} &= 1;\\ \Delta pMT^{-2}L^{-1} &= 1. \end{aligned}\right\} \tag{1.7}$$

Решая систему уравнений (1.7) относительно L, M, T, имеем

$$L = d^{-1};\quad M = \rho^{-1}d^{-3};\quad T^2 = \Delta p\rho^{-1}d^{-2}.$$

Подставим полученные значения величин в уравнение (1.6):

$$f\left(\rho d\sqrt{\frac{\Delta p}{\rho}};\ \frac{\Delta p}{\rho d^3}\frac{\rho^2 d^4}{\mu^2}d^2;\ 1;\ 1;\ 1\right) = 0$$

или

$$\frac{m}{\rho d\sqrt{\dfrac{\Delta p}{\rho}}} = \varphi\left(\frac{\mu}{\rho d^2\sqrt{\dfrac{\Delta p}{\rho}}}\right). \tag{1.8}$$

В соответствии с методом Хантли примем во внимание двойственный характер массы как количества вещества и как меры инерции. Уменьшим единицу измерения длины в L раз, времени в T, массы в $M_{\text{вещ}}$ и $M_{\text{ин}}$ раз. Тогда численные значения параметров в новых, более мелких единицах увеличатся: m — в $M_{\text{вещ}}T^{-1}$ раз; Δp — в $M_{\text{ин}}L^{-1}T^{-2}$, ρ — в $M_{\text{вещ}}L^{-3}$, d — в L раз. Подставим новые численные значения в зависимость (1.7):

$$f(mM_{\text{вещ}}T^{-1},\ \Delta pM_{\text{ин}}T^{-2}L^{-1},\ \rho M_{\text{вещ}}L^{-3},\ \mu M_{\text{ин}}T^{-1}L^{-1},\ dL). \tag{1.9}$$

Независимых единиц измерения четыре, всего величин пять. Следовательно, в соответствии с π-теоремой процесс характеризуется значением одного безразмерного

параметра. Чтобы его получить, необходимо приравнять, например, единице тр члена в зависимости (1.9):

$$\left.\begin{array}{c} dL=1; \\ \Delta p M_{\text{ин}} T^{-2} L^{-1}=1; \\ \rho M_{\text{вещ}} L^{-3}=1; \\ \mu M_{\text{ин}} T^{-1} L^{-1}=1. \end{array}\right\} \qquad (1.10$$

Из решения уравнений (1.10) следует:

$$L = d^{-1};\ M_{\text{вещ}} = d^{-3}\rho^{-1};\ T = \Delta p \mu^{-1};\ M_{\text{ин}} = \Delta p d^{-1}\mu^{-2},\ \text{Тогда}$$

$$f\,(md^{-3}\rho^{-1}\mu\Delta p^{-1};\ 1;\ 1;\ 1) = 0$$

или

$$m\mu/(\rho d^3 \Delta p) = \text{const}, \qquad (1.11$$

т. е. получено решение задачи с точностью до постоянной, которую следует опреде лять из других, не связанных с анализом размерностей соображений.

Рассмотренный пример наглядно показывает преимущество метода.

§ 1.4. ПОДОБИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Метод подобия физических процессов применяется для моделирования, т. е. для изучения на моделях таких процессов, которые трудно рассчитать или изучить в натурных условиях: для распространения результатов исследования одного про цесса на множество ему подобных, для изучения и использования автомодельны процессов.

Основой метода является исходное определение понятия о физическом подо бии. *Группой подобных процессов* называют такую их совокупность, для любой пары которой *А* и *Б* выполняются следующие три требования:

оба процесса качественно одинаковы;

сходственные величины обоих процессов связаны друг с другом преобразова нием подобия;

безразмерные математические описания обоих процессов также связаны пре образованием подобия*.

Качественно одинаковые процессы математически описываются одинаково. Эти описания совпадают во всем, кроме, вообще говоря, содержащихся в них размерных величин. При этом предполагается, что оба математических описания составлены при помощи одинаковой системы единиц и одинаковой системы отсчета. Если математические описания качественно одинаковых процессов не составлены, то, очевидно, они будут иметь одинаковыми списки параметров, определяющих процесс.

Преобразованием подобия называют линейное однородное соотношение, которое связывает сходственные величины:

$$\varphi_{\text{А}} = C_{\varphi}\varphi_{\text{Б}}. \qquad (1.12)$$

Величины $\varphi_{\text{А}}$ и $\varphi_{\text{Б}}$ называют сходственными, если они имеют одинаковую единицу измерения, одинаковый физический смысл и характеризуют процессы А и Б в сходственных точках пространства и в сходственные моменты времени.

В одинаковой системе отсчета сходственные точки пространства имеют пропорциональные друг другу координаты:

$$\left.\begin{array}{c} x_{\text{А}}=C_l x_{\text{Б}}; \\ y_{\text{А}}=C_l y_{\text{Б}}; \\ z_{\text{А}}=C_i z_{\text{Б}}; \\ l_{\text{А}}=C_l l_{\text{Б}}. \end{array}\right\} \qquad (1.13)$$

* Третье требование есть следствие первых двух. Здесь оно принято исключительно для упрощения доказательства прямой и обратной теорем.

Сходственные моменты времени имеют одинаковое начало отсчета и пропорциональны друг другу:

$$\tau_A = C_\tau \tau_B. \tag{1.14}$$

Коэффициенты пропорциональности C_l, C_τ и C_φ в преобразовании подобия называют *константами подобия.*

Константы подобия в теории, которую принято называть классической, безразмерны, положительны, конечны и, вообще говоря, действительны, не равны единице. Они не зависят ни от координат, ни от времени, ни от направления, одинаковы для всех однородных величин и различны для величин неоднородных. Значения констант подобия указывают, во сколько раз необходимо изменить параметры и аргументы одного процесса, чтобы получить параметры и аргументы другого процесса, подобного первому.

Известно обобщение понятия о подобии физических процессов. Так, для анализа условий подобия процессов теплопроводности в анизотропных телах введены константы подобия, которые зависят от направления. Далее, использование физических аналогий [3] основано на таком обобщении понятия о подобии, когда сравниваемые процессы имеют различную физическую природу, но подчиняются формально одинаковым математическим описаниям. Основу метода подобия составляют прямая и обратная теоремы метода подобия.

Прямая теорема метода подобия указывает свойства, которыми обладают заведомо подобные процессы, т. е. указывает на необходимые условия подобия*.

Если физические процессы подобны друг другу, то их одноименные безразмерные комплексы π и симплексы S имеют попарно-одинаковые значения:

$$\left.\begin{aligned} \pi_1 &= \text{idem}; \\ \pi_{l-k} &= \text{idem}; \\ S_1 &= \text{idem}; \\ S_{n-l} &= \text{idem}, \end{aligned}\right\} \tag{1.15}$$

а сами процессы описываются одним и тем же уравнением подобия.

Таким образом, безразмерные величины — комплексы π и симплексы S — получают смысл инвариантов или чисел подобия, а безразмерное уравнение, к которому приводит π-теорема, получает смысл уравнения подобия и описывает все процессы, принадлежащие к данной группе подобных процессов. Следовательно, решение задачи может быть представлено в виде связи между инвариантами или числами подобия.

*Обратная теорема метода подобия***. Чтобы физические процессы были подобны друг другу, достаточно, чтобы они были качественно одинаковы, а их одноименные критерии подобия имели попарно-одинаковые значения.

Критериями называют такие числа подобия (симплексы и комплексы), которые состоят из аргументов и (или) параметров, заданных наперед условиями однозначности. Если число подобия содержит искомую величину, то для него специального названия не установлено. Числа подобия обычно принято называть фамилиями ученых, внесших существенный вклад в исследования физических процессов (например, числа Прандтля, Нуссельта и т. д.).

§ 1.5. ПРИБЛИЖЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ (АВТОМОДЕЛЬНОСТЬ)

При моделировании в реальных условиях в очень редких случаях удается выполнить все условия точного подобия, которые получаются из анализа соответствующих уравнений. В подавляющем большинстве случаев эти условия столь ограничивают выбор модели, что ни о каком точном моделировании говорить не прихо-

* Общее доказательство этой теоремы впервые было выполнено в 1916 г. Т. А. Афанасьевой-Эренфест.

** Впервые сформулирована в 1929 г. М. В. Кирпичевым и А. А. Гухманом и носит их имя [4].

дится, поэтому появляется необходимость в использовании приближенного моделирования. Однако при этом возникают неизбежные затруднения, так как, к сожалению, общих рецептов в этой области технических знаний не существует. Можно указать лишь на отдельные приемы, которые здесь используются. Первая, самая обширная и хорошо обоснованная группа приемов, заключается в использовании *автомодельности* [5].

Понятие об автомодельности, или самоподобии, физических процессов связано с асимптотическим выражением этих процессов, когда, например, начальные условия перестают оказывать заметное влияние на процесс, который начинает управляться только граничными условиями. При этом во многих случаях поля функций, характеризующих процесс, становятся подобными самим себе, т. е. автомодельными. Использование этого представления позволяет сравнительно просто находить автомодельные решения ряда задач математической физики. При практическом использовании результатов таких решений всегда следует рассматривать вопрос о том, наступила ли автомодельность в той области изменения аргументов, которая представляет интерес для исследователя.

Физический процесс называют автомодельным по времени τ, или по координатам $\mathbf{l}$, или по параметрам p_i, если распределение величины $\varphi(\tau, \mathbf{l}, p)$, характеризующей изучаемый процесс, остается подобным самому себе при изменении времени, координат или параметра (параметров) или их различных композиций.

Поэтому следует различать автомодельность временну́ю, пространственную, параметрическую, а также их четыре композиции: пространственно-временную, пространственно-параметрическую, параметрически-временную и сложную, когда имеется автомодельность одновременно по координатам, времени и параметрам.

В качестве простейшего примера найдем условие автомодельности во времени какого-либо нестационарного процесса, который характеризуется полем величины $\varphi(\tau, \mathbf{x}, p)$, автомодельным во времени. Последнее означает, что в два момента времени $\tau_2 > \tau_1$ распределение φ подобно самому себе. Если в объеме, занятом процессом, зафиксировать две точки A и $Б$ с радиусами-векторами $\mathbf{x}_A$ и $\mathbf{x}_Б$ соответственно, то в каждой из них для величины φ, характеризующей изучаемый процесс, должно выполняться преобразование подобия:

$$\varphi(\mathbf{x}_A, \tau_1, p_i) = C_\varphi \varphi(\mathbf{x}_A, \tau_2, p_i);$$

$$\varphi(\mathbf{x}_Б, \tau_1, p_i) = C_\varphi \varphi(\mathbf{x}_Б, \tau_2, p_i).$$

Поделив первое соотношение на второе и учитывая независимость константы подобия от координат и времени, получим

$$\frac{\varphi(\mathbf{x}_A, \tau_1, p_i)}{\varphi(\mathbf{x}_Б, \tau_1, p_i)} = \frac{\varphi(\mathbf{x}_A, \tau_2, p_i)}{\varphi(\mathbf{x}_Б, \tau_2, p_i)} = \ldots = \frac{\varphi(\mathbf{x}_A, \tau_i, p_i)}{\varphi(\mathbf{x}_Б, \tau_j, p_i)} \neq f(\tau). \tag{1.16}$$

Следовательно, в автомодельном по времени процессе отношение $\varphi(\mathbf{x}_A, \tau, p_i)/\varphi(\mathbf{x}_Б, \tau, p_i)$ не зависит от времени. Последнее условие является необходимым для автомодельности во времени. Это условие будет выполнено, если функцию $\varphi(\mathbf{x}, \tau)$ можно представить в виде произведения двух функций, одна из которых зависит только от времени:

$$\varphi(\mathbf{x}, \tau, p_i) = F(\mathbf{x}, p_i)\, T(\tau). \tag{1.17}$$

Конкретный вид функции $T(\tau)$ определяется характером дифференциальных уравнений и условиями однозначности, которые управляют изучаемым процессом.

Если рассматривается автомодельность по одной из координат (например, по x_1), то необходимое условие автомодельности имеет вид

$$\varphi(x_1, x_2, x_3, \tau, p_i) = F(x_2, x_3, \tau, p_i)\, L(x_1). \tag{1.18}$$

Условие автомодельности по одному из параметров p_i можно записать так:

$$\varphi(\mathbf{x}, \tau, p_1, p_2 \ldots) = L(\mathbf{x}, \tau, p_2, p_3, \ldots)\, A(p_1). \tag{1.19}$$

Необходимое условие сложной автомодельности имеет вид

$$\varphi(x, \tau, p_1, p_2, \ldots) = f_1(\tau), f_2(x_1) f_3(x_2) f_4(x_3) f_5(p_1) f_6(p_2). \quad (1.20)$$

В заключение заметим, что если для величины φ выполняется второй частный случай π-теоремы и $n - k = 1$, то, наверное, имеется автомодельность по каждой из независимых переменных или по каждому из параметров, так как в этом случае уравнение для φ должно иметь характер произведения параметров и аргументов в некоторых степенях. Однако обратное утверждение, вообще говоря, не имеет места, так как не всякий автомодельный процесс может быть представлен степенной функцией параметров и аргументов.

§ 1.6. СОВРЕМЕННОЕ РАЗВИТИЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование получило весьма широкое применение в различных областях деятельности человека. От изучения процессов с помощью их моделей, основанных на классическом понятии о подобии, в настоящее время перешли к использованию более широких, но пока еще менее строгих представлений о моделях [6].

Под моделированием в настоящее время понимают исследование процесса α с помощью изучения процесса β, который в чем-то обязательно похож на α и в чем-то обязательно отличается от α. Полученные при исследовании процесса β результаты переносят на процесс α по «каналам общности», связывающим α и β. Если эти результаты «проходят» через каналы общности и являются новыми для α, т. е. обнаруживают новые качества или свойства процесса α до моделирования неизвестных, то процесс β называют моделью процесса α.

В качестве простейшего примера канала общности оригинала α и его модели β можно указать на приведенное ранее понятие о подобии. Это понятие получило дальнейшее развитие и обобщение в виде физической аналогии, когда от оригинала α и его модели-аналога β не требуется иметь одинаковую физическую природу. В физической аналогии оба процесса должны быть формально одинаковы, а не качественно одинаковы, как в классическом подобии. Это второй пример каналов общности между моделью и оригиналом.

Наконец, в качестве третьего примера укажем на кибернетические модели, где каналами общности являются одинаковая структура модели и образца и одинаковый способ действия их (структурно-функциональное моделирование).

В настоящее время известно сравнительно большое количество разнообразных типов моделей. В первом, весьма грубом и условном приближении известные типы моделей можно разделить на две большие группы: *вещественные* и *умозрительные* модели.

Вещественное моделирование всегда связано с исследованием вещественной модели вещественного или умозрительного образца. Например, исследование в аэродинамической трубе модели спроектированного, но не изготовленного самолета является примером вещественного моделирования умозрительного объекта. Вещественное моделирование разделяется на *модели, основанные на понятии и подобии*, и на *кибернетические модели*.

Модели, основанные на подобии, разделяются, в свою очередь, на *геометрические*, *физические* и *аналоговые* модели.

Модели-аналоги в настоящее время получили особенно широкое распространение (аналоговые счетные машины) и в виде непосредственно используемых прямых физических аналогий.

Кибернетические модели повторяют структуру объекта и способ его действия. Все остальные особенности объекта-оригинала при кибернетическом моделировании не воспроизводятся. В качестве примера кибернетической модели укажем на протез руки, управляемый импульсными токами, генерируемыми в мозгу человека.

Другим обширным классом моделей являются *модели умозрительные*. Этот класс моделей разделяется на *образные* (*иконические*), *знаковые* и *смешанные*.

К *образным*, или *иконическим*, относятся модели-аналоги различных физических объектов (например, капельная модель атомного ядра) и прочие модельные представления.

К *знаковым*, или *символическим*, моделям относятся определенным образом интерпретированные знаковые системы.

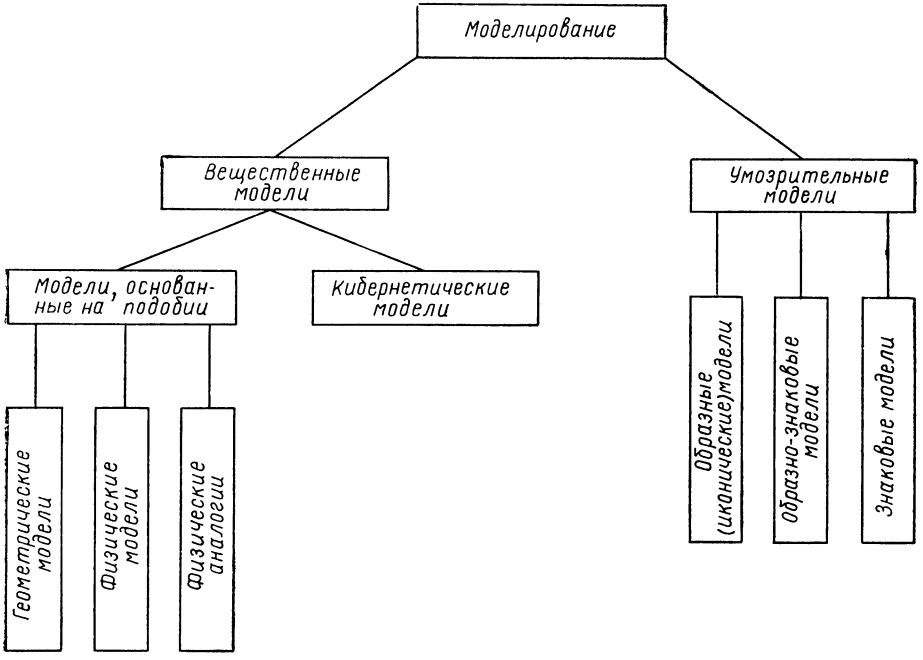


Рис. 1.1. Схема современного развития моделирования

К *смешанным*, или образно-знаковым, моделям относятся схемы, графы, карты топографические, географические и др., структурные формулы химии, чертежи, графики и т. д.

Ориентировочная схема современного развития моделирования представлена на рис. 1.1.

Глава 2. ПОСТАНОВКА ОСНОВНЫХ ЗАДАЧ ТЕОРИИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

§ 2.1. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ФУРЬЕ

Феноменологический метод исследования процессов теплопроводности. Феноменологический метод исследования явлений природы вообще и процессов теплопроводности в частности характеризуется следующими особенностями.

1. Вещество рассматривается как сплошная непрерывная среда (континуум), поэтому микроструктура его и микроскопический механизм процесса выпадают из рассмотрения. Это упрощение значительно облегчает изучение процесса.

2. Для составления математического описания изучаемого явления используют основные законы физики. В частности, для описания процессов теплопроводности используют первое и второе начала термодинамики. Однако при этом получают диф-

ференциальные уравнения, число неизвестных в которых превышает число уравнений. Это происходит потому, что основные законы физики не отражают всех частных особенностей микроскопического механизма процесса, присущих конкретному веществу.

3. Для составления замкнутой системы дифференциальных уравнений привлекают гипотезы о дополнительных связях между искомыми величинами. Такие гипотезы возникают в результате непосредственных наблюдений явления*. Отсюда и произошло название метода. Однако эти дополнительные связи между искомыми величинами содержат коэффициенты пропорциональности, без определения которых система уравнений остается незамкнутой.

4. Значения коэффициентов пропорциональности в дополнительных уравнениях, полученных в результате привлечения гипотез, определяют экспериментальным путем. Эти коэффициенты называют физическими параметрами, если для данного вещества их значения зависят только от давления и температуры**. В этом случае гипотезу называют законом. В теории теплопроводности таким законом является закон Био — Фурье. Таким образом, экспериментальное определение физических параметров вещества компенсирует отказ от рассмотрения микроскопического механизма процесса***.

Полученная замкнутая система дифференциальных уравнений дополняется условиями однозначности и разрешается либо методами математической физики, либо экспериментальным путем методами подобия и аналогий.

Феноменологическим методом можно пользоваться только в тех случаях, когда геометрические размеры объема, занятого процессом, велики по сравнению с характерными размерами микроструктуры (например, по сравнению с путем свободного пробега молекул газа). Это условие и ограничивает область применения результатов, полученных феноменологическим методом.

Основные понятия и ограничения теории теплопроводности. Следуя первой особенности феноменологического метода, введем основные понятия теории теплопроводности без использования характеристик микроструктуры вещества.

Теплопроводностью называют такой процесс переноса теплоты в неравномерно нагретом веществе, который может протекать, если теплота не превращается в другие виды энергии (последние могут превращаться в теплоту) и если более нагретые и менее нагретые части вещества неподвижны относительно друг друга. Такие процессы «чистой» теплопроводности протекают в непрозрачных твердых телах с малым коэффициентом термического расширения. Процессы теплопроводности принято описывать при помощи поля температур, т. е. функцией $t = t(x, y, z, \tau)$.

Поле температур называют *стационарным*, если оно не зависит от времени. Поле называют *нестационарным*, если температура зависит от времени. Опыт показывает, что распределение температуры обладает свойствами непрерывного скалярного поля. Поэтому изотермические поверхности не пересекаются одна с другой и не обрываются внутри тела. Опыт показывает также, что процесс теплопроводности возникает только в неравномерно нагретых телах. Для характеристики этой неравномерности вводят понятие температурного *градиента*.

Температурным градиентом $\operatorname{grad} t$ называют скорость увеличения температуры по нормали к изотермической поверхности в данной точке тела и в данный момент времени. Поэтому градиент температуры является вектором, который направлен по

---

* В теории теплопроводности такую гипотезу предложили французские ученые Био и Фурье (начало XIX в.).

** Физические параметры анизотропных тел зависят также и от направления из данной точки, а неоднородных тел — от координат этой точки.

*** Значения физических параметров могут быть определены из расчета микроскопического механизма явления, если этот механизм достаточно подробно изучен.

нормали к изотермической поверхности в сторону более нагретых частей тела (рис. 2.1):

$$\operatorname{grad} t = \frac{\partial t}{\partial x} i + \frac{\partial t}{\partial y} j + \frac{\partial t}{\partial z} k.$$

Кроме того, в теории теплопроводности применяют следующие величины.

Расход тепла $\tilde{Q}$, *ккал*, количество теплоты, которое за некоторое время τ, *ч*, проходит через поверхность F, *м*^{2}; *поток тепла* Q, *ккал/ч*, — расход тепла в единицу времени; *плотность потока тепла* q, *ккал/(м*^{2} · *ч)*, — поток тепла через единицу поверхности. Плотность потока тепла — векторная величина, так как она зависит от ориентации площадки, для которой определяется. Вектор q есть частный случай вектора плотности потока энергии, введенного впервые Н. А. Умовым (1873 г.).

Вектор q определяется следующим уравнением:

$$dQ = (q,\ dF).$$

В соответствии со вторым началом термодинамики вектор q всегда направлен в сторону менее нагретых частей тела. Если тело изотропно, то вектор q направлен по нормали к изотермической поверхности.*

Объемная плотность источников тепла q_V, *ккал/(м*^{3} · *ч)*, — это количество тепла, которое выделяется ($q_V > 0$) или поглощается ($q_V < 0$) в единице объема вещества в единицу времени.

Для регистрации потоков тепла в дальнейшем используется система отсчета Эйлера: в объеме, занятом процессом, выбирается воображаемая неподвижная и проницаемая контрольная поверхность, на которой располагается наблюдатель. Этот наблюдатель и регистрирует потоки тепла через контрольную поверхность.

В дальнейшем будут использованы следующие ограничения:

все характеристики процесса теплопроводности в заданном объеме являются непрерывными функциями от координат и времени;

затраты энергии на термические деформации в теле пренебрежимо малы по сравнению с изменениями внутренней энергии, т. е. процесс теплопроводности протекает при $V = \text{const}$**;

конвекция тепла и лучистый теплообмен отсутствуют.

Первое и второе начала термодинамики для процессов теплопроводности. Следуя второй особенности феноменологического метода, составляем выражения первого и второго начал термодинамики для процесса теплопроводности. Для этого рассмотрим неравномерно нагретое неоднородное и анизотропное тело. Для определенности примем, что во всех его точках температура с течением времени увеличивается и что в этом теле действуют неотрицательные источники тепла ($q_V \geqslant 0$).

При помощи контрольной поверхности F выделим произвольный*** объем V. Отбросим внешнюю по отношению к объему часть тела, а ее тепловое воздействие на оставшуюся заменим некоторым распределением вектора q на поверхности F (рис. 2.2). В общем случае на этой поверхности имеются точки трех типов: A, B, C. В точках типа A тепло входит в объем и проекция q на нормаль n отрицательна. В точках типа B тепло выходит из объема и q_n положительна, а в точках типа C тепло не проходит через контрольную поверхность.

Составим уравнение первого начала термодинамики для объема V и малого промежутка времени $d\tau$:

$$d\tilde{Q}_F + d\tilde{Q}_V = dU + dL. \qquad (2.1)$$

---

* В анизотропных телах угол φ между векторами q и $\operatorname{grad} t$ не равен двум прямым углам [7].

** Это допущение хорошо выполняется для большинства твердых тел.

*** Идея вывода уравнений математической физики для объема произвольной формы предложена М. В. Остроградским [8].

Объем V получает тепло $d\tilde{Q}_F$ через поверхность F и тепло $d\tilde{Q}_V$ от внутренних источников. Полученное тепло затрачивается на приращение внутренней энергии dU и совершение механической работы dL, выполняемой системой.

В соответствии с принятым выше ограничением нами рассматривается изохорический процесс переноса тепла. Поэтому $dL = 0$. Величина dQ_F равна алгебраической сумме теплот, прошедших через участки F_a, F_b и F_c контрольной поверхности F:

$$d\tilde{Q}_F = d\tilde{Q}_{F_a} - d\tilde{Q}_{F_b} - d\tilde{Q}_{F_c}.$$

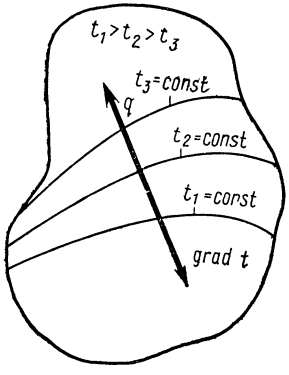


Рис. 2.1. Расположение векторов **q** и grad t в изотропном теле

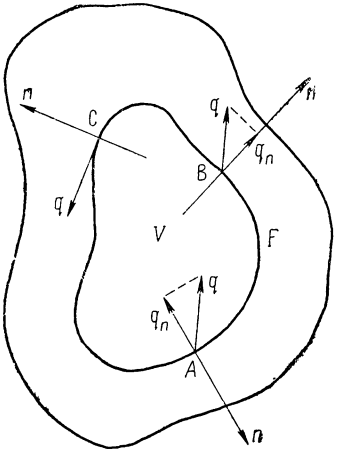


Рис. 2.2. Схема выделения произвольного объема при помощи контрольной поверхности F

В свою очередь,

$$d\tilde{Q}_{F_a} = d\tau \int_{F_a} (q,\ dF) = -d\tau \int_{F_a} q_n\, dF;$$

$$d\tilde{Q}_{F_b} = d\tau \int_{F_b} q_n\, dF;$$

$$d\tilde{Q}_{F_c} = d\tau \int_{F_c} q_n\, dF = 0.$$

Поэтому

$$d\tilde{Q}_F = -d\tau \int_{F_a} q_n\, dF - d\tau \int_{F_b} q_n\, dF - d\tau \int_{F_c} q_n\, dF.$$

Так как $F_a + F_b + F_c = F$, то $dQ_F = -d\tau \oint q_n\, dF$. В соответствии с теоремой Остроградского $\oint q_n dF = \int_V \operatorname{div} q dV$, поэтому

$$d\tilde{Q}_F = -d\tau \int_V \operatorname{div} q dV. \tag{2.2}$$

Из определения объемной плотности внутренних источников тепла следует

$$d\tilde{Q}_V = d\tau \int_V q_V\, dV. \tag{2.3}$$

Вычислим приращение внутренней энергии dU в объеме V за время $d\tau$: $dU = \int\limits_V du dV$, где u —внутренняя энергия единицы объема тела, а dV — неподвижный элемент объема. Из термодинамики известно, что внутренняя энергия тела — функция параметров его термодинамического состояния $u = u(T, V)$. Следовательно, $du = (\partial u/\partial T)_V dT + (\partial u/\partial V)_T dV$. Здесь рассматривается изохорический процесс теплопроводности, поэтому $(\partial u/\partial V)_T dV = 0$. Кроме того, величина $(\partial u/\partial T)_V$ является (по определению) изохорической теплоемкостью, отнесенной к единице объема $(\partial u/\partial T)_V \equiv C_v$. Поэтому

$$du = C_v dT = C_v (\partial T/\partial \tau)\, d\tau \quad \text{и}$$

$$dU = d\tau \int\limits_V C_v (\partial T/\partial \tau)\, dV. \tag{2.4}$$

Подставив величины dL, $d\tilde{Q}_F$ и $d\tilde{Q}_V$ в уравнение (2.1), получим $d\tau \int\limits_V [C_v (\partial T/\partial \tau) + \operatorname{div} q - q_V]\, dV = 0$. Выше было принято, что объем V произволен, а все характеристики процесса — непрерывные функции от координат. При этих условиях последний интеграл равен нулю, если подынтегральное выражение равно нулю. Следовательно,

$$C_v (\partial T/\partial \tau) + \operatorname{div} q - q_V = 0. \tag{2.5}$$

Таким образом, мы получили дифференциальное уравнение первого начала термодинамики для изохорического процесса переноса тепла без превращения его в другие виды энергии.

Уравнение (2.5) — это частный случай дифференциального уравнения Умова для процессов переноса энергии. Оно содержит пять неизвестных величин: температуру T, три компоненты вектора q и теплоемкость C_v.

Выражение второго начала термодинамики для процессов теплопроводности найдено Планком в виде следующего неравенства:

$$(q, \operatorname{grad} T) < 0. \tag{2.6}$$

Неравенство Планка указывает на то, что угол φ между векторами q и $\operatorname{grad} T$ заключен в интервале $\pi/2 < \varphi < 3\pi/2$. Следовательно, вектор q всегда направлен в сторону менее нагретых частей тела.

Таким образом, использование первого и второго начал термодинамики не позволяет получить законченное математическое описание процесса теплопроводности: первое начало приводит к одному уравнению с пятью неизвестными, а второе указывает лишь направление процесса и поэтому не дает дополнительного уравнения.

Закон Био — Фурье. Следуя третьей особенности феноменологического метода, воспользуемся гипотезой о дополнительной связи между неизвестными величинами T и q. Такую гипотезу предложили Био и Фурье [8]:

вектор плотности потока тепла q за счет теплопроводности в данной точке неравномерно нагретого тела и в данный момент времени прямо пропорционален вектору градиента температуры $\operatorname{grad} T$ в той же точке тела и в тот же момент времени $q \sim \operatorname{grad} T$.

Многочисленные опыты подтвердили справедливость этой гипотезы. Установлено, что коэффициент пропорциональности для каждого данного вещества имеет единственное значение (в пределах точности измерений), если задано устойчивое термодинамическое состояние этого вещества. Следовательно, опытным путем установлено, что коэффициент пропорциональности есть физический параметр вещества. Этот физический параметр характеризует способность вещества проводить тепло. Поэтому его называют теплопроводностью и обычно обозначают λ, $вт/(м \cdot °C)$.

Гипотеза, высказанная Био и Фурье, в настоящее время является законом, который записывают в виде уравнения

$$q = -\lambda \operatorname{grad} T. \tag{2.7}$$

Физические параметры принято рассматривать в виде положительных величин. Чтобы выполнить это требование и учесть противоположное направление векторов q и grad T, в правой части уравнения (2.7) поставлен знак минус. В настоящее время не обнаружено ни одного случая нарушения закона Био—Фурье для процессов теплопроводности, протекающих в обычных условиях. Однако это не означает, что такой случай не будет обнаружен и в дальнейшем.

Уравнение (2.6) первого начала термодинамики и закон Био—Фурье (2.7) образуют систему, состоящую из четырех уравнений с шестью неизвестными: T, q_x, q_y, q_z, λ, C_v.

Теплопроводность. Следуя четвертой особенности феноменологического метода, опытным путем определяют значения теплопроводности и теплоемкости для каждого вещества в зависимости от параметров его термодинамического состояния (обычно от температуры и давления). Известен ряд методов экспериментального определения теплопроводности λ. Большинство из них основано на измерении модулей векторов q и grad t в заданном веществе, которому придана определенная геометрическая форма. Тогда теплопроводность определяется из отношения этих модулей: $\lambda = \frac{|q|}{|\text{grad } t|}$ *вт/(м · °С)*.

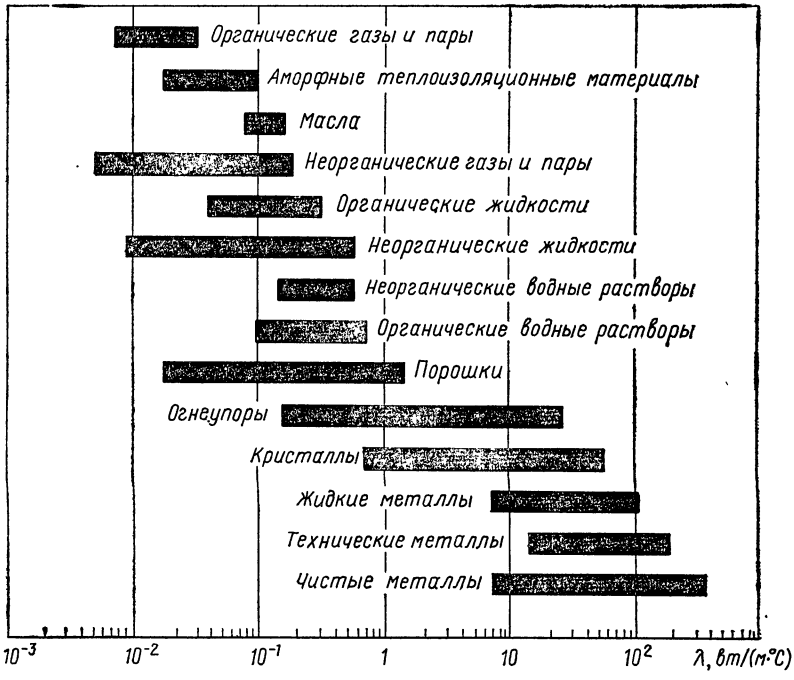


Рис. 2.3. Порядок величины λ

Результаты измерений сведены в таблицы, которыми пользуются при расчетах процессов теплопроводности.

Порядок величины λ различных веществ показан на рис. 2.3 [12]. Для газов значение λ изменяется от $5 \cdot 10^{-3}$ (пары хлороформа) до 0,5 *вт/(м · °С)* (H_2 при высокой температуре), возрастает с увеличением температуры и от давления практически не зависит в весьма широком диапазоне (от 0,3 до $2 \cdot 10^3$ *атм*).

Для жидкостей эта величина изменяется от $8 \cdot 10^{-3}$ (масло) до 0,6 *вт/(м · °С)* (вода) и, как правило, уменьшается с увеличением температуры, а от давления практически не зависит.

Для металлов λ изменяется от 7 (Bi) до 360 *вт/(м · °С)* (Ag), медленно уменьшается с увеличением температуры и от давления практически не зависит (для Cu $\lambda \approx 340$; для Fe $\lambda \approx 50$; для Al $\lambda \approx 200$ *вт/(м · °С)*.

В неоднородных телах значение теплопроводности зависит от координат точки, а в анизотропных телах (например, в графите) — от направления из данной точки. В анизотропных телах имеются три направления, по которым значение теплопроводности достигает экстремальных значений. Эти направления называют *главными осями проводимости*. Если главные оси проводимости принять за оси координат x_i ($i = 1, 2, 3$), то закон Био—Фурье для анизотропных тел принимает следующий вид [13]: $q_i = -\lambda_i \partial t/\partial x_i$. В общем случае $\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$.

Дифференциальное уравнение Фурье. Уравнения (2.5) и (2.7) образуют замкнутую систему, которая содержит четыре неизвестные величины: t, q_x, q_y, q_z. Так как процесс теплопроводности принято описывать при помощи поля температуры, то из этих уравнений обычно исключают вектор q*. Подставив соотношение (2.7) в уравнение (2.5), получим дифференциальное уравнение Фурье

$$C_v \partial t/\partial \tau = \operatorname{div} \lambda \operatorname{grad} t + q_V. \qquad (2.8$$

Уравнение (2.8) описывает изохорические процессы теплопроводности в анизотропных и неоднородных телах, физические свойства которых C_v и λ, а также мощность внутренних источников q_V непрерывно изменяются внутри объема, занятого процессом. В общем случае C_v, λ и q_V зависят от температуры**. Поэтому уравнение (2.8) является нелинейным, и его интегрирование аналитическими методами встречает серьезные затруднения. Однако в практике часто встречаются однородные и изотропные тела, у которых теплоемкость C_v и теплопроводность λ приближенно можно рассматривать в качестве постоянных величин $C_v \approx \text{const}$, $\lambda = \text{const}$. Это означает, что в заданном температурном интервале изменениями величин C_v и λ можно пренебречь по сравнению с их средними значениями в этом интервале (рис. 2.4): $\Delta C_v \ll C_{v\,\text{ср}}$ и $\Delta\lambda \ll \lambda_{\text{ср}}$.

В этом случае уравнение Фурье существенно упрощается:

$$\partial t/\partial \tau = a_v \nabla^2 t + q_V/C_v. \qquad (2.9$$

Величину, обозначенную a_v, *м²/ч*, называют *изохорической температуропроводностью*. Этот физический параметр характеризует способность вещества выравнивать температуру. Изохорическая температуропроводность изменяется от $5 \cdot 10^{-4}$ для масел до 0,7 *м²/ч* для серебра. Уравнение (2.9) — линейное дифференциальное уравнение в частных производных второго порядка параболического типа.

Для анизотропных тел уравнение Фурье принимает следующий вид:

$$C_v \frac{\partial t}{\partial \tau} = \sum_{i=1}^{i=3} \frac{\partial}{\partial x_i} \lambda_i \frac{\partial t}{\partial x_i} + q_V. \qquad (2.10$$

Если величины λ_i и C_v в анизотропном теле не зависят от температуры, то уравнение (2.10) путем преобразования $x_i = x_i' \sqrt{a_v}$ можно привести к виду (2.9). Здесь x' — новые значения координат [8].

В тех случаях, когда необходимо найти поле вектора q, из уравнений (2.7) и (2.6) необходимо исключить температуру. Это нетрудно выполнить при постоянных значениях физических параметров λ и C_v и при условии, что мощность внутренних источников тепла q_V не зависит от температуры. Проделав операцию grad от уравнения (2.6), получим $C_v \frac{\partial}{\partial \tau} \operatorname{grad} t = \operatorname{grad} \operatorname{div} q + \operatorname{grad} q_V$. Кроме того, из закона Био—Фурье следует, что $\operatorname{grad} t = -q/\lambda$. Подставив последнее соотношение в пре-

* Из уравнений (2.6) и (2.7) можно исключить температуру и получить дифференциальное уравнение для поля вектора.

** Второй параметр термодинамического состояния вещества выпадает, так как рассматривается изохорический процесс теплопроводности.

дыдущее и преобразовав его, получим векторное уравнение

$$(1/a_v)\,(\partial q/\partial \tau) = \text{grad div } q - \text{grad } q_V, \qquad (2.11)$$

которое описывает поле вектора q в однородных и изотропных телах.

Конечная скорость переноса тепла [14]. Закон Био — Фурье не учитывает конечную скорость переноса тепла, т. е. тепло распространяется в теле с бесконечно большой скоростью. Если исследуются кратковременные процессы теплопроводности, следует учесть конечную скорость распространения тепла, т. е. добавить еще один член в уравнение Био — Фурье: $\mathbf{q} = -\lambda\,\text{grad}\,t - \tau_r\,\partial\mathbf{q}/\partial\tau$, где τ_r — время релаксации (запаздывания).

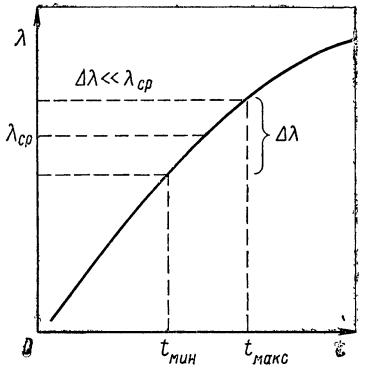


Рис. 2.4. Приближенные условия постоянства коэффициента теплопроводности

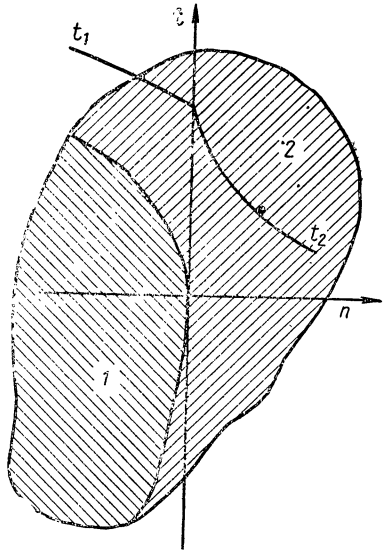


Рис. 2.5. Схема сопряжения двух соседних полей температуры

Уравнение теплопроводности в этом случае будет иметь следующий вид (одномерная задача):

$$C_v\,\partial T/\partial\tau = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda\,\frac{\partial T}{\partial x} + \tau_r\,\frac{\partial q}{\partial \tau}\right) + q_V,$$

или после преобразований можно получить

$$C_v\,\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}\,\lambda\,\frac{\partial T}{\partial x} + C_v\,\tau_r\,\frac{\partial^2 T}{\partial \tau^2} + \tau_r\,\frac{\partial q}{\partial \tau} + q_V.$$

§ 2.2. УСЛОВИЯ ОДНОЗНАЧНОСТИ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Назначение и состав условий однозначности. Каждый процесс теплопроводности протекает в конкретной обстановке, т. е. в конкретных условиях пространства и времени, в определенном веществе; соседние процессы оказывают на него определенное влияние. Однако уравнение Фурье не учитывает этих частных особенностей, так как основные законы физики отражают лишь общие черты, свойственные всем процессам теплопроводности. По этой причине уравнение Фурье описывает множество процессов и имеет множество решений. Чтобы из этого множества выделить конкретный процесс, необходимо сформулировать условия однозначности, которые содержат геометрические, физические, временные и граничные условия.

Геометрические условия, выраженные числами и уравнениями, определяют форму и размеры тела, в котором протекает изучаемый процесс, а также ориентацию главных осей проводимости (для анизотропных веществ) по отношению к поверхности тела.

Физические условия определяют численные значения всех физических параметров, которые оказывают влияние на изучаемый процесс, т. е. входят в уравнение Фурье и в граничные условия. Кроме того, физические условия дают указания о наличии внутренних источников, их знаке, значении и распределении.

Временные условия указывают на особенности протекания процесса во времени (например, на стационарность или нестационарность, начальное распределение температуры и т. д.).

Граничные условия определяют особенности протекания процесса на границах занятого им объема и взаимодействие изучаемого процесса и соседних процессов, которые оказывают на него влияние. Если для заданных условий однозначности существует единственное и устойчивое решение, то говорят, что задача поставлена корректно. Необходимо заметить, что общепринятая постановка задач феноменологической теории теплопроводности приводит к сколь угодно большой скорости распространения тепла.

Граничные условия для процессов теплопроводности. Граничные условия определяют особенности протекания процесса на границах занятого им объема. В практике встречается множество таких особенностей. Однако если не учитывать лучистого теплообмена, то все они являются частными случаями условий сопряжения изучаемого *1* и соседнего с ним *2* полей температуры (рис. 2.5). Сопряжение этих полей выполняют на поверхности их соприкосновения при помощи закона сохранения энергии

$$\lambda_1 \frac{\partial t_1}{\partial n}\bigg|_{n=-0} = \lambda_2 \frac{\partial t_2}{\partial n}\bigg|_{n=+0}. \tag{2.12}$$

Второе условие сопряжения двух полей температуры вытекает из непрерывности этих полей на поверхности F:

$$t_1|_{n=-0} = t_2|_{n=+0}. \tag{2.13}$$

Из условий сопряжения (2.12) и (2.13) следуют три рода граничных условий, которые наиболее часто встречаются в практике и наиболее полно изучены в математической физике.

Первый род граничных условий описывает распределение температуры на поверхности тела, т. е. в этом случае задается вид функции

$$t_F = t_F(1_F, \tau). \tag{2.14}$$

При этом необходимо определить поле температуры внутри тела, т. е. определить функцию $t = t(1, \tau)$.

Второй род граничных условий устанавливает распределение плотности теплового потока q_F на поверхности тела, т. е. задает вид функции

$$-\lambda_F \frac{\partial t}{\partial n}\bigg|_{n=-0} = q_F(1_F, \tau). \tag{2.15}$$

Для определения поля температуры в рассматриваемом случае необходимо знать хотя бы одно значение самой температуры в любой точке тела. Кроме того, распределение тепловой нагрузки q_F на поверхности тела F должно удовлетворять уравнению первого начала термодинамики, записанному в интегральной форме:

$$\oint_F q_F\, dF = \int_V [q_V - C_v(\partial t/\partial \tau)]\, dV. \tag{2.16}$$

Для стационарного процесса уравнение (2.16) существенно упрощается и принимает следующий вид:

$$\oint_F q_F\, dF = \int_V q_V\, dV.$$

Третий род граничных условий определяет простейшее линейное условие теплообмена между твердым телом и потоком жидкости, которая нагревает или охлаждает это тело:

$$-\lambda_F \frac{\partial t}{\partial n}\Big|_{n=-0} = \alpha (t|_{n=0} - t_ж). \qquad (2.17)$$

Величину α, *вт/(м² · ° С)*, называют коэффициентом теплоотдачи. Эта величина характеризует интенсивность переноса тепла от твердой поверхности к потоку жидкости или газа. Величина α в технических устройствах обычно не превышает 10^5 *вт/(м² · ° С)*.

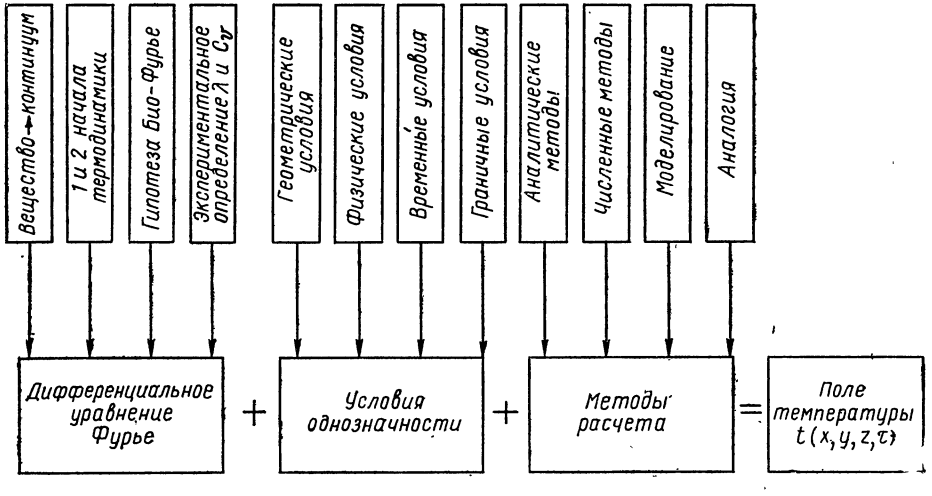


Рис. 2.6. Логическая схема феноменологической теории теплопроводности

В уравнении (2.17) заданными являются следующие величины: λ_F — теплопроводность тела; α — коэффициент теплоотдачи; $t_ж$ — температура жидкости. Обычно предполагается, что величины α и λ_F не зависят от температуры и условие (2.17) линейно.

Заметим, что граничное условие третьего рода вытекает из условия сопряжения полей температуры в твердом теле и омывающей его жидкости [см. уравнение (2.12)]. Действительно, умножив и разделив правую часть этого соотношения на температурный напор $t|_{n=0} - t_ж$, получим

$$-\lambda_F \frac{\partial t}{\partial n}\Big|_{n=0} = \frac{-\lambda_ж \dfrac{\partial t_ж}{\partial n}\Big|_{n=+0}}{t|_{n=0} - t_ж} (t|_{n=0} - t_ж).$$

Величина $-\lambda_ж \dfrac{\partial t_ж}{\partial n}\Big|_{n=\pm 0} \Big/ (t|_{n=0} - t_ж)$ не зависит от температуры, если физические параметры однофазной жидкости не зависят от температуры (доказательство этого положения см. ниже). Поэтому для указанной величины приняты специальное название — *коэффициент теплоотдачи* — и обозначение α. Тогда условие сопряжения принимает вид граничного условия третьего рода:

$$-\lambda_F \frac{\partial t}{\partial n}\Big|_{n=-0} = \alpha (t|_{n=0} - t_ж)$$

или

$$q_F = \alpha (t_F - t_ж). \qquad (2.18)$$

Соотношение (2.18) называют законом Ньютона—Рихмана: плотность теплового потока на поверхности тела, омываемого жидкостью, прямо пропорциональна разнице температур поверхности тела и жидкости.

Закон Ньютона—Рихмана выполняется только тогда, когда теплофизические свойства однофазной жидкости не зависят от температуры. В противном случае прямая пропорциональность между q_F и $t_F - t_ж$ нарушается.

Логическая схема феноменологической теории теплопроводности. Четыре этапа использования феноменологического метода (рис. 2.6) позволяют получить дифференциальное уравнение Фурье. Это уравнение описывает множество процессов теплопроводности и поэтому имеет множество решений. К уравнению Фурье присоединяются геометрические, физические, временные и граничные условия однозначности. Поставленная таким образом задача разрешается либо аналитическим, либо численным, либо экспериментальным методом. В последнем случае используют методы физического подобия [7, 15] или физических аналогий [16]. В теории теплопроводности сравнительно большое распространение получили аналитические и численные методы решения [14].

Глава 3. ПРОСТЕЙШИЕ ПРОЦЕССЫ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

§ 3.1. СТАЦИОНАРНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ В ТОНКОЙ ПЛАСТИНЕ

Граничные условия первого рода. Рассмотрим стационарное поле температуры в тонкой изотропной пластине (рис. 3.1), на поверхностях которой поддерживают температуры t_{F_1} и $t_{F_2} < t_{F_1}$. В пластине действуют внутренние источники тепла мощностью q_V, $вт/м^3$. Поле температуры в пластине описывается уравнением Фурье $C_v \cdot \partial t/\partial \tau = \operatorname{div} \lambda \operatorname{grad} t + q_V (1, \tau, t)$, которое охватывает множество процессов теплопроводности и имеет поэтому множество решений. Чтобы выделить процесс теплопроводности в пластине, необходимо сформулировать условия однозначности.

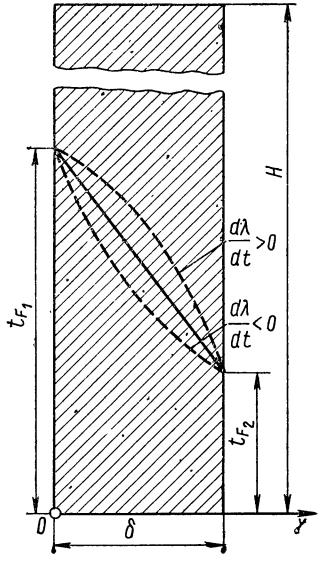


Рис. 3.1. Распределение температуры в тонкой пластине для граничных условий первого рода

Геометрические условия определяют толщину пластины δ и указывают, что пластина тонкая. Это означает, что толщина ее достаточно мала (по сравнению с высотой и шириной) для того, чтобы торцы не оказывали заметного влияния на поле температуры и расход тепла через пластину. Это условие приближенно выполняется, если $\delta \leqslant 0,1$ H и если температура на торцах заключена в интервале $t_{F_2} \leqslant t \leqslant t_{F_1}$. При выполнении указанных условий поле температуры в пластине с достаточной точностью можно рассматривать в качестве одномерного. Уравнение Фурье в этом случае принимает следующий вид:

$$C_v \frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \lambda \frac{\partial t}{\partial x} + q_V (x).$$

Физические условия указывают, что пластина сделана из изотропного материала, физические свойства которого являются заданными функциями от температуры $C_v = C_v (t)$ и $\lambda = \lambda (t)$.

В пластине имеются равномерно распределенные источники тепла с постоянной мощностью q_v, $вт/м^3$.

Временные условия указывают, что поле температуры в пластине не зависит от времени. В этом случае $\partial t/\partial \tau = 0$ и уравнение Фурье принимает простой вид:

$$\frac{d}{dx}\left[\lambda(t)\frac{dt}{dx}\right]+q_V(x)=0. \tag{3.1}$$

Граничные условия первого рода задают постоянные значения температур на поверхностях пластины:

$$\left.\begin{aligned} t|_{x=0}&=t_{F_1};\\ t|_{x=\delta}&=t_{F_2}. \end{aligned}\right\} \tag{3.2}$$

Таким образом, расчет поля температуры в пластине сводится к решению нелинейного дифференциального уравнения (3.1) в полных производных для граничных условий (3.2).

Для упрощения задачи введем переменную Кирхгофа

$$\vartheta \equiv \int_{t_{F_2}}^{t(x)} \lambda(t)\,dt. \tag{3.3}$$

Дифференцируя уравнение (3.3) по x, получаем

$$d\vartheta/dx = \lambda(t)\,dt/dx.$$

Подставляя полученное соотношение в уравнение (3.1) и вводя переменную Кирхгофа в граничные условия (3.2), получаем линейную задачу:

$$\left.\begin{aligned} &d^2\vartheta/dx^2+q_V=0;\\ &\vartheta|_{x=0}=\int_{t_{F_2}}^{t_{F_1}}\lambda(t)\,dt\equiv\vartheta_{F_1};\\ &\vartheta|_{x=\delta}=0. \end{aligned}\right\} \tag{3.4}$$

Решение задачи (3.4) имеет следующий вид:

$$\vartheta=\vartheta_{F_1}-\frac{q_V x^2}{2}+x\left(\frac{q_V\delta}{2}-\frac{\vartheta_{F_1}}{\delta}\right).$$

Подставляя в последнее уравнение значения величин ϑ и ϑ_{F_1}, получаем

$$\int_{t_{F_2}}^{t(x)}\lambda(t)\,dt=\int_{t_{F_2}}^{t_{F_1}}\lambda(t)\,dt-\frac{q_V x^2}{2}+x\left(\frac{q_V\delta}{2}-\frac{1}{\delta}\int_{t_{F_2}}^{t_{F_1}}\lambda(t)\,dt\right). \tag{3.5}$$

Уравнение (3.5) описывает поле температуры в пластине с переменным коэффициентом теплопроводности, внутренними источниками тепла и граничными условиями первого рода.

Рассмотрим частные случаи этого уравнения при $q_V = 0$. Наиболее простой случай наблюдается при постоянном значении теплопроводности $\lambda = \text{const}$. Подставив условия $q_V = 0$ и $\lambda = \text{const}$ в уравнение (3.5), получим

$$t(x) = t_{F_1} - \Delta t_F\, x/\delta. \tag{3.6}$$

Следовательно, поле температур в однородной и изотропной пластине без внутренних источников тепла подчиняется закону прямой линии.

Определим плотность теплового потока в пластине:

$$q_F=-\lambda\frac{dt}{dx}=\frac{\lambda}{\delta}\Delta t=\frac{\Delta t}{\delta/\lambda}. \tag{3.7}$$

Величину δ/λ называют *внутренним термическим сопротивлением* тонкой пластины или *термическим сопротивлением теплопроводности* в ней. Если обозначить

$(t - t_{F_2})/(t_{F_1} - t_{F_2}) \equiv \theta$ и $x/\delta \equiv X$, то уравнение для распределения температуры в пластине можно представить в следующем виде (рис. 3.2):

$$\theta = 1 - X. \tag{3.8}$$

Здесь θ — безразмерная температура, а X — безразмерная абсцисса. Уравнение (3.8) содержит только две безразмерные величины, поэтому оно гораздо удобнее размерного уравнения (3.6) как для экспериментальной проверки, так и для представления на графике. Эти свойства безразмерных уравнений широко используют в теплопередаче.

При $q_V = 0$ и переменном значении теплопроводности $\lambda = \lambda(t)$ вместо уравнения (3.6) получим

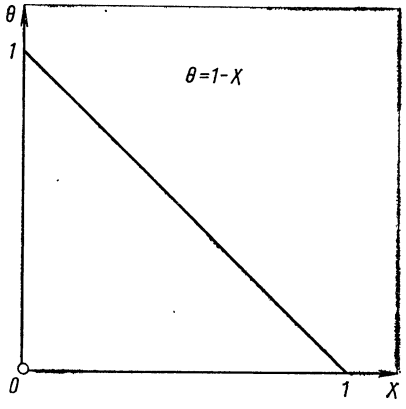


Рис. 3.2. Безразмерное распределение температуры в тонкой пластине

$$\int_{t_{F_2}}^{t(x)} \lambda(t)\, dt = \lambda_{ср} \Delta t_F (1 - x/\delta). \tag{3.9}$$

При этом плотность теплового потока через пластину равна

$$q = \lambda_{ср} \Delta t_F / \delta, \tag{3.10}$$

где $\lambda_{ср} \equiv (1/\Delta t_F) \int_{t_{F_2}}^{t_{F_1}} \lambda(t)\, dt$ — интегральная величина теплопроводности.

Следовательно, при переменном значении теплопроводности распределение температуры в пластине уже не подчиняется закону прямой линии. При этом если $d\lambda/dt > 0$, то поле температуры имеет выпуклость вниз, а если $d\lambda/dt < 0$, то $t(x)$ имеет выпуклость вверх (см. рис. 3.1).

Плотность теплового потока через пластину из материала с переменным значением теплопроводности выражается тем же уравнением (3.10), что и при $\lambda =$ = const. При этом в качестве параметра теплопроводности следует выбирать его среднеинтегральное значение в интервале температур от t_{F_2} до t_{F_1}. Это правило можно применять только для граничных условий первого рода, которые содержат две температуры: наибольшую t_{F_1} и наименьшую t_{F_2}.

Рассмотрим частные случаи уравнения (3.5) при $\lambda =$ const и $q_V \neq 0$. Для этого применим условие $\lambda =$ const в уравнении (3.5) и приведем его к безразмерному виду. После преобразований получим

$$\frac{t - t_{F_2}}{q_V \delta^2/(2\lambda)} = \frac{t_{F_1} - t_{F_2}}{q_V \delta^2/(2\lambda)} - \left(\frac{x}{\delta}\right)^2 + \left[1 - \frac{t_{F_1} - t_{F_2}}{q_V \delta^2/(2\lambda)}\right] \frac{x}{\delta}$$

или

$$\theta = \theta_{F_1} - X^2 + (1 - \theta_{F_1}) X, \tag{3.11}$$

где θ, θ_{F_1} и X — безразмерные температуры и абсцисса.

При симметричном охлаждении пластины, когда $t_{F_1} = t_{F_2} = t_F$, $\theta_{F_1} = 0$, уравнение (3.5) принимает простой вид:

$$\theta = X - X^2. \tag{3.12}$$

Наибольшее значение ($\theta_{макс} = 1/4$) безразмерная температура имеет в центре пластины (рис. 3.3).

Второй случай соответствует условию $\theta_{F_1} = 1$. Уравнение (3.5) также примет простой вид

$$\theta = 1 - X^2. \tag{3.13}$$

Наибольшее значение ($\theta_{макс} = 1$) безразмерная температура имеет на краю пластины.

Из сопоставления двух последних вариантов можно сделать вывод о том, что при симметричном охлаждении наибольшая безразмерная температура пластины в четыре раза меньше, чем при одностороннем. Величина $q_V \delta^2/(2\lambda)$ имеет смысл полного перепада температуры $t_{F_1} - t_{F_2}$ в пластине с внутренними источниками тепла при ее одностороннем охлаждении. Наконец, можно указать еще на два случая, которые носят промежуточный характер и соответствуют условиям $0 < \theta_{F_1} < 1$ и $\theta_{F_1} > 1$. Распределение температуры в пластине при этом также подчиняется уравнению (3.5).

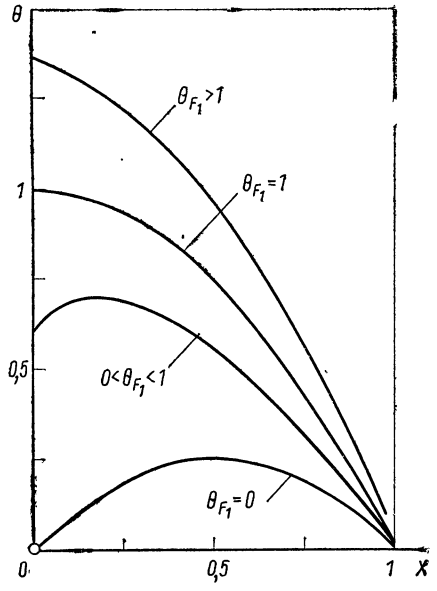


Рис. 3.3. Возможные варианты распределения безразмерной температуры в тонкой пластине с внутренними источниками тепла

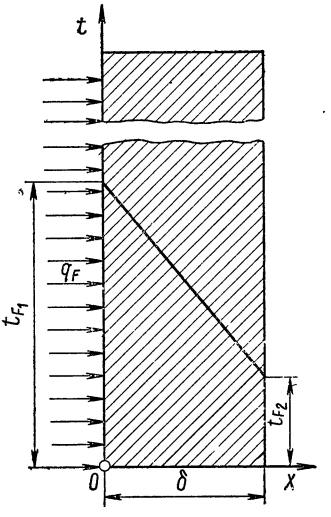


Рис. 3.4. Распределения температуры в тонкой пластине для граничных условий второго рода

Граничные условия второго рода. Рассмотрим простейший случай, когда на поверхности тонкой однородной и изотропной пластины заданы граничные условия второго рода, а внутренние источники тепла отсутствуют. Пусть на поверхности $x = 0$ поддерживаются постоянная плотность теплового потока $q_F = \text{const}$ (рис. 3.4) и постоянная температура t_{F_1}. Тогда поле температуры подчиняется следующему дифференциальному уравнению и граничным условиям:

$$\left.\begin{aligned} &d^2t/dx^2 = 0; \\ &-\lambda dt/dx\,|_{x=+0} = q_F; \\ &t|_{x=0} = t_{F_1}. \end{aligned}\right\} \qquad (3.14)$$

Интегрируя уравнение (3.14), получаем

$$t = t_{F_1} - q_{F_1} x/\lambda.$$

Здесь необходимо еще раз заметить, что граничные условия второго рода задают не только плотность теплового потока q_F на поверхности тела, но и температуру в его любой точке. Иначе такая задача становится неопределенной.

Граничные условия третьего рода. Рассмотрим стационарное поле температуры в тонкой однородной и изотропной пластине, в которой тепло выделяется за счет

действия внутренних источников. Это тепло отводится к двум охлаждающим жидкостям, которые омывают пластину с двух сторон и имеют неодинаковые температуры $t_{ж_1} > t_{ж_2}$ (рис. 3.5).

Распределение температуры в пластине подчиняется уравнению Фурье

$$d^2t/dx^2 + q_V/\lambda = 0 \tag{3.15}$$

и граничным условиям третьего рода:

$$\left.\begin{aligned} -\lambda \left.\frac{dt}{dx}\right|_{x=+0} &= +\alpha_1 (t|_{x=0} - t_{ж_1}); \\ -\lambda \left.\frac{dt}{dx}\right|_{x=+\delta-0} &= \alpha_2 (t|_{x=\delta} - t_{ж_2}), \end{aligned}\right\} \tag{3.16}$$

где величины λ, α_1, α_2, δ, $t_{ж_1}$ и $t_{ж_2}$ заданы.

Когда тепловыделение в пластине отсутствует ($q_V = 0$), происходит теплопередача от горячей жидкости к холодной через пластину, а распределение температуры в ней подчиняется закону прямой:

$$t = t_{ж_1} - q\,(1/\alpha_1 + x/\lambda). \tag{3.17}$$

Тепловой поток в пластине q равен

$$q = k\Delta t_ж, \tag{3.18}$$

где $k \equiv [1/\alpha_1 + \delta/\lambda + 1/\alpha_2]^{-1}$ — *коэффициент теплопередачи*, который характеризует интенсивность передачи тепла через пластину и имеет такую же единицу измерения, как и коэффициент теплоотдачи α, *вт*/(*м*^{2} · ° С).

Величины $1/\alpha_1$ и $1/\alpha_2$ называют *внешним термическим сопротивлением* пластины или *термическим сопротивлением теплоотдачи*, а величину $\Delta t_ж$ — *полным температурным напором*. Коэффициент теплопередачи определяется величиной наибольшего термического сопротивления $1/\alpha_1$, $1/\alpha_2$ или δ/λ. Если, например, $1/\alpha_2 \gg \delta/\lambda + 1/\alpha$, то $k \approx \alpha_2$. В этом случае наибольшее термическое сопротивление следует уменьшить до такого значения, при котором все три термических сопротивления будут иметь примерно одинаковые значения. Этого можно достичь различными методами и, в частности, установкой ребер на той стороне пластины, где внешнее термическое сопротивление $1/\alpha$ велико. Плотность теплового потока ребристой пластины на ее гладкой стороне можно оценить, воспользовавшись следующим приближенным соотношением:

$$q_{F_1} \leqslant \frac{\Delta t_ж}{1/\alpha_1 + \delta/\lambda + (1/\alpha_2)\,(F/F_р)}. \tag{3.19}$$

Правая часть уравнения (3.19) дает преувеличенное значение q_{F_1}, так как при выводе формулы (3.19) внутреннее термическое сопротивление ребер не учитывалось, а температура на их внешней поверхности t_{F_2} предполагалась постоянной.

Возвратимся к первоначальной задаче (3.15) и (3.16) и запишем общий интеграл уравнения (3.15):

$$t = -q_V x^2/(2\lambda) + C_1 x + C_2.$$

Определим C_1 и C_2 при помощи граничных условий (3.16) и подставим полученные значения в выражения для общего интеграла. После преобразования получим

$$\frac{t - t_{ж_2}}{q_V\,\delta^2/(2\lambda)} = \frac{t_{ж_1} - t_{ж_2}}{q_V\,\delta^2/(2\lambda)}\left(1 - \frac{k}{\alpha_1}\right) - \left(\frac{x}{\delta}\right)^2 +$$

$$+ \frac{k\delta}{\lambda}\left(\frac{2}{\alpha_2\,\delta/\lambda} + 1 - \frac{t_{ж_1} - t_{ж_2}}{q_V\,\delta^2/(2\lambda)}\right)\frac{x}{\delta} + \frac{k}{\alpha_1}\left(\frac{2}{\alpha_2\,\delta/\lambda} + 1\right)$$

или

$$\theta = \theta_{ж_1}(1 - k/\alpha_1) - X^2 + \mathrm{Bi}_k\left(\frac{2}{\mathrm{Bi}_2} + 1 - \theta_{ж_1}\right)X + \frac{k}{\alpha_1}\left(\frac{2}{\mathrm{Bi}_2} + 1\right), \qquad (3.20)$$

где $\theta \equiv \dfrac{t - t_{ж_2}}{q_V\delta^2/(2\lambda)}$ — безразмерная температура в любой точке пластины;

$\theta_{ж_1} \equiv \dfrac{t_{ж_1} - t_{ж_2}}{q_V\delta^2/(2\lambda)}$ — безразмерная температура более нагретой жидкости;

$X \equiv x/\delta$ — безразмерная абсцисса;

$k \equiv \dfrac{1}{1/\alpha_1 + \delta/\lambda + 1/\alpha_2}$ — коэффициент теплопередачи через пластину;

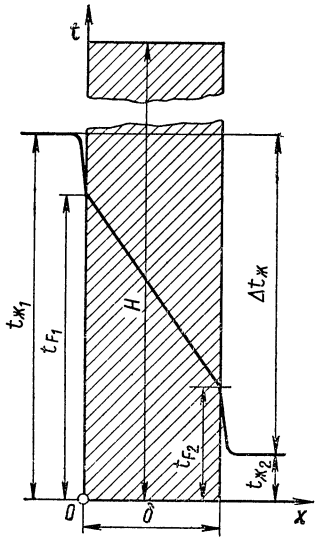


Рис. 3.5. Распределение температуры в тонкой пластине для граничных условий третьего рода

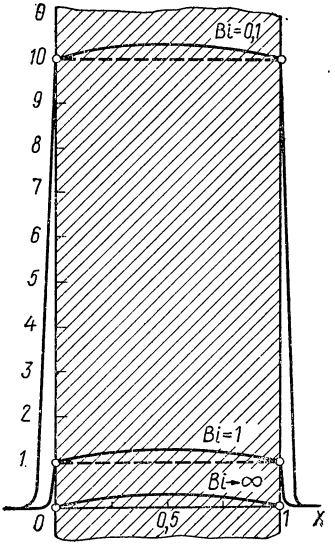


Рис. 3.6. Влияние числа Био на распределение безразмерной температуры в пластине с внутренними источниками тепла при симметричном двустороннем охлаждении

$\mathrm{Bi}_2 \equiv \alpha_2\delta/\lambda$ — частное число Био, равное отношению внутреннего термического сопротивления пластины к ее внешнему термическому сопротивлению;

$\mathrm{Bi}_k \equiv k\delta/\lambda$ — полное число Био, равное отношению внутреннего термического сопротивления пластины к ее полному термическому сопротивлению.

Рассмотрим процессы теплопроводности в пластине, когда заданы граничные условия третьего рода. При симметричном охлаждении, когда $t_{ж_1} = t_{ж_2} = t_ж$ и $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, $\theta_{ж_1} = 0$, уравнение (3.20) принимает вид

$$\theta = X - X^2 + 1/\mathrm{Bi}. \qquad (3.21)$$

Наибольшее значение ($\theta_{макс} = 1/4 + 1/\mathrm{Bi}$) безразмерная температура имеет в центре пластины при $X = 0{,}5$ (рис. 3.6). Если число Био мало ($\mathrm{Bi} \ll 1$) и $\delta/\lambda \ll 1/\alpha$, то понижение температуры происходит в слоях охлаждающей жидкости, прилегающих непосредственно к пластине, а понижение температуры внутри пластины весьма незначительно. Наоборот, при $\mathrm{Bi} \gg 1$, когда $\delta/\lambda \gg 1/\alpha$, почти все изменение температуры происходит внутри пластины. Следовательно, величина Bi

существенно влияет на характер распределения температуры в пластине при ее охлаждении потоком жидкости.

Установка ребер позволяет улучшить охлаждение пластины. При этом формула для максимальной температуры приобретает следующий вид:

$$\theta_{\text{макс.р}} = 1/4 + 1/\text{Bi}_\text{р}, \tag{3.22}$$

где $\text{Bi}_\text{р} \equiv (\alpha\delta/\lambda)\,(F_\text{р}/F)$. Эта формула получена без учета внутреннего термического сопротивления ребер, и поэтому она является приближенной. Так как $F_\text{р} > 1$, то $\theta_{\text{макс.р}} < \theta_{\text{макс}}$. При $\theta_{\text{ж}_1} = 2/\text{Bi} + 1$, когда $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, уравнение (3.22) принимает вид

$$\theta = 2/\text{Bi} + 1 - X^2. \tag{3.23}$$

Наибольшее значение ($\theta_{\text{макс}} = 1 + 2/\text{Bi}$) безразмерная температура θ имеет при $X = 0$ (рис. 3.7).

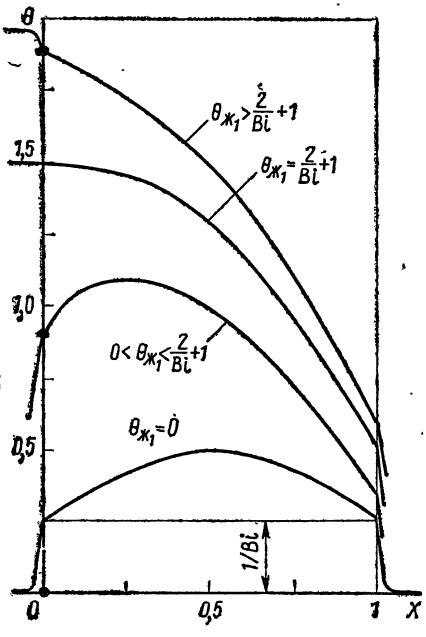


Рис. 3.7. Возможные варианты распределения безразмерной температуры с внутренними источниками тепла при двустороннем охлаждении

Укажем, наконец, еще на два случая, которые носят промежуточный характер и соответствуют условиям $0 < \theta_{\text{ж}_2} < 1 + 2/\text{Bi}$ и $\theta_{\text{ж}_2} > 1 + 2/\text{Bi}$. При этом распределение температуры в пластине также подчиняется уравнению (3.20).

Если пластина сделана из материала с переменным значением теплопроводности $\lambda = \lambda(t)$, то расчет теплопроводности в пластине с $q_V \neq 0$ и граничными условиями третьего рода в общем виде затруднен, так как граничные условия в этом случае нелинейны:

$$\left.\begin{aligned} -\lambda(t)\,\frac{dt}{dx}\Big|_{x=-0} &= -\alpha_1\,(t|_{x=0} - t_{\text{ж}_1}); \\ -\lambda(t)\,\frac{dt}{dx}\Big|_{x=+\delta-0} &= +\alpha_2\,(t|_{x=+\delta} - t_{\text{ж}_2}). \end{aligned}\right\} \tag{3.24}$$

Однако, введя переменную Кирхгофа, можно получить приближенное решение этой задачи:

$$\vartheta \equiv \int_{t_{\text{ж}_2}}^{t} \lambda(t)\,dt. \tag{3.25}$$

Тогда граничные условия (3.24) примут вид:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\vartheta}{dx}\Big|_{x=+0} &= \alpha_1\,(t(\vartheta)|_{x=0} - t_{\text{ж}_1}); \\ -\frac{d\vartheta}{dx}\Big|_{x=\delta-0} &= \alpha_2\,(t(\vartheta)|_{x=+\delta} - t_{\text{ж}_2}). \end{aligned}\right\} \tag{3.26}$$

Если при этом зависимость теплопроводности от температуры $\lambda = \lambda(t)$ такова, что в заданном интервале $t_{\text{ж}_2} < t < t_{\text{ж}_1}$, зависимость $t(\vartheta)$ в уравнении (3.26) с достаточной точностью можно считать линейной функцией, т. е. для правых частей граничных условий принять $\lambda \approx \lambda_0 = \text{const}$;

$$t = t_{\text{ж}_2} + \vartheta/\lambda_0, \tag{3.27}$$

то эти граничные условия становятся приближенными и линейными:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\vartheta}{dx}\Big|_{x=+0} &\approx \alpha_1 (t_{ж_2} - t_{ж_1} + 1/\lambda\vartheta|_{x=0}); \\ -\frac{d\vartheta}{dx}\Big|_{x=+\delta-0} &\approx \alpha_2 \left(\frac{\vartheta}{\lambda_0}\right)_{x=+\delta}. \end{aligned}\right\} \tag{3.28}$$

В этом случае оказывается возможным найти решение линейного дифференциального уравнения (3.4), удовлетворяющее линейным граничным условиям (3.27). Результаты такого расчета носят приближенный характер.

§ 3.2. СТАЦИОНАРНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ В СТЕНКЕ ДЛИННОЙ ТРУБЫ

Граничные условия первого рода. Рассмотрим стационарное поле температуры в стенке длинной трубы из изотропного материала с переменным коэффициентом теплопроводности. На поверхностях этой трубы поддерживаются температуры t_{F_1} и $t_{F_2} < t_{F_1}$ (рис. 3.8). В стенке ее действуют внутренние источники тепла мощностью $q_V > 0$. В этих условиях уравнение Фурье принимает следующий вид:

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left[\lambda(t)\, r \frac{dt}{dr}\right] + q_V = 0, \tag{3.29}$$

раничные условия первого рода:

$$\left.\begin{aligned} &\text{при } r = r_1 \quad t = t_{F_1}; \\ &\text{при } r = r_2 \quad t_{F_2} < t_{F_1}. \end{aligned}\right\} \tag{3.30}$$

Решая эту задачу при помощи преобразования Кирхгофа, получаем

$$\frac{4\int_{t_{F_2}}^{t(r)} \lambda(t)\, dt}{q_V r_2^2} = 1 - R^2 - \frac{\ln R}{\ln R_1}\left(1 - R_1^2 - \frac{4\int_{t_{F_2}}^{t_{F_1}} \lambda(t)\, dt}{q_V r_2^2}\right), \tag{3.31}$$

где $R \equiv r/r_2$ и $R_1 \equiv r_1/r_2$.

Рассмотрим частные случаи этого уравнения, когда в стенке трубы нет внутренних источников тепла ($q_V = 0$).

Наиболее простой случай наблюдается при постоянном коэффициенте теплопроводности. Подставив условия $q_V = 0$ и $\lambda = \text{const}$ в уравнение (3.31), после преобразований получим

$$t = t_{F_2} + \Delta t_F \frac{\ln (r_2/r)}{\ln (r_2/r_1)}. \tag{3.32}$$

В безразмерной форме это уравнение будет иметь следующий вид:

$$\theta = \ln R / \ln R_1. \tag{3.33}$$

Следовательно, распределение температуры в однородной изотропной стенке длинной трубы без внутренних выделений тепла подчиняется логарифмическому закону. Расход тепла через стенку трубы равен

$$Q = -2\pi r_1 l \frac{dt}{dr}\Big|_{r=r_1+0} = \frac{\pi l \Delta t_F}{(1/2\lambda)\ln (d_2/d_1)}. \tag{3.34}$$

Величину $(1/2\lambda)\ln (d_2/d_1)$ называют внутренним термическим сопротивлением стенки длинной трубы.

Второй вариант наблюдается при переменном значении теплопроводности, когда $\lambda = \lambda(t)$. Подставив $q_V = 0$ в уравнение (3.31), получим

$$\int_{t_{F_2}}^{t(r)} \lambda(t)\, dt = \lambda_{ср} \Delta t_F \frac{\ln (r_2/r)}{\ln (r_2/r_1)}. \tag{3.35}$$

Расход тепла через стенку трубы при этом будет равен

$$Q=\lambda_{ср}\frac{2\pi l\Delta t_F}{\ln(d_2/d_1)}.$$

Рассмотрим процессы теплопроводности в стенке трубы из материала с постоянным значением теплопроводности при наличии выделений тепла внутри стенки ($q_V > 0$). Подставив условие $\lambda = \text{const}$ в уравнение (3.31), после преобразований найдем

$$\frac{t-t_{F_2}}{q_V r_2^2/(4\lambda)}=1-(r/r_2)^2-\frac{\ln(r/r_2)}{\ln(r_1/r_2)}\left(1-\frac{r_1^2}{r_2^2}-\frac{4\lambda\Delta t_F}{q_V r_2^2}\right), \tag{3.36}$$

или $\theta = 1 - R^2 - (\ln R/\ln R_1)(1 - R_1^2 - \theta_{F_1})$.

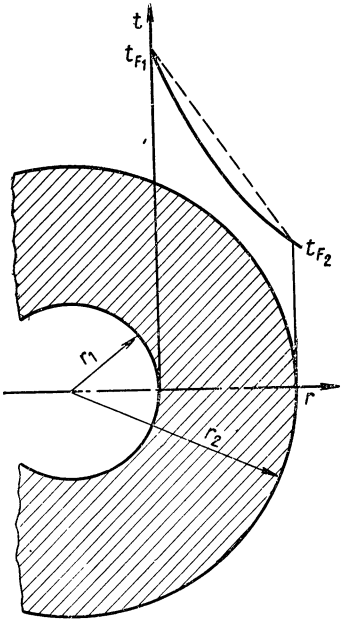


Рис. 3.8. Распределение температуры в стенке трубы для граничных условий первого рода

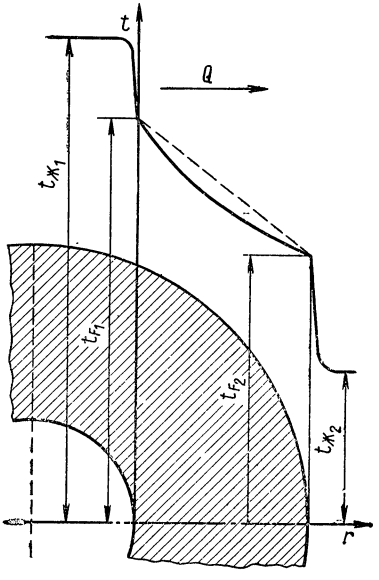


Рис. 3.9. Распределение температуры в стенке длинной трубы для граничных условий третьего рода

При симметричном охлаждении стенки трубы $t_{F_1} = t_{F_2} = t_F$ и $\theta_{F_1} = 0$. Тогда уравнение (3.36) принимает вид

$$\theta = 1 - R^2 - (1 - R_1^2)\ln R/\ln R_1. \tag{3.37}$$

Максимальное значение безразмерная температура имеет при следующем значении безразмерного радиуса:

$$R_{макс}=\sqrt{\frac{1-R_1^2}{2\ln(1/R_1)}}. \tag{3.38}$$

Рассмотрим случай, соответствующий условию

$$\theta_{F_1} = 1 - R_1^2. \tag{3.39}$$

Тогда уравнение (3.37) примет наиболее простой вид:

$$\theta = 1 - R^2, \tag{3.40}$$

при этом безразмерная температура максимума не имеет, так как $0 < R_1 < R \leqslant 1$, а наибольшее значение безразмерная температура имеет при $R = R_1$.

Наконец, возможен случай, когда через внутреннюю поверхность трубы тепло не проходит. Тогда

$$\left.\frac{d\theta}{dR}\right|_{R=R_1+0} = 0. \tag{3.41}$$

Подставив соотношение (3.36) в уравнение (3.41), после вычислений найдем

$$\theta_{F_1} = (2 \ln R_1 - 1) R_1^2 + 1. \tag{3.42}$$

Следовательно, если значение θ_{F_1} заключено в интервале $0 \leqslant \theta_{F_1} \leqslant (2 \ln R_1 - 1) R_1^2 + 1$, то распределение безразмерной температуры в стенке трубы имеет максимум. Если же $\theta_{F_1} > (2 \ln R_1 - 1) R_1^2 + 1$, то этого не наблюдается. Изложенное справедливо при $t_{F_2} < t_{F_1}$. Аналогичные выводы можно получить и тогда, когда температура внешней поверхности трубы t_{F_2} превышает температуру t_{F_1} ее внутренней поверхности.

Граничные условия третьего рода и критический диаметр трубы. Рассмотрим условия передачи тепла через однородную и изотропную стенку длинной трубы без внутренних источников тепла. В трубе протекает более нагретая жидкость, температура которой слабо изменяется вдоль по потоку и поэтому приближенно рассматривается в качестве постоянной величины. Снаружи труба омывается потоком менее нагретой жидкости, которая также имеет постоянную температуру $t_{ж_2} < t_{ж_1}$ (рис. 3.9). Заданы размеры трубы r_1, r_2, l, коэффициенты теплоотдачи α_1 и α_2, а также теплопроводность λ материала, из которого труба изготовлена.

В соответствии с законом Ньютона—Рихмана поток тепла через стенку трубы равен

$$\left.\begin{aligned} Q &= \pi d_1 l \alpha_1 (t_{ж_1} - t_{F_1}); \\ Q &= \pi d_2 l \alpha_2 (t_{F_2} - t_{ж_2}). \end{aligned}\right\} \tag{3.43}$$

Эти уравнения содержат три неизвестных: Q, t_{F_1} и t_{F_2}.

В качестве третьего соотношения используется уравнение (3.34):

$$Q = \frac{\pi l (t_{F_1} - t_{F_2})}{\frac{1}{2\lambda} \ln (d_2/d_1)}.$$

Если из этих уравнений исключим температуру внутренней и внешней поверхностей стенки, т. е. t_{F_1} и t_{F_2}, то получим уравнение для теплопередачи через стенку трубы:

$$Q = \frac{\pi l \Delta t_ж}{1/(\alpha_1 d_1) + (1/2\lambda) \ln (d_2/d_1) + 1/(\alpha_2 d_2)}, \tag{3.44}$$

где $\Delta t_ж \equiv t_{ж_1} - t_{ж_2}$ — полный температурный напор, т. е. разница между температурами более нагретой и менее нагретой жидкостей.

Теплопередача через стенку трубы может иметь максимум при изменении наружного диаметра d_2 трубы. Действительно, фиксируя величины $\Delta t_ж$, l, d_1, α_1, λ, α_2 и увеличивая d_2, получаем, что внутреннее термическое сопротивление стенки трубы $(1/2\lambda) \ln (d_2/d_1)$ будет увеличиваться, а ее внешнее сопротивление $1/(\alpha_2 d_2)$ — уменьшаться. Поэтому зависимость $Q = Q(d_2)$ может иметь экстремум. Из условия $\partial Q/\partial d_2 = 0$ находим выражение для критического диаметра трубы*:

$$d_{кр} = 2\lambda/\alpha_2. \tag{3.45}$$

* Уравнение (3.45) является приближенным, так как оно получено в предположении, что коэффициент теплоотдачи α_2 на внешней поверхности трубы не зависит от ее диаметра. В действительных условиях α_2 зависит от d_2 [17].

Нетрудно показать, что в этом случае $\partial^2 Q/\partial (d_2)^2 |_{d_2=d_{кр}} < 0$. Следовательно, зависимость $Q = Q(d_2)$ имеет максимум. Величина критического диаметра трубы $d_{кр}$ состоит из заданных наперед величин λ и α_2. Поэтому для одних и тех же размеров трубы d_1 и d_2 величина $d_{кр}$ может иметь различные значения.

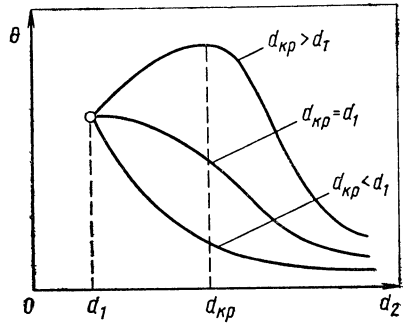


Рис. 3.10. Характер зависимости потока тепла через стенку трубы от ее наружного диаметра

Пусть α_2 и λ выбраны так, что $d_{кр} < d_1$. В этом случае функция $Q(d_2)$ является монотонной и максимума не имеет (рис. 3.10). Если $d_{кр} = d_1$, то зависимость $Q = Q(d_2)$ имеет максимум при $d_2 = d_1$. Если, наконец, $d_{кр} > d_1$, то зависимость $Q(d_2)$ имеет ясно выраженный максимум. В последнем случае увеличение толщины стенки трубы вначале приводит к возрастанию расхода тепла Q через стенку за счет увеличения охлаждаемой внешней поверхности*. Однако при дальнейшем утолщении стенки теплопередача через нее начинает уменьшаться из-за значительного увеличения ее внутреннего термического сопротивления.

Такое свойство стенки трубы находит применение в различных областях техники. Например, размеры, условия охлаждения и значение теплопроводности изоляции электропроводки подбирают таким образом, чтобы ее наружный диаметр был равен критическому или близок к нему $d_2 \approx d_{кр}$. При этом изолированный электропровод охлаждается лучше оголенного. При проектировании тепловой изоляции трубопроводов ее свойства подбирают таким образом, чтобы выполнялось условие $d_{кр} < d_1$ (где d_1 — внутренний диаметр тепловой изоляции или наружный диаметр изолируемой трубы).

§ 3.3. СТАЦИОНАРНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ В СТЕРЖНЯХ С МАЛЫМ «ПОПЕРЕЧНЫМ» ЧИСЛОМ БИО

Постановка задачи о теплопроводности в тонком стержне. Рассмотрим стационарный процесс теплопроводности в цилиндрическом стержне, для которого заданы следующие условия однозначности: геометрические условия указывают, что прямой цилиндрический стержень имеет поперечное сечение f, периметр П и длину (рис. 3.11).

Физические условия указывают, что материал стержня изотропен, но не однороден. Коэффициент теплопроводности материала зависит от температуры $\lambda = \lambda(t)$ В стержне действуют внутренние источники тепла с переменной мощностью $q_V(x)$ *вт/м*^{3}. Внутреннее термическое сопротивление поперек стержня в любом его сечении мало по сравнению с внешним. Следовательно, $Bi \equiv \alpha d_э/\lambda \ll 1$. Здесь $d_э = 4f/П$ – эквивалентный диаметр поперечного сечения стержня. Поэтому в каждом поперечном сечении стержня его температура распределена почти равномерно.

Временные условия указывают на то, что процесс теплопроводности стационарен, т. е. $\partial t/\partial \tau = 0$.

Граничные условия третьего рода задают переменную величину коэффициент теплоотдачи на поверхности стержня $\alpha = \alpha(x)$, *вт/(м*$^2 \cdot$ ° C), а также температуру жидкости вдали от стержня

$$[-\lambda(t)\,\partial t/\partial n]_{n=-0} = \alpha(x)\,(t|_{n=0} - t_ж).$$

Здесь n — нормаль в любой точке периметра П сечения стержня. Кроме того, заданы некоторые вполне определенные условия теплообмена на обоих концах стержня

* Здесь наблюдается такой же эффект, как и при установке ребер на плоской стенке.

Дифференциальное уравнение теплопроводности в тонком стержне. Стационарное распределение температуры в стержне подчиняется уравнению Фурье

$$\operatorname{div} \lambda(t) \operatorname{grad} t + q_V = 0. \tag{3.46}$$

Это уравнение можно упростить, если учесть, что «поперечное» число Био мало и что распределение температуры t в любом сечении f почти не отличается от средней температуры ${}^f\bar{t}$ в этом сечении:

$$t \approx {}^f\bar{t} \equiv (1/f) \int_f t df. \tag{3.47}$$

Проинтегрируем уравнение (3.46) по сечению f. Полагая, что ось x направлена по оси стержня, получаем

$$\int_f \left[\frac{\partial}{\partial y} \lambda(t) \frac{\partial t}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \lambda(t) \frac{\partial t}{\partial z} \right] dz\, dy + \int_f \frac{\partial}{\partial x} \lambda(t) \frac{\partial \bar{t}}{\partial x} df + \int_f q_V(x)\, df = 0. \tag{3.48}$$

В соответствии с теоремой Грина имеем

$$\int_f \left[\frac{\partial}{\partial y} \lambda(t) \frac{\partial t}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \lambda(t) \frac{\partial t}{\partial z} \right] df = \int_\Pi \lambda(t) \frac{\partial t}{\partial n} \Big|_{n=-0} d\Pi,$$

где n — нормаль в любой точке периметра Π сечения стержня f. Учитывая граничные условия третьего рода, получаем

$$\int_\Pi \lambda(t) \frac{\partial t}{\partial n} \Big|_{n=-0} d\Pi = -\int_\Pi \alpha(x) (t|_{n=0} - t_ж)\, d\Pi.$$

Так как для каждого сечения коэффициент теплоотдачи постоянен ($\alpha = \text{const}$) и $t|_{n=0} \approx {}^f\bar{t}$, то

$$\int_\Pi \lambda(t) \frac{\partial t}{\partial n} \Big|_{n=-0} d\Pi = \alpha(x) ({}^f\bar{t} - t_ж)\, \Pi. \tag{3.49}$$

Далее, на основании уравнения (3.47) имеем

$$\int_f \frac{\partial}{\partial x} \lambda(t) \frac{\partial t}{\partial x} df \approx f \frac{d}{dx} \lambda({}^f\bar{t}) \frac{d\bar{t}}{dx}. \tag{3.50}$$

Подставив соотношения (3.49), (3.50) в уравнение (3.48) и преобразовав его, получим

$$\frac{d}{dx} \left[\lambda \left({}^f\bar{t} \right) \frac{d\, {}^f\bar{t}}{dx} \right] - \frac{\alpha(x)\, \Pi}{f} ({}^f\bar{t} - t_ж) + {}^f\bar{q}_V(x) = 0, \tag{3.51}$$

где ${}^f\bar{q}_V$ — мощность внутренних источников тепла, средняя по сечению стержня.

Дифференциальное уравнение (3.51) описывает распределение средней по сечению f температуры ${}^f\bar{t}$ вдоль оси в прямом цилиндрическом стержне, который имеет переменные значения теплопроводности, внутренних источников тепла и коэффициента теплоотдачи.

К задаче о теплопроводности в тонком стержне сводятся многие технические расчеты. В качестве примеров укажем на расчет поля температуры вдоль регулирующих стержней ядерного реактора или на расчет погрешностей в показаниях термометра, помещенного в гильзу.

Тепловой расчет гильзы термометра. Гильзу термометра (рис. 3.12) можно представить в виде стержня с поперечным сечением $f = \pi d_{ср} \delta$ и периметром $\Pi =$

$= \pi d_{ср}$. Если $\lambda = \text{const}$ и внутренние источники тепла отсутствуют, то уравнение (3.51) принимает следующий вид:

$$(d^2\vartheta/dx^2) + m^2\vartheta = 0, \tag{3.52}$$

где

$$\vartheta \equiv {}^{f}\bar{t} - t_{ж} \text{ и } m^2 \equiv \alpha\Pi/(\lambda f) \approx \alpha/(\lambda\delta).$$

Для определения погрешностей в показаниях термометра из-за теплопроводности вдоль гильзы определим ϑ_l при $x = l$ для граничных условий:

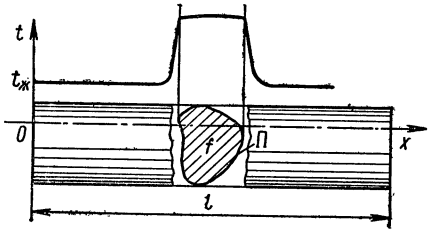


Рис. 3.11. Распределение температуры в поперечном сечении тонкого стержня

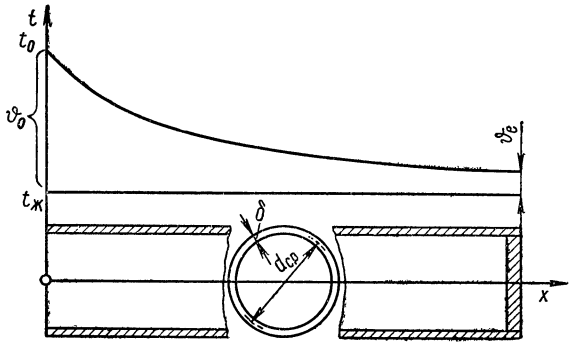


Рис. 3.12. Распределение температуры вдоль гильзы термометра

$$\vartheta|_{x=0} = \vartheta_0 \quad \text{и} \quad d\vartheta/dx|_{x=l} \approx 0. \tag{3.53}$$

Решение уравнения (3.52), удовлетворяющее граничным условиям (3.53), имеет следующий вид: $\vartheta = \vartheta_0 \operatorname{ch} m\,(x - l)/(\operatorname{ch} ml)$. При этом погрешность в показаниях термометра, расположенного в гильзе, равна

$$\vartheta|_{x=l} = \vartheta_0/\operatorname{ch}(ml). \tag{3.54}$$

Следовательно, для уменьшения этой погрешности необходимо уменьшать ϑ_0, увеличивать l и $m \equiv \sqrt{\alpha/(\lambda\delta)}$.

§ 3.4. НЕЛИНЕЙНЫЕ СТАЦИОНАРНЫЕ ЗАДАЧИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Если коэффициент теплопроводности зависит от температуры тела, то дифференциальное уравнение Фурье нелинейно. Уравнение также является нелинейным если поверхность тела охлаждается через излучение. При решении задач первого типа очень удобным оказывается введение переменной Кирхгофа, позволяющей линеализировать уравнение.

Рассмотрим задачи, причиной нелинейности которых является граничное условие. С этой целью определим поле температуры T и плотность теплового потока q через полуограниченный тонкий стержень (площадь поперечного сечения F, периметр П, максимальный диаметр d), на конце которого поддерживается постоянная температура T_0, а собственное излучение поверхности подчиняется степенному закону $q_{соб} = CT^n$.

Дифференциальное уравнение теплопроводности в тонком стержне принимает следующий вид:

$$d^2T/dx^2 = CT^n\Pi/F. \tag{3.55}$$

Граничные условия

$$T\,(0) = T_0; \quad dT\,(x \to \infty)/dx \to 0. \tag{3.56}$$

Интегрируя уравнение (3.55), получаем решение задачи с учетом граничных условий (3.56) в следующем виде:

$$\frac{T}{T_0}=\left(1+\sqrt{\frac{(n-1)^2}{2(n+1)}\left(\frac{x}{d}\right)^2\frac{\Pi}{F}\frac{dC}{\lambda}T_0^{n-1}}\right)^{-2/(n-1)}; \qquad (3.57)$$

$$\frac{q_0 d}{\lambda T_0}=\sqrt{\frac{2}{n+1}\frac{\Pi}{F}\frac{dC}{\lambda}T_0^{n-1}}. \qquad (3.58)$$

Если собственное излучение стержня подчиняется закону Стефана—Больцмана, а стержень серый, то $n = 4$, $C = C_0\varepsilon$. Величину $(\Pi/F)\,(dC/\lambda)\,T_0^{n-1} \equiv B$ можно рассматривать в качестве отношения максимального внутреннего поперечного термического сопротивления $\Pi d^2_{\text{макс}}/(\lambda F)$ к наименьшему значению внешнего термического сопротивления $1/C_0T^{n-1}$. Поэтому уравнение (3.55) и следствия из него справедливы только при малых значениях радиационного числа Био $B \ll 1$.

§ 3.5. НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ В ТОНКОЙ ПЛАСТИНЕ

Постановка задачи для граничных условий третьего рода. Рассмотрим нестационарное поле температуры, которое возникает в пластине, опущенной в поток нагретой жидкости. Геометрические условия задают тонкую пластину толщиной δ (рис. 3.13). Физические условия указывают, что пластина сделана из однородного и изотропного материала; внутренние источники тепла отсутствуют. Следовательно, $\lambda = \text{const}$, $C_v = \text{const}$ и $q_V = 0$. Временные условия указывают, что перед началом нагревания пластина имеет температуру t_0, а при длительном нагревании температура во всех точках пластины стремится к температуре нагревающей жидкости $t_ж$. Следовательно, временные условия задают начальное и конечное распределения температуры в пластине:

$$t|_{\tau=0};\ -\delta \leqslant x \leqslant +\delta = t_0;$$

$$t|_{\tau\to\infty};\ -\delta \leqslant x \leqslant +\delta \to t_ж.$$

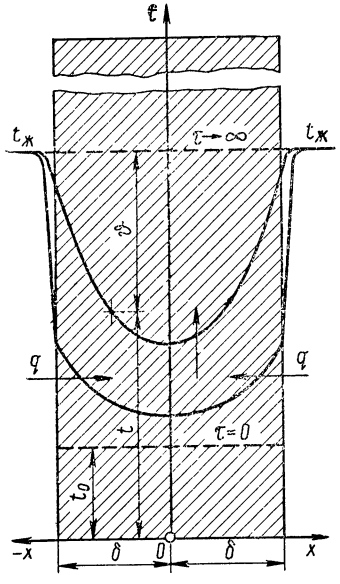


Рис. 3.13. Нестационарное поле температуры в пластине при ее двустороннем нагревании

Граничные условия третьего рода задают условия теплообмена пластины с нагретой жидкостью. Для правой и левой поверхностей пластины соответственно имеем:

$$-\lambda\left.\frac{\partial t}{\partial x}\right|_{x=+\delta-0;\ \tau\geqslant 0} = -\alpha\,(t_ж - t|_{x=+\delta})_{\tau\geqslant 0};$$

$$-\lambda\left.\frac{\partial t}{\partial x}\right|_{x=-\delta+0;\ \tau\geqslant 0} = +\alpha\,(t_ж - t|_{x=-\delta})_{\tau\geqslant 0}.$$

Последнее уравнение можно заменить более простым условием симметрии поля температуры $\partial t/\partial x|_{x=0;\ \tau\geqslant 0} = 0$.

Для заданных условий однозначности дифференциальное уравнение Фурье значительно упрощается и принимает следующий вид: $\partial t/\partial\tau = a_v\partial^2 t/\partial x^2$.

В этих уравнениях неизвестным является распределение температуры в пластине, т. е. функция $t = t\,(x, \tau)$. При этом величины δ, α, λ, a, $t_ж$ и t_0 следует рассматривать в качестве заданных параметров. Математическую формулировку задачи можно несколько упростить, если ввести величину избыточной температуры $\vartheta \equiv t_ж - t$.

Тогда уравнение Фурье, начальные и граничные условия принимают следующий вид:

$$\partial\vartheta/d\tau = a_v \partial^2\vartheta/\partial x^2; \tag{3.59}$$

$$\vartheta|_{\tau=0;\ 0\leqslant x\leqslant +\delta} = t_{ж} - t_0 \equiv \Delta t; \tag{3.60}$$

$$\vartheta|_{\tau\to\infty;\ 0\leqslant x\leqslant \delta} \to 0; \tag{3.61}$$

$$\lambda\partial\vartheta/\partial x|_{x=+\delta-0;\ \tau\geqslant 0} = \alpha\vartheta|_{x=+\delta;\ \tau\geqslant 0}; \tag{3.62}$$

$$\partial\vartheta/\partial x|_{x=0;\ \tau\geqslant 0} = 0. \tag{3.63}$$

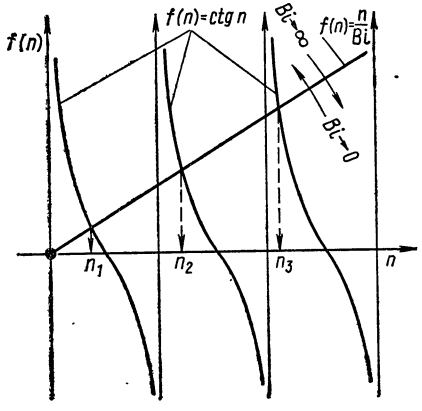


Рис. 3.14. Схема графического решения трансцендентного уравнения ctg $n = n/\mathrm{Bi}$

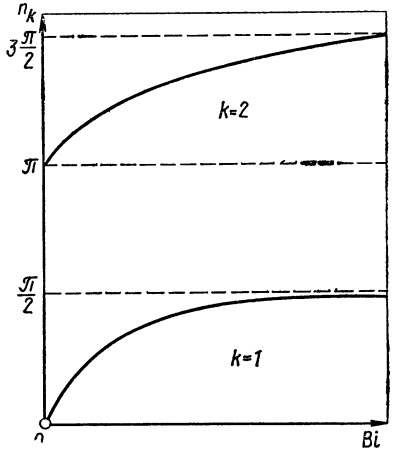


Рис. 3.15. Характер зависимости собственных чисел от числа Био

Расчет нагревания пластины методом разделения переменных. В соответствии с методом разделения переменных поле избыточной температуры $\vartheta(x, \tau)$ необходимо представить в виде произведения двух функций $X(x)$ и $T(\tau)$, каждая из которых зависит только от одного аргумента

$$\vartheta = T(\tau)\, X(x). \tag{3.64}$$

Подставив соотношение (3.64) в уравнение (3.59) и разделив переменные, получим $(1/T)(dT/d\tau) = (a_v/X)(d^2X/dx^2)$. Левая часть этого уравнения не зависит от x: $(1/T)(dT/d\tau) \neq f(x)$, а правая не зависит от τ: $(a_v/X)(d^2X/dx^2) \neq f(\tau)$. Следовательно, общее значение правой и левой частей этого уравнения не должно зависеть ни от x, ни от τ; поэтому $(1/T)(dT/d\tau) = (a_v/X)(d^2X/dx^2) = \mathrm{const}$. Таким образом, мы получили два уравнения:

$$(1/T)(dT/d\tau) = \mathrm{const}; \tag{3.65}$$

$$(a_v/X)(d^2X/dx^2) = \mathrm{const}. \tag{3.66}$$

Из уравнения (3.65) находим, что $T = C_1 \exp(\mathrm{const}\,\tau)$, где C_1 — постоянная интегрирования. Из условия (3.61) следует, что при нагревании пластины $\partial\vartheta/\partial\tau > 0$. Следовательно, и $dT/d\tau < 0$. Последнее неравенство будет выполнено, если $\mathrm{const} \equiv -C_2^2 < 0$. Тогда

$$T = C_1 \exp(-C_2^2\tau), \tag{3.67}$$

и вместо уравнения (3.66) получим $d^2X/dx^2 + C_2^2X/a_v = 0$. Общий интеграл последнего уравнения имеет следующий вид:

$$X = C_3 \sin\left(\frac{C_2}{\sqrt{a_v}}\, x\right) + C_4 \cos\left(\frac{C_2}{\sqrt{a_v}}\, x\right).$$

Используя условие симметрии (3.63), находим $C_3 = 0$. Следовательно,

$$X = C_4 \cos\left(C_2 x/\sqrt{a_v}\right). \tag{3.68}$$

Подставив уравнения (3.68) и (3.67) в уравнение (3.64), получим

$$\vartheta = C_5 \exp\left(-C_2^2 \tau\right) \cos\left(C_2 x/\sqrt{a_v}\right). \tag{3.69}$$

Для определения постоянных C_2 и C_5 имеем начальное условие (3.60) и граничное (3.62). Чтобы найти C_2, полученное решение (3.69) надо подставить в уравнение (3.62). После преобразования получим трансцендентное уравнение для C_2: $(\lambda/\alpha) \times \times (C_2/\sqrt{a_v}) = \operatorname{ctg}(C_2\delta/\sqrt{a_v})$. Если обозначить $C_2\delta/\sqrt{a_v} \equiv n$ и $\alpha\delta/\lambda \equiv \mathrm{Bi}$, то уравнение для определения C_2 приобретет следующий вид:

$$n/\mathrm{Bi} = \operatorname{ctg} n. \tag{3.70}$$

Схема графического решения этого уравнения показана на рис. 3.14. На этом рисунке видно, что уравнение (3.70) имеет бесчисленное количество решений n_k ($k = 1, 2, 3, \ldots$). Величины n_k называют *собственными числами* задачи. Из уравнения (3.70) и рис. 4.2 следует также, что значение собственного числа зависит от его порядкового номера k и числа Био: $n_k = n_k(k, \mathrm{Bi})$. Эта зависимость протабулирована в работе [14] и схематически изображена на рис. 3.15. Таким образом, постоянная C_2 имеет бесчисленное количество значений: $C_2 = n_k \sqrt{a_v}/\delta$ ($k = 1, 2, 3, \ldots$). Подставив значение C_2 в уравнение (3.69), получим частное решение задачи:

$$\vartheta_k = C_5 \exp\left(-n_k^2 a\tau/\delta\right) \cos\left(n_k x/\delta\right). \tag{3.71}$$

Однако это уравнение нельзя использовать в качестве расчетной формулы по двум причинам: оно приводит к множеству решений ϑ_k ($k = 1, 2, 3, \ldots$) и не позволяет определить C_5 из начального условия (3.60).

Для устранения этих затруднений общее решение рассматриваемой задачи представляют в виде суммы всех частных решений*:

$$\vartheta = \sum_{k=1}^{\infty} \vartheta_k = \sum_{k=1}^{\infty} C_5 \exp\left(-n_k^2 a\tau/\delta^2\right) \cos\left(n_k x/\delta\right). \tag{3.72}$$

Подставив уравнение (3.74) в начальное условие (3.60), получим $\Delta t = \sum_{k=1}^{\infty} C_5 \cos\left(n_k x/\delta\right)$.

Для определения C_5 воспользуемся так называемым свойством «ортогональности» тригонометрических функций. Для этого правую и левую части последнего уравнения умножим на $\cos\left(n_l x/\delta\right)$, а затем проинтегрируем в пределах $0 \leqslant x/\delta \leqslant 1$:

$$\Delta t \int_0^1 \cos\left(n_l x/\delta\right) d\left(x/\delta\right) = \sum_{k=1}^{\infty} C_5 \int_0^1 \cos\left(n_k x/\delta\right) \cos\left(n_l x/\delta\right) d\left(x/\delta\right). \tag{3.73}$$

Здесь l — любое, но зафиксированное значение k. Свойство «ортогональности» в рассматриваемом случае записывается в виде

$$\int_0^1 \cos\left(n_k x/\delta\right) \cos\left(n_l x/\delta\right) d\left(x/\delta\right) = \begin{cases} 0, & \text{если } k \neq l; \\ \int_0^1 \cos^2\left(n_l x/\delta\right) d\left(x/\delta\right), & \text{если } k = l. \end{cases} \tag{3.74}$$

Подставив уравнение (3.74) в уравнение (3.73), получим

$$C_5 = \Delta t \, \frac{\int_0^1 \cos\left(n_l x/\delta\right) d\left(x/\delta\right)}{\int_0^1 \cos^2\left(n_l x/\delta\right) d\left(x/\delta\right)}.$$

* Этот прием можно использовать только для линейных дифференциальных уравнений и для линейных начальных и граничных условий.

Подставив найденное выражение для C_5 в уравнение (3.72), после вычислений получим расчетное уравнение

$$\frac{t_ж - t}{t_ж - t_0} = 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin n_k \cos (n_k x/\delta)}{n_k + \sin n_k \cos n_k} \exp (-n_k^2 a\tau/\delta^2),$$

где $n_k = n_k$ (k, Bi) определяется по таблице, представленной в работе [14], а l заменено на k, так как l есть любое значение k.

Величину $a\tau/\delta^2$ называют числом Фурье и обозначают Fo, а величину $(t_ж - t)/(t_ж - t_0) \equiv \theta$ называют безразмерной температурой. Теперь расчетное уравнение принимает следующий вид:

$$\theta = 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin n_k \cos (n_k X)}{n_k + \sin n_k \cos n_k} \exp (-n_k^2 \text{Fo}). \qquad (3.75)$$

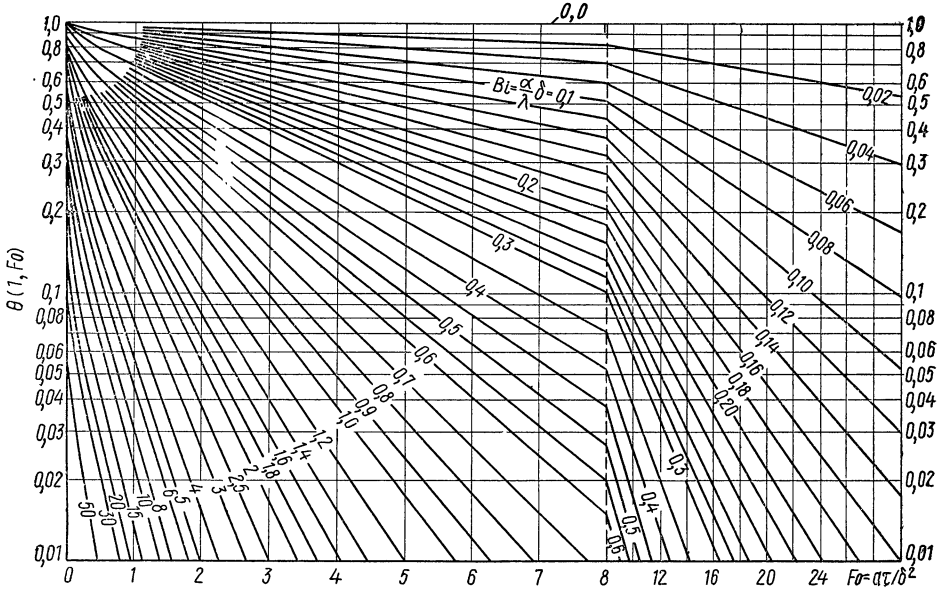


Рис. 3.16. График для расчета температуры поверхности пластины

Расчетные графики. Использовать уравнение (3.75) для практических расчетов неудобно, так как это связано с суммированием ряда и определением собственных чисел. Для упрощения задачи уравнение (3.75) представляют в виде вспомогательных расчетных графиков, изображенных на рис. 3.16 и 3.17. Для этого используется то обстоятельство, что расчетное уравнение (3.75) связывает четыре безразмерные величины: θ, X, Bi и Fo и имеет поэтому следующую структуру: $\theta = \theta$ (X, Bi, Fo). Кроме того, во многих практических расчетах необходимо определять либо температуру $\theta_1 = \theta$ ($X = 1$, Bi, Fo) на поверхности пластины, где $X = 1$, либо температуру $\theta_0 = \theta$ ($X = 0$, Bi, Fo) в ее средней плоскости, где $X = 0$. Уравнения $\theta_1 = \theta_1$ (Bi, Fo) и $\theta_0 = \theta_0$ (Bi, Fo) изображены в полулогарифмических координатах (см. рис. 3.16 и 3.17), где по оси ординат отложены логарифмы значений величины θ_1 или θ_0, а по оси абсцисс — число Фурье; число Био при этом используется в качестве параметра. Пользуясь этими графиками, можно выполнять расчеты трех типов.

Заданы продолжительность нагревания (охлаждения) пластины, т. е. Fo, и интенсивность теплоотдачи на ее поверхности, т. е. число Био. Необходимо определить температуры θ_1 и θ_0.

Заданы θ_1 (или θ_0) и Bi. Необходимо определить Fo, т. е. продолжительность нагрева (охлаждения).

Заданы Fo и θ_1 (или θ_0). Необходимо определить потребную интенсивность теплоотдачи на поверхностях пластины, т. е. число Био.

Из рис. 3.16 и 3.17 видны преимущества безразмерного расчетного уравнения. Действительно, решение этой задачи, представленное в виде связи между размерными величинами, имеет следующий вид: $\vartheta = \vartheta(x,\ \tau,\ a_v,\ \delta,\ \lambda,\ \alpha,\ \Delta t)$ и содержит восемь размерных величин, в то время как в безразмерной форме [$\theta = \theta\ (X,$ Fo, Bi)] это решение содержит всего четыре величины, что упрощает построение расчетных графиков.

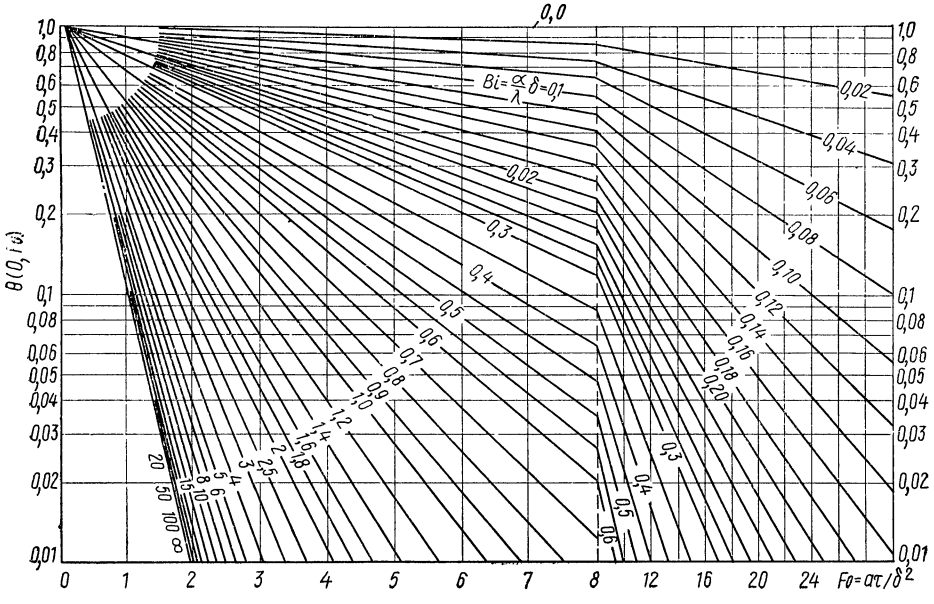


Рис. 3.17. График для расчета температуры в средней плоскости пластины

Теплопроводность в некоторых телах, образованных в результате пересечения тонких пластин. Графики функций θ_1 (Fo, Bi) и θ_0 (Fo, Bi) позволяют рассчитывать нагрев или охлаждение прямоугольных брусьев и параллелепипедов. Действительно, каждое из этих тел можно рассматривать как результат пересечения двух или трех взаимно перпендикулярных тонких пластин, имеющих такие же условия однозначности, как брус или параллелепипед. При этом оказывается, что безразмерное поле температуры, например, в брусе равно произведению безразмерных полей температур θ_x и θ_y в тонких пластинах, пересечение которых под прямым углом и образует рассматриваемый брус:

$$\theta = \theta_x \theta_y, \tag{3.76}$$

где

$$\theta_y = \theta_y\ (X,\ \mathrm{Fo}_x,\ \mathrm{Bi}) \text{ и } \theta_x = \theta_x\ (Y,\ \mathrm{Fo}_y,\ \mathrm{Bi}_y).$$

Кроме того, $X \equiv x/\delta_x$; $Y \equiv y/\delta_y$; $\mathrm{Fo}_x \equiv a_x\tau/\delta_x^2$; $\mathrm{Fo}_y \equiv a_v\tau/\delta_y^2$; $\mathrm{Bi}_x \equiv \alpha\delta_x/\lambda_F$ и $\mathrm{Bi}_y \equiv \alpha\delta_y/\lambda_F$.

Это правило справедливо и для других тел, которые можно рассматривать как результат пересечения двух или трех тел простой формы, имеющих только один характерный размер. Например, короткий цилиндр можно рассматривать как результат пересечения длинного цилиндра и тонкой пластины под прямым углом друг к другу и т. д.

Докажем справедливость этого правила на частном примере прямоугольного бруса, изображенного на рис. 3.18. Брус выполнен из однородного изотропного материала и не имеет внутренних источников тепла. Нестационарное поле избыточной температуры $\vartheta \equiv t_ж - t$ в брусе при его нагревании в потоке жидкости подчиняется уравнению Фурье

$$\partial\vartheta/\partial\tau = a_v\,(\partial^2\vartheta/\partial x^2 + \partial^2\vartheta/\partial y^2), \tag{3.77}$$

а также начальным и граничным условиям:

$$\vartheta\,|_{\tau=0;\ 0\leqslant x\leqslant\delta_x;\ 0\leqslant y\leqslant\delta_y} = \Delta t; \tag{3.78}$$

$$\vartheta\,|_{\tau\to\infty;\ 0\leqslant x\leqslant\delta_x;\ 0\leqslant y\leqslant\delta_y} \to 0; \tag{3.79}$$

$$\left.\begin{aligned} |\,\lambda_F\,\partial\vartheta/\partial x + \alpha\vartheta\,|_{x=+\delta_x-0;\ \tau\geqslant 0} &= 0;\\ |\,\lambda_F\,\partial\vartheta/\partial y + \alpha\vartheta\,|_{y=+\delta_y-0;\ \tau\geqslant 0} &= 0; \end{aligned}\right\} \tag{3.80}$$

$$\left.\begin{aligned} \partial\vartheta/\partial x\,|_{x=0;\ \tau\geqslant 0;\ 0\leqslant y\leqslant\delta_y} &= 0;\\ \partial\vartheta/\partial x\,|_{y=0;\ \tau\geqslant 0;\ 0\leqslant x\leqslant\delta_x} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{3.81}$$

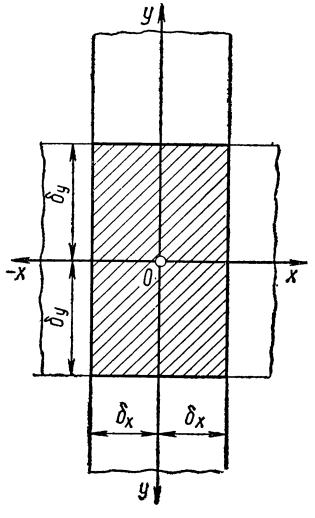


Рис. 3.18. Прямоугольный брус как результат пересечения двух тонких пластин

Покажем, что уравнение (3.76) удовлетворяет всем условиям (3.77)—(3.81) Для этого перепишем его в другой форме:

$$\vartheta = \vartheta_x\ \vartheta_y/\Delta t, \tag{3.82}$$

где $\vartheta_y = \vartheta_y(x, \tau)$ и $\vartheta_x = \vartheta_x(y, \tau)$ — нестационарные поля избыточной температуры в тонких пластинах, пересечение которых образует рассматриваемый брус. При этом предполагается, что процессы теплопроводности в этих пластинах имеют такие же физические, временны́е и граничные условия, как и в брусе.

Подставив уравнение (3.82) в уравнения (3.77)—(3.81) и учтя последние замечания, получим

$$\Delta t\vartheta_x\left(\frac{\partial\vartheta_y}{\partial\tau} - a_v\frac{\partial^2\vartheta_y}{\partial x^2}\right) + \Delta t\vartheta_y\left(\frac{\partial\vartheta_x}{\partial\tau} - a_v\frac{\partial^2\vartheta_x}{\partial y^2}\right) = 0;$$

$$\frac{\Delta t\,\Delta t}{\Delta t} = \Delta t; \quad \left.\frac{\vartheta_x\,\vartheta_y}{\Delta t}\right|_{\tau\to\infty} \to 0;$$

$$\left|\lambda_F\,\frac{\vartheta_x}{\Delta t}\,\frac{\partial\vartheta_y}{\partial x} + \alpha\,\frac{\vartheta_y\,\vartheta_x}{\Delta t}\right|_{x=\delta_x-0;\ \tau\geqslant 0} = 0;$$

$$\left|\lambda_F\,\frac{\vartheta_y}{\Delta t}\,\frac{\partial\vartheta_x}{\partial y} + \alpha\,\frac{\vartheta_x\,\vartheta_y}{\Delta t}\right|_{y=+\delta_y-0;\ \tau\geqslant 0} = 0;$$

$$\left.\frac{\vartheta_x}{\Delta t}\,\frac{\vartheta_y}{\partial x}\right|_{x=0;\ \tau\geqslant 0} = 0;$$

$$\left.\frac{\vartheta_y}{\Delta t}\,\frac{\vartheta_x}{\partial y}\right|_{y=0;\ \tau\geqslant 0} = 0.$$

Следовательно, уравнение (3.82), а значит, и уравнение (3.76) удовлетворяют всем условиям задачи о нагревании бруса в потоке жидкости. Поэтому уравнение (3.76) можно использовать для расчета нагревания бруса.

Изложенный прием значительно расширяет область применения графиков (см. рис. 3.16 и 3.17). Аналогичные графики [14] для длинных цилиндров в сочетании с приведенными графиками для пластины позволяют рассчитывать нагревание (охлаждение) коротких цилиндров, которые можно рассматривать как результат пересечения длинного цилиндра и тонкой пластины.

Влияние чисел Био и Фурье на поле температуры в пластине. С увеличением числа Фурье сходимость ряда в уравнении (3.75) улучшается, так как каждое последующее собственное число n_{k+1} больше предыдущего n_k. Поэтому начиная с некоторого значения числа Фурье этот ряд с достаточной точностью можно заменить его первым членом:

$$\theta \approx 2 \frac{\sin n_1 \cos (n_1 X)}{n_1 + \sin n_1 \cos n_1} \exp (-n_1^2 \mathrm{Fo}) = A_1 \exp (-n_1^2 \mathrm{Fo}). \qquad (3.83)$$

Логарифмируя последнее уравнение, находим $\ln \theta \approx \ln A_1 - n_1^2 \mathrm{Fo}$. Следовательно, в полулогарифмических координатах ($\ln \theta$, Fo) расчетную формулу начиная с некоторого значения Fo можно представить в виде прямой линии. Рис. 3.16 и 3.17 подтверждают это соображение.

Область вырождения формулы (3.75) в первый член ряда принято называть *регулярным тепловым режимом*. Регулярное поле избыточной температуры

$$\vartheta = A_1 (X)\, \Delta t \exp (-n_1^2 \mathrm{Fo})$$

обладает замечательным свойством: оно остается подобным самому себе во все последующие моменты времени. Действительно, отношение избыточных температур $\vartheta_А$ и $\vartheta_Б$ в точках с абсциссами $X_А$ и $X_Б$ не зависит от числа Fo, т. е. от времени:

$$\frac{\vartheta_А}{\vartheta_Б} = \frac{A_1 (X_А)\, \Delta t \exp (-n_1^2 \mathrm{Fo})}{A_2 (X_Б)\, \Delta t \exp (-n_1^2 \mathrm{Fo})} = \frac{A_1 (X_А)}{A_2 (X_Б)}.$$

Такие процессы называют *автомодельными во времени*. Это свойство регулярного теплового режима удобно использовать для определения понятия о регулярном режиме (см. § 4.2).

При малых значениях числа Фурье ($\mathrm{Fo} \ll 1$) ряд в расчетном уравнении сходится весьма слабо. Для расчетов теплопроводности в этой области удобнее пользоваться операторным методом [14].

Анализ влияния числа Био на поле температуры в пластине начнем с рассмотрения случая, когда $\mathrm{Bi} \to \infty$, тогда (см. рис. 3.14 и 3.15) имеем:

$$n_1 \to \pi/2;$$
$$n_2 \to 3\pi/2;$$
$$n_k \to (2k-1)\,\pi/2,$$

при этом $\sin n_k \to \sin (2k-1)\,\pi/2 = (-1)^{k-1}$; $\cos n_k \to \cos (2k-1)\,\pi/2 = 0$ а уравнение (3.75) принимает следующий вид:

$$\theta \Big|_{\mathrm{Bi}\to\infty} \to \frac{4}{\pi} \sum_{k=1}^{k\to\infty} \frac{(-1)^{k-1} \cos [(2k-1)\,(\pi/2)\, X]}{2k-1} \exp [-(2k-1)^2\, (\pi^2/4)\, \mathrm{Fo}].$$

В этом случае температура θ_1 на охлаждаемой поверхности пластины, где $X = 1$ равна нулю:

$$\theta_1 \Big|_{\mathrm{Bi}\to\infty} \to \frac{4}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1} \cos [(2k-1)\,(\pi/2)] \exp [-(2k-1)^2\, (\pi^2/4)\, \mathrm{Fo}]}{2k-1} = 0,$$

так как $\cos (2k-1)\,\pi/2 = 0$.

Следовательно, при $\mathrm{Bi} \to \infty$, когда внутреннее термическое сопротивление значительно превышает внешнее, т. е. $\delta/\lambda \gg 1/\alpha$, температура охлаждаемой поверхности пластины $t|_{x=\delta}$ сразу становится равной температуре нагревающей жидкости t_x. Иначе говоря, при $\mathrm{Bi} \to \infty$ третий род граничных условий переходит в первый. Схема распределения температуры в пластине при $\mathrm{Bi} \to \infty$ показана на рис. 3.19. Из более подробных расчетов [14] следует, что такими свойствами поле температуры обладает при $\mathrm{Bi} \geqslant 100$.

Рассмотрим другой предельный случай, когда внутреннее термическое сопротивление δ/λ мало по сравнению с внешним $1/\alpha$, т. е. когда $\mathrm{Bi} \to 0$. В этом случае

$$n_1 \to 0;$$
$$n_2 \to \pi;$$
$$n_k \to (k-1)\,\pi.$$

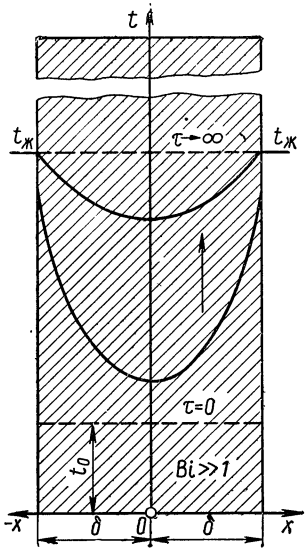


Рис. 3.19. Нестационарное поле температуры в пластине с большим числом Био

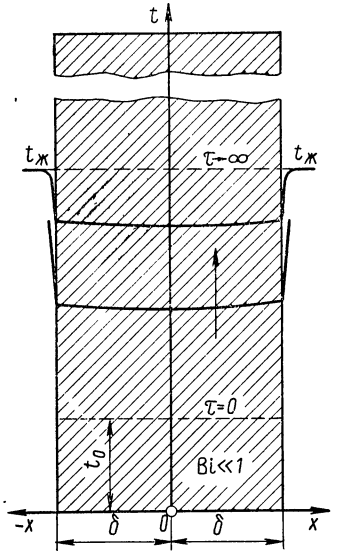


Рис. 3.20. Нестационарное поле температуры в пластине с малым числом Био

Следовательно,

$$A_1 = \lim_{n_1 \to 0} \frac{2 \sin n_1/n_1}{1 + (\sin n_1/n_1)\cos n_1} = 1;$$

$$A_2 = \frac{2 \sin \pi/\pi}{1 + (\sin \pi/\pi)\cos \pi} = 0;$$

. . . . . .

$$A_k = \frac{2 \sin (k-1)\,\pi/[(k-1)\,\pi]}{1 + \{\sin (k-1)\,\pi/[(k-1)\,\pi]\}\cos [(k-1)\,\pi]} = 0.$$

Таким образом, при $k \geqslant 2$ все $A_k \to 0$. Следовательно, при $\theta|_{\mathrm{Bi} \to 0} \to$ $\to \exp(-n_1^2\,\mathrm{Fo})|_{n_1 \to 0} \to 1$.

Далее, рассмотрим случай, когда $\mathrm{Bi} \neq 0$ ($\mathrm{Bi} \ll 1$) (рис. 3.20). В этом случае $\mathrm{tg}\, n_1 \approx n_1$, и из трансцендентного уравнения $n_1/\mathrm{Bi} = 1/\mathrm{tg}\, n_1$ следует, что $n_1 \approx$ $\approx \sqrt{\mathrm{Bi}}$. Поэтому при $\mathrm{Bi} \ll 1$ $\theta \approx \cos(X\sqrt{\mathrm{Bi}})\exp(-\mathrm{Bi}\,\mathrm{Fo})$.

Зависимость θ от абсциссы X при $\mathrm{Bi} \ll 1$ весьма слаба. Поэтому изменение температуры в этом случае происходит главным образом во времени. Характер изменения поля температуры в пластине при $\mathrm{Bi} \ll 1$ показан на рис. 3.20.

Более подробные расчеты указывают, что условие $\mathrm{Bi} \ll 1$ выполняется при $\mathrm{Bi} \leqslant 0{,}1$ [14]. Таким образом, предельные случаи $\mathrm{Bi} \gg 1$ и $\mathrm{Bi} \ll 1$ соответствуют условиям $\mathrm{Bi} \geqslant 100$ и $\mathrm{Bi} \leqslant 0{,}1$, а область изменения числа Био от 0,1 до 100 является промежуточной. В этой области расчет теплопроводности в пластине следует выполнять, пользуясь уравнением (3.75) или соответствующими графиками.

Пластина с внутренними источниками тепла. Рассмотрим тонкую однородную и изотропную пластину, которая находится в потоке жидкости, температура кото

рой $t_ж$. В начальный момент времени в пластине начинает выделяться тепло вследствие действия внутренних источников, имеющих постоянную мощность q_V.

Нестационарное поле температуры в пластине подчиняется уравнению Фурье

$$\partial t/\partial \tau = a_v \partial^2 t/\partial x^2 + q_V/C_v, \tag{3.84}$$

начальным и граничным условиям

$$t\,|_{\tau=0} = t_ж; \quad -\lambda_F \left.\frac{\partial t}{\partial x}\right|_{x=+\delta-0} = \alpha\,(t\,|_{x=\delta} - t_ж), \tag{3.85}$$

а также условию симметрии

$$\partial t/\partial x\,|_{x=0;\ \tau\geqslant 0} = 0. \tag{3.86}$$

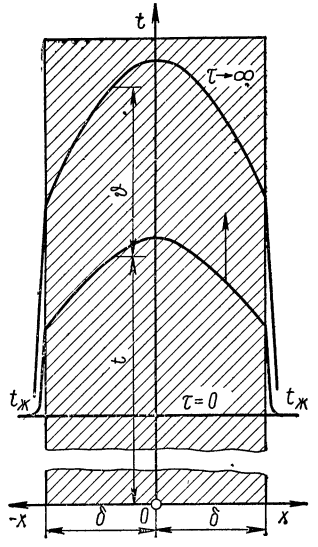


Рис. 3.21. Нестационарное поле температуры в пластине с внутренними источниками тепла

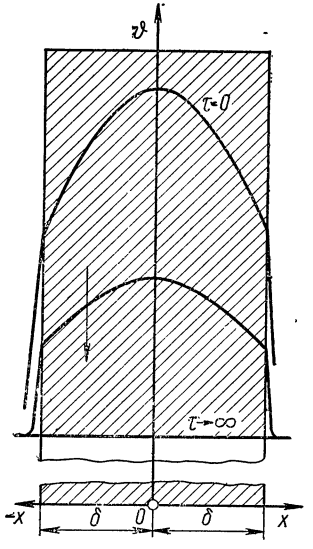


Рис. 3.22. Нестационарное поле избыточной температуры в пластине с внутренними источниками тепла

По истечении длительного промежутка времени в пластине устанавливается стационарное распределение температуры

$$t_\infty \equiv \lim_{\tau\to\infty} t = t_ж + [q_V\,\delta^2/(2\lambda_F)]\,(1 + 2/\mathrm{Bi} - x^2/\delta^2). \tag{3.87}$$

В уравнениях (3.84)—(3.87) величины a_v, C_v, q_V, λ, α, δ являются заданными параметрами. Характер поля температуры в пластине показан на рис.3.21. Расчет теплопроводности в рассматриваемом случае существенно упрощается, если ввести избыточную температуру $\vartheta \equiv t_\infty - t$, отсчитанную от стационарного поля $t_\infty(x)$. Заметим, что стационарное поле $t_\infty(x)$ подчиняется следующему уравнению и граничным условиям:

$$\left.\begin{aligned} &-\lambda_F\,(\partial t_\infty/\partial x)\,|_{x=+\delta-0} = \alpha\,(t_\infty\,|_{x=\delta} - t_ж);\\ &\partial t_\infty/\partial\tau = a_v\,(\partial^2 t_\infty/\partial x^2) + (q_V/C_v);\quad (\partial t_\infty/\partial x)\,|_{x=0} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{3.88}$$

Вычитая уравнения (3.84) и (3.86) из уравнений (3.88), получаем

$$\partial\vartheta/\partial\tau = a_v\,\partial^2\vartheta/\partial x^2; \tag{3.89}$$

$$\left.\begin{aligned} &-\lambda_F \left.\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\right|_{x=+\delta-0} = \alpha\vartheta\,|_{x=\delta};\\ &\vartheta\,|_{\tau=0} = |(q_V\,\delta^2/2\lambda_F)\,(1 + 2/\mathrm{Bi} - x^2/\delta^2);\\ &(\partial\vartheta/\partial x)\,|_{x=0;\ \tau\geqslant 0} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{3.90}$$

Характер изменения поля избыточной температуры ϑ показан на рис. 3.22. Решение задачи (3.90) выполняется методом разделения переменных, так же как это было сделано выше. Применяя этот метод, получаем общее расчетное уравнение

$$\theta \equiv \frac{t_\infty - t}{q_V \delta^2/(2\lambda)} = \sum_{k=1}^{\infty} A_k \cos(n_k X) \exp(-n_k^2 \mathrm{Fo}),$$

где собственные числа n_k подчиняются трансцендентному уравнению (3.70), а величины A_k равны

$$A_k \equiv \frac{\int_0^1 (1 + 2/\mathrm{Bi} - X^2) \cos(n_k X)\, dX}{\int_0^1 \cos(n_k X)\, dX}.$$

Учет зависимости теплоемкости и теплопроводности от температуры. Рассмотрим нагревание пластины, помещенной в поток жидкости. Пластина выполнена из материала, теплоемкость и теплопроводность которого зависят от температуры $C_v = C_v(t)$ и $\lambda = \lambda(t)$. Нестационарное поле температуры в этой пластине описывается следующими уравнениями:

$$\left.\begin{aligned} & C_v(t)\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}\left[\lambda(t)\frac{\partial t}{\partial x}\right]; \\ & t|_{\tau=0;\ 0\leqslant x\leqslant\delta} = t_0; \\ & t|_{\tau=\infty;\ 0\leqslant x\leqslant\delta} \to t_{\text{ж}} > t_0; \\ & (\partial t/\partial x)|_{x=0;\ \tau\geqslant 0} = 0; \\ & -\lambda_F(t)\frac{\partial t}{\partial x}\Big|_{x=+\delta-0} = \alpha(t|_{x=\delta} - t_{\text{ж}}). \end{aligned}\right\} \qquad (3.91$$

Величины δ, α, $t_{\text{ж}}$ и t_0, а также функции $\lambda_F(t)$ и $C_v(t)$ предполагаются заданными. Задача (3.88) является нелинейной, поэтому аналитическое решение ее в общем виде затруднено. Расчет нагревания пластины следует проводить численным методом. Однако когда зависимость теплопроводности и теплоемкости от температуры имеет одинаковый характер: $C_v(t) = (1/a_v)\lambda_F(t)$, т. е. когда температуропроводность материала пластины постоянна*, нелинейную задачу (3.98) можно приближенно свести к линейной, а последнюю решить методом разделения переменных. Для этого введем переменную Кирхгофа

$$\vartheta \equiv \int_t^{t_0} \lambda(t)\, dt. \qquad (3.92$$

Дифференцируя уравнение (3.92) по τ и x, получаем

$$\partial\vartheta/\partial\tau = \lambda(t)(\partial t/\partial\tau); \quad \partial\vartheta/\partial x = \lambda(t)(\partial t/\partial x). \qquad (3.93)$$

Подставив уравнения (3.93) в уравнения (3.91), после преобразования получим

$$\left.\begin{aligned} & \partial\vartheta/\partial\tau = a_v(\partial^2\vartheta/\partial x^2); \quad \vartheta|_{t=0;\ 0\leqslant x\leqslant\delta} = 0; \\ & \vartheta|_{\tau\to\infty;\ 0\leqslant x\leqslant\delta} = \int_{t_0}^{t_{\text{ж}}} \lambda(t)\, dt \equiv \vartheta_{\text{ж}}; \\ & -(\partial\vartheta/\partial x)|_{x=+\delta-0} = \alpha[t(\vartheta)|_{x=\delta} - t_{\text{ж}}]. \end{aligned}\right\} \qquad (3.94$$

* Это условие с хорошей точностью выполняется для ряда веществ, например для шамота

Задача (3.94) содержит нелинейный член $t(\vartheta)$ в граничном условии третьего рода. Дальнейшее упрощение расчета можно провести, если зависимость $\lambda = \lambda(t)$ такова, что в заданном интервале изменения температуры в пластине $t_0 < t < t_ж$ зависимость $t(\vartheta)$ с достаточной точностью можно аппроксимировать линейной функцией. Тогда для правой части граничного условия третьего рода получаем

$$t(\vartheta)|_{x=\delta} \approx C_1 \vartheta|_{x=\delta} + C_2. \tag{3.95}$$

Система уравнений (3.94) и (3.95) является линейной, она может быть решена методом разделения переменных. Необходимо заметить, что условие (3.95) равносильно приближенному условию

$$\lambda \approx \text{const}. \tag{3.96}$$

Действительно, из уравнения (3.95) следует, что

$$dt/d\vartheta \approx C_1 \quad \text{и} \quad d\vartheta/dt \approx 1/C_1.$$

В свою очередь, из уравнения (3.92) находим $d\vartheta/dt = \lambda(t)$. Следовательно, $\lambda \approx 1/C_1$. Однако приближенное условие (3.96) используется только для упрощения правой части граничного условия третьего рода. Все остальные уравнения (3.94) при этом сохраняются без изменений. Необходимо заметить, что уравнения (3.94) становятся линейными также и при $\text{Bi}_{\text{мин}} \equiv \alpha\delta/\lambda_{\text{макс}} \gg 1$. При этом граничное условие третьего рода принимает вид граничного условия первого рода

$$\vartheta|_{x=\delta;\ \tau \geqslant 0} = \vartheta_ж,$$

и нелинейность устраняется.

Рассмотрим, наконец, третий вариант, когда задачу (3.91) можно решить в аналитической форме. Этот вариант соответствует условию $\text{Bi}_{\text{макс}} \equiv \alpha\delta/\lambda_{\text{мин}} \ll 1$. При выполнении последнего условия температура поперек пластины изменяется незначительно. Поэтому в данном случае приближенно справедливо следующее условие:

$$t(x, \tau) \approx {}^V\bar{t}(\tau) \equiv (1/V) \int_V t dV \approx t|_{x=\delta}, \tag{3.97}$$

где ${}^V\bar{t}$ — средняя по объему температура пластины. Чтобы использовать соотношение (3.97), проинтегрируем уравнение Фурье по объему пластины:

$$\int_V C_v(t) \frac{\partial t}{\partial \tau} dV = \int_V \frac{\partial}{\partial x} \lambda(t) \frac{\partial t}{\partial x} dV. \tag{3.98}$$

На основании условия (3.97) имеем

$$\int_V C_v(t) (\partial t/\partial \tau) dV \approx C_v({}^V\bar{t}) (d\,{}^V\bar{t}/d\tau), \tag{3.99}$$

Применяя теорему Остроградского к правой части уравнения (4.40) и используя граничные условия третьего рода, получаем

$$\int_V \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda(t) \frac{\partial t}{\partial x}\right] dV = \int_F \left[\lambda(t) \frac{\partial t}{\partial x}\right]_{x=+\delta-0} dF =$$

$$= \int_F \alpha({}^V\bar{t} - t_ж)\, dF = -\alpha F({}^V\bar{t} - t_ж), \tag{3.100}$$

где F — площадь боковой теплоотдающей поверхности пластины, объем которой равен V. Подставив уравнения (3.99) и (3.100) в уравнение (3.98), найдем

$$VC_v({}^V\bar{t})(d\,{}^V\bar{t}/d\tau) = -\alpha F({}^V\bar{t} - t_ж) \tag{3.101}$$

Разделив переменные и проинтегрировав уравнение (3.101), получим

$$\int_{t_0}^{V\bar{t}} \frac{C_v(V\bar{t})\,d^{V\bar{t}}}{V\bar{t}-t_ж} = \frac{\alpha F}{V}\int_0^{\tau} d\tau = -\alpha F\tau/V. \qquad (3.102)$$

Уравнение (3.102) является решением задачи для $\mathrm{Bi}_{макс} \ll 1$. Это уравнение также справедливо для тела любой формы, которое имеет объем V и площадь поверхности теплоотдачи F.

§ 3.6. РЕГУЛЯРНЫЙ РЕЖИМ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Понятие о регулярном тепловом режиме. Нестационарный процесс теплопроводности называют *регулярным тепловым режимом*, если поле избыточной температуры ϑ автомодельно во времени, т. е. остается подобным себе при изменении времени. Температуру ϑ называют избыточной, если она отсчитана от любой температуры t_0, характеризующей данный процесс теплопроводности*.

В настоящее время известны и находят практическое применение главным образом следующие разновидности регулярного режима.

Экспоненциальный регулярный режим [18] $\vartheta = \Phi_1(1)\exp(-m\tau)$, который наблюдается в телах, имеющих граничные условия третьего рода (см. § 4.1).

Линейный регулярный режим $\vartheta = \Phi_2(1) + m\tau$, который наблюдается при наличии граничных условий второго рода.

Периодический регулярный режим наблюдается при периодическом изменении температуры в какой-либо точке тела.

Указанные типы регулярных режимов используют при экспериментальном определении температуропроводности a и теплопроводности λ различных веществ, а также при определении коэффициента теплоотдачи α. Кроме упомянутых существуют и другие типы регулярных режимов.

В качестве примера укажем на стационарный регулярный режим процесса теплопроводности в длинных стержнях или на регулярный тепловой режим конвективного теплообмена в длинных трубах, когда происходит тепловая стабилизация вдоль потока жидкости.

Таким образом, как типы регулярных режимов, так и области их применения при изучении процессов теплоотдачи весьма разнообразны. Однако все они характеризуются наличием автомодельности поля температуры либо во времени, либо по координатам, либо во времени и по координатам одновременно.

Поэтому представление об автомодельности поля температуры положено в основу определения понятия о тепловом регулярном режиме. Такое определение позволяет использовать одно и то же условие автомодельности для составления уравнений различных типов регулярных режимов.

Некоторые свойства регулярного режима нестационарных процессов теплопроводности. Свойства регулярного режима нестационарных процессов теплопроводности удобно пояснить на частном примере нагрева тонкой пластины. При значениях числа Фурье порядка единицы и выше ($\mathrm{Fo} \geqslant 1$) ряд в расчетной формуле (3.75) с достаточной точностью можно заменить его первым членом $\vartheta \approx A_1 \cos(n_1 X)\exp\left(-\frac{n_1^2 a_v}{\delta^2}\tau\right)$. Величину множителя при τ называют *темпом регулярного режима* и обозначают

$$m \equiv n_1^2 a_v/\delta^2. \qquad (3.103)$$

* Автомодельность поля избыточной температуры может наблюдаться и в стационарном процессе теплопроводности, например вдоль оси стержня. Следовательно, регулярный тепловой режим может возникать и в стационарных условиях.

Поэтому уравнение экспоненциального регулярного режима в пластине имеет вид

$$\vartheta \approx F(x) \exp(-m\tau). \qquad (3.104)$$

Основным свойством поля избыточной температуры ϑ является автомодельность во времени. Это свойство послужило основанием для определения понятия о регулярном режиме. Кроме того, из формулы (3.103) вытекают следующие свойства этого режима:

темп регулярного режима m не зависит ни от координат, ни от времени;

темп m определяется геометрической формой и размерами тела, его физическими свойствами (температуропроводностью), а также условиями теплоотдачи на поверхности тела;

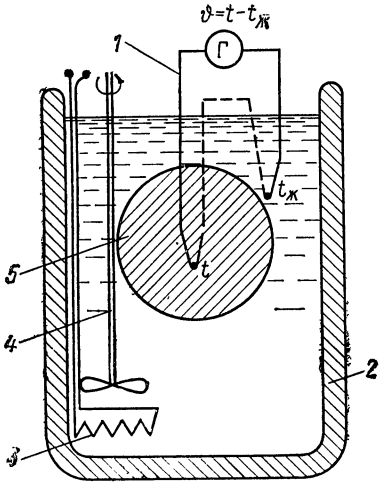


Рис. 3.23. Схема экспериментальной установки для измерения температуропроводности методом регулярного режима:
1 — дифференциальная термопара; *2* — термостат; *3* — нагреватель; *4* — мешалка; *5* — образец

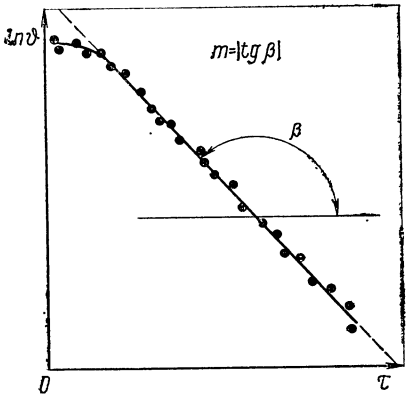


Рис. 3.24. Схема графического определения темпа регулярного режима

характер зависимости поля избыточной температуры ϑ от времени [$\exp(-m\tau)$] определяется граничными условиями и не зависит от начального условия (с точностью до коэффициента пропорциональности);

если система плотно соприкасающихся тел находится в регулярном режиме, то все тела этой системы имеют одинаковое значение темпа m. Действительно, на границе двух тел k и $k+1$ этой системы имеем $F_k(l_{гр}) \exp(-m_k\tau) = F_{k+1}(l_{гр}) \times \exp(-m_{k+1}\tau)$. Это условие сопряжения двух соседних полей температуры выполняется в любой момент времени, если $m_k = m_{k+1} = \ldots = m \ldots$

Использование регулярного режима при экспериментальном определении температуропроводности веществ. Измерение температуропроводности a вещества сводится к измерению темпа m регулярного режима в некотором теле, которое выполнено из заданного вещества и имеет удобную форму (например, шар).

Если тело имеет форму пластины, то, определив m и узнав толщину пластины 2δ, при помощи тождества (3.103) нетрудно вычислить температуропроводность a_0, если известно первое собственное число n_1:

$$a_0 = m(\delta/n_1)^2. \qquad (3.105)$$

Однако величина n_1 зависит от числа Био, т. е. от коэффициента теплоотдачи и теплопроводности, определение которых представляет самостоятельную задачу. Чтобы устранить это затруднение, регулярный режим охлаждения или нагревания

тела (например, пластины) реализуют при больших значениях числа Био (Bi $\geqslant$ 100). При этом $n_1 \approx \pi/2$ (см. рис. 3.19). Тогда уравнение (3.105) упрощается и принимает следующий вид:

$$a_v = m\,(2\delta/\pi)^2. \qquad (3.106)$$

Измерение темпа регулярного режима обычно проводят в следующем порядке. Тело, выполненное из изучаемого материала, нагревают в термостате, в котором поддерживается постоянная температура жидкости (рис. 3.23). Двумя термопарами, включенными «навстречу» друг другу, и гальванометром $Г$ измеряют избыточную температуру $\vartheta = t - t_ж$ в любой точке тела в различные моменты времени τ. Результаты измерений наносят на график (рис. 3.24) в полулогарифмических координатах ($\ln\vartheta$, τ). Темп m определяют, вычислив угловой коэффициент прямой линии, которая образуется после наступления регулярного режима.

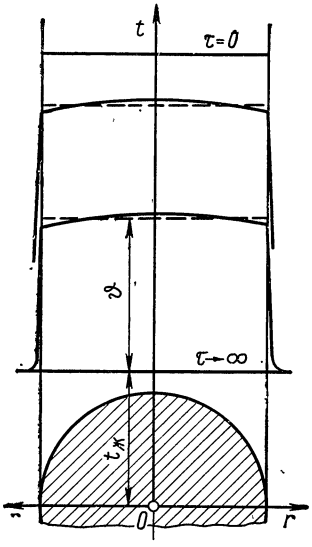


Рис. 3.25. Распределение температуры в теле с малым числом Био

Однако использовать этот метод для определения a_v в лабораторных условиях удобно только для веществ с низкой теплопроводностью ($\lambda \leqslant 0{,}5$). Действительно, при нагревании тела необходимо иметь Bi $\geqslant$ 100. Следовательно, $\lambda \leqslant \alpha\delta/100$. Величина α в термостатах обычного типа не превышает 2000 *вт/(м²* · ° C), а размеры тела не должны превышать $2\delta = 0{,}05$ *м*. Следовательно, $\lambda \leqslant 2000 \cdot 0{,}025/100 = 0{,}5$. Это обстоятельство ограничивает использование регулярного режима для измерения температуропроводности в лабораторных условиях.

Использование регулярного режима для экспериментального определения коэффициента теплоотдачи на поверхности тела, омываемого потоком жидкости. Пусть некоторое тело объемом V и с площадью поверхности F охлаждается в потоке жидкости и имеет малое число Био (Bi $\ll$ 1). Средний коэффициент теплоотдачи $\overline{{}^{F}\alpha}$ на поверхности этого тела можно определить при помощи регулярного теплового режима. Рассмотрим вначале теорию этого вопроса.

Распределение температуры в теле с малым числом Био является почти равномерным, поэтому температура $t\,(x, y, z, \tau)$ в любой точке (x, y, z) тела в данный момент времени τ лишь незначительно отличается от средней по объему V температуры тела $\overline{{}^{V}t}\,(\tau)$ в тот же момент времени (рис. 3.25). Температура на поверхности тела $t\,|_{n=0}$ также мало отличается от средней температуры $\overline{{}^{V}t}$. Следовательно,

$$t\,(x, y, z, \tau) \approx \overline{{}^{V}t}\,(\tau) \equiv (1/V)\int_0^V t\,(x, y, z, \tau)\,dV \approx t\,|_{n=0}.$$

Эти соображения позволяют установить зависимость средней температуры тела $\overline{{}^{V}t}$ от времени τ. Распределение температуры в теле подчиняется уравнению Фурье $\partial t/\partial\tau = a_v\ \mathrm{div\,grad}\,t$ и граничному условию $-\lambda_F \left.\dfrac{\partial t}{\partial n}\right|_{n=-0} = \alpha\,(t\,|_{n=0} - t_ж)$. Интегрируя уравнение Фурье по объему V, получаем

$$\int_V (\partial t/\partial\tau)\,dV = a_v \int_V \mathrm{div\,grad}\,t dV. \qquad (3.107)$$

На основании теоремы Остроградского, а также уравнения и граничного условия третьего рода находим $V\,(d\overline{{}^{V}t}/d\tau) = (\lambda/C_v) \oint (\partial t/\partial n)\,|_{n=-0}\,dF = -\,(1/C_v) \oint \alpha \times$

$\times (t|_{n=0} - t_ж)\, dF$. В свою очередь, $\oint_F \alpha (t|_{n=0} - t_ж)\, dF = {}^F\bar{\alpha} F ({}^V\bar{t} - t_ж)$. Подставив последнее уравнение в предыдущее, получим

$$V \frac{d\,{}^V\bar{t}}{d\tau} = -\frac{{}^F\bar{\alpha}}{C_v} F ({}^V\bar{t} - t_ж)$$

или

$$d\,{}^V\bar{\vartheta}/d\tau = -m\,{}^V\bar{\vartheta}, \tag{3.108}$$

где

$${}^V\bar{\vartheta} \equiv {}^V\bar{t} - t_ж; \quad m \equiv {}^F\bar{\alpha}F/(C_v V). \tag{3.109}$$

Общий интеграл уравнения (3.107) имеет вид ${}^V\bar{\vartheta} = C_1 \exp(-m\tau)$. Следовательно, в этом случае наблюдается экспоненциальный регулярный режим; величина m является темпом изменения регулярного во времени поля температуры. Таким образом, для определения среднего коэффициента теплоотдачи ${}^F\bar{\alpha}$ на поверхности тела с малым числом Био ($Bi \ll 1$) необходимо располагать значениями теплоемкости тела C_v, его объема V и площади поверхности F, а также темпом регулярного режима m. Тогда

$${}^F\bar{\alpha} = mC_v V/F. \tag{3.110}$$

Темп m определяют гальванометром и двумя термопарами, включенными «навстречу» друг другу и измеряющими избыточную температуру $\vartheta \equiv t - t_ж$ в любой точке тела в зависимости от времени τ. Результаты измерений представляют в виде зависимости между $\ln \vartheta$ и τ на графике (см. рис. 3.24). Значение m определяет угловой коэффициент прямой линии на этом графике. Такой метод получения среднего значения коэффициента теплоотдачи на поверхности тела можно применять только при небольших температурных напорах, когда теплофизические параметры жидкости и тела с достаточной точностью можно рассматривать в качестве постоянных величин. Кроме того, этот метод дает правильные результаты, если местные значения коэффициента теплоотдачи на поверхности тела мало отличаются от его среднего значения ${}^F\bar{\alpha}$.

Метод регулярного режима можно использовать также и для определения теплоотдачи при течении жидкости в трубах. Эта возможность представляется особенно интересной в тех случаях, когда продолжительность эксперимента по тем или иным причинам должна быть сокращена до предельно малого значения (например, при измерении теплоотдачи агрессивных сред).

Использование регулярного режима для определения в обычных лабораторных условиях коэффициента теплоотдачи при внешнем обтекании тела ограничено сравнительно невысокими значениями этого коэффициента (${}^F\bar{\alpha} \leqslant 1300$). Действительно, если принять в качестве удобных значений $\delta \leqslant 0{,}025$ *м* и $\lambda_F \leqslant 340$, то из неравенства ${}^F\bar{\alpha}\delta/\lambda_F \leqslant 0{,}1$ можно получить

$${}^F\bar{\alpha} \leqslant \frac{0{,}1 \cdot \lambda_F}{0{,}025} = \frac{0{,}1 \cdot 340}{0{,}025} = 1360 \ вт/(м^2 \cdot °C). \tag{3.111}$$

§ 3.7. ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Задачи, рассмотренные в предыдущих параграфах, относятся к числу «прямых» задач, т. е. в них предполагаются заданными геометрия объекта, в котором протекает процесс теплопроводности, физические свойства материала, мощность внутренних тепловыделений, начальные и граничные условия. При конструировании объекта может быть задан закон распределения температуры, необходимо определить размеры объекта или мощность внутренних тепловыделений, или условия теплообмена

на границах, или физические свойства материала, или начальные условия. Такие задачи, в отличие от прямых, принято называть «обратными». С точки зрения математики их решение может быть не всегда устойчиво, т. е. малые ошибки в исходных данных могут привести к большим погрешностям в решении. Задачи эти называют «некорректно поставленными». Эта терминология была введена еще в конце XIX в. французским математиком Адамаром. Продолжительное время некорректно поставленные задачи рассматривались в качестве лишенных физического смысла и поэтому не изучались. Однако за последние годы отношение к некорректно поставленным задачам коренным образом изменилось. Разработан ряд методов их решения, которые можно разделить на два типа: статистический и численный. Среди численных методов наиболее популярным является метод регуляризации, развитый академиком А. Н. Тихоновым. Рассмотрим решение некорректной задачи с помощью метода регуляризации.

Расчет температуры поверхности сферической полости, мгновенно образованной в массиве. В однородном изотропном массиве с постоянными физическими свойствами мгновенно образовалась сферическая полость. Задача заключается в определении температуры ее поверхности T_c, если измерены с погрешностью δ изменения температуры T во времени в одной или нескольких точках массива.

Дифференциальное уравнение, начальное и граничное условия для рассматриваемой задачи в прямой ее постановке можно записать в виде уравнений:

$$\left.\begin{aligned} &\partial T/\partial \tau = a\,[\partial^2 T/\partial r^2 + (2/r)\,(\partial T/\partial r)];\\ &T(r_0\,\tau) \equiv T_c(\tau);\\ &T(r,\,0) = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (3.112)$$

Преобразуем задачу (3.112) к плоской посредством введения новой переменной:

$$\vartheta \equiv Tr.$$

Тогда вместо (3.112) после преобразований получим:

$$\left.\begin{aligned} &\partial\vartheta/\partial\tau = a\partial^2\vartheta/\partial r^2;\\ &\vartheta(r_0,\,\tau) = \vartheta_c \equiv T_c r_0;\\ &\vartheta(r,\,0) = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (3.113)$$

Введем новую координату $l = r - r_0$ или $r = l + r_0$. Подставив последнее соотношение для r в (3.113), найдем:

$$\left.\begin{aligned} &\partial\vartheta/\partial\,\tau = a\partial^2\vartheta/\partial l^2;\\ &\vartheta(\tau,\,0) = \vartheta_c(\tau) = T_c(\tau)\,r_0;\\ &\vartheta(0,\,l) = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (3.114)$$

Здесь, как обычно в прямых задачах, функция $\vartheta_c(\tau)$ на поверхности полости предполагается заданной. Тогда решение задачи (3.114) можно записать в виде интегрального соотношения

$$\vartheta(l,\,\tau) = \frac{l}{2\sqrt{a\pi}} \int_0^\tau \frac{1}{(\tau - t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{l^2}{4a^2(\tau - t)}\right) \vartheta_c(t)\,dt. \qquad (3.115)$$

Однако при постановке обратной задачи температура на поверхности полости $\vartheta_c(\tau)$ неизвестна, а функция $\vartheta(l,\,\tau)$ задана в виде результатов измерения температуры в точке l_1 с погрешностью δ.

В этом случае соотношение (3.115) является интегральным уравнением Фредгольма первого рода, решение которого относительно ϑ_c — некорректная задача. Решение этой задачи позволит определить температуру на поверхности полости ϑ_c.

Решение интегрального уравнения (3.115) относительно температуры на поверхности полости методом регуляризации заключается в следующем. Вводят в рас-

смотрение регуляризующий функционал для уравнения (3.115), зависящий от параметра регуляризации α:

$$\left.\begin{aligned} M &= \int_0^T \left\{ \int_0^T K(\tau, t)\, \vartheta_c(\tau)\, d\tau - \vartheta_1(l, t) \right\}^2 dt + \alpha \int_0^T \left(\frac{d\vartheta_c}{d\tau} \right)^2 d\tau; \\ K(\tau, t) &= \begin{cases} 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & t \leqslant \tau \leqslant T; \\ \dfrac{l}{2\sqrt{a\pi}} \dfrac{1}{(t-\tau)^{3/2}} \exp\left[-\dfrac{l^2}{4a(t-\tau)} \right], & 0 \leqslant \tau < t. \end{cases} \end{aligned}\right\} \quad (3.116)$$

Здесь $\vartheta_c(\tau)$ — искомая величина; $\vartheta_1(l, t)$ — результат измерения температуры в точке l, удаленной от поверхности полости на расстояние $r_1 - r_0 = l$. Искомым приближенным решением уравнения (3.115) является экстремум функционала (3.116), соответствующий такому значению параметра α, для которого выполняется следующее требование:

$$\left| \left\{ \int_0^T \left[\int_0^T K(\tau, t)\, \vartheta_c(l)\, d\tau - \vartheta_1(l, t) \right]^2 dt \right\}^{1/2} - \delta \right| = \min. \quad (3.117)$$

Условный экстремум функционала (3.116) при выполнении ограничивающего условия (3.117) находят обычными методами вариационного исчисления, т. е. составлением и решением уравнения Эйлера:

$$\int_0^T \vartheta_c(\tau) \left[\int_0^T K(t, t') K(\tau, t')\, dt' \right] d\tau - \alpha \vartheta_c''(t) = \int_0^T K(t, t')\, \vartheta_l(l, t')\, dt'. \quad (3.118)$$

Уравнение (3.118) решается численными методами на ЭВМ для последовательности $\{\alpha_S\}$ ($S = 1, 2, \ldots, p$), сопровождая решение уравнения (3.118) решением (3.117), для которого модуль разности достигает минимума.

Глава 4. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ КОНВЕКТИВНОГО ТЕПЛООБМЕНА

§ 4.1. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ КОНВЕКТИВНОГО ТЕПЛООБМЕНА

Феноменологический метод изучения процессов конвективного теплообмена. Феноменологический метод изучения процессов конвективного теплообмена характеризуется следующими особенностями:

1. Вещество, которое принимает участие в конвективном теплообмене, рассматривают в качестве сплошной среды. Его молекулярная структура, а также микроскопический механизм конвективного переноса тепла во внимание не принимают.

2. Для составления математического описания процессов конвективного теплообмена используют: первое начало термодинамики, закон сохранения вещества и закон сохранения количества движения.

3. Для составления замкнутой системы дифференциальных уравнений используют: гипотезу Фурье—Остроградского о векторе $\mathbf{q}$ конвективного теплообмена, гипотезу Био—Фурье о теплопроводности в жидкости и гипотезу Ньютона о вязком трении в жидкостях.

4. Физические параметры жидкости (вязкость μ, массовую плотность $\rho_{ж}$, теплоемкость $C_{p_{ж}}$ и теплопроводность $\lambda_{ж}$) определяют экспериментальным путем.

Основные понятия и ограничения. Следуя первой особенности феноменологического метода, введем основные понятия теории конвективного теплообмена без использования микроскопических представлений.

Конвекцией называют перенос тепла самим теплоносителем. *Теплоносителем* называют всякое движущееся тело, температура которого отличается от температуры окружающих его тел.

Теплоносители подразделяют на *легкоподвижные и твердые*. Легкоподвижными называют такие теплоносители, которые получают конечные деформации при бесконечно малых нагрузках (газы, капельные жидкости и пары). Легкоподвижные теплоносители объединяют единым термином «жидкость» (твердые теплоносители здесь не рассматриваются).

В реальных условиях конвекция тепла всегда сопровождается теплопроводностью, а иногда и лучистым теплообменом. Совместный процесс конвекции и теплопроводности называют *конвективным теплообменом*. Конвективный теплообмен между потоком жидкости и твердой поверхностью нагрева, через которую передается тепло, называют *теплоотдачей*.

Главная прикладная цель изучения теплоотдачи заключается в определении связи между плотностью теплового потока q_F, температурой этой поверхности t_F и температурой жидкости $t_ж$, т. е. в определении вида функции

$$f(t_ж,\ t_F,\ q_F) = 0. \tag{4.1}$$

Для достижения этой цели необходимо знать поле температуры в потоке жидкости, т. е. знать функцию $t_ж = t_ж(x, y, z, \tau)$.

Процесс теплоотдачи называют *стационарным*, если поле температуры $t(L)$ не зависит от времени, и *нестационарным*, если распределение температуры в потоке жидкости зависит от времени. Опыт показывает, что при ламинарном течении поле температуры в потоке жидкости непрерывно. Распределение средней во времени температуры в турбулентном потоке также, по-видимому, обладает свойствами непрерывного поля. Поэтому в дальнейшем распределение температуры в потоке жидкости будет рассматриваться в качестве непрерывного поля, для которого сохраняет смысл понятие о градиенте температуры $\mathrm{grad}\ t$ и векторе плотности потока тепла $\mathbf{q}$. Для регистрации потоков жидкости и тепла используют систему отсчета Эйлера.

Изучение теплоотдачи в дальнейшем основано на следующих ограничениях:

1) все характеристики процесса конвективного теплообмена в заданном объеме есть непрерывные функции от координат и времени;

2) теплоноситель прилипает к поверхности нагрева;

3) лучистый теплообмен между поверхностью нагрева и потоком жидкости отсутствует;

4) рассматриваются только изобарические процессы теплоотдачи;

5) теплофизические параметры жидкости не зависят от температуры (в некоторых случаях это ограничение снимается полностью или частично);

6) тепло, возникающее от вязкого трения в потоке жидкости, пренебрежимо мало по сравнению с изменением ее энтальпии;

7) кинетическая энергия потока пренебрежимо мала по сравнению с изменениями энтальпии жидкости;

8) «термическое сопротивление контакта» между жидкостью и поверхностью нагрева отсутствует.

Плотность теплового потока на поверхности нагрева и коэффициент теплоотдачи. Главная цель изучения процессов теплоотдачи заключается в определении зависимости между q_F, t_F и $t_ж$. Для этого необходимо знать распределение температуры в потоке жидкости. Действительно, если жидкость прилипает к поверхности нагрева, а лучистый теплообмен отсутствует, то через границу раздела между жидкостью и стенкой тепло может пройти через слой неподвижной жидкости, прилипшей к стенке, только путем теплопроводности. Этот слой весьма тонок. Однако он, наверно, существует, так как если жидкость прилипла к неподвижной поверхности нагрева, то непосредственно на этой поверхности, т. е. при $n = +0$, жидкость неподвижна и конвективный перенос тепла отсутствует. Поэтому для определения плот-

ности теплового потока на стенке можно воспользоваться законом Био—Фурье для теплопроводности через неподвижную на стенке жидкость:

$$q_F = -\lambda_{ж} \left.\frac{\partial t}{\partial n}\right|_{n=+0}. \qquad (4.2)$$

Необходимо подчеркнуть, что это уравнение имеет смысл только при $n = +0$ (рис. 4.1), т. е. непосредственно на поверхности нагрева, где жидкость неподвижна, и теряет смысл уже на небольших расстояниях от стенки, так как при $n > 0$ жидкость движется и наряду с теплопроводностью здесь происходит конвективный перенос тепла.

Из уравнения (4.2) следует, что для определения зависимости (4.1) между q_F, t_F и $t_{ж}$ необходимо знать поле температуры $t_{ж}$ (L, τ) в потоке жидкости.

Прежде чем перейти к определению этого поля феноменологическим методом, введем вспомогательную величину — коэффициент теплоотдачи α. Если правую часть уравнения (4.2) разделить и умножить на величину температурного напора $\Delta t = t_F - t_{ж}$, то

$$q_F = \frac{-\lambda_{ж} \left.\frac{\partial t}{\partial n}\right|_{n=+0}}{t_F - t_{ж}} (t_F - t_{ж}). \qquad (4.3)$$

Коэффициент пропорциональности в уравнении (4.3) не зависит от температур стенки t_F и жидкости $t_{ж}$, если теплофизические свойства жидкости не зависят от температуры, а сама жидкость не изменяет агрегатного состояния.

По этой причине для коэффициента пропорциональности в уравнении (4.3) приняты специальное наименование и обозначение:

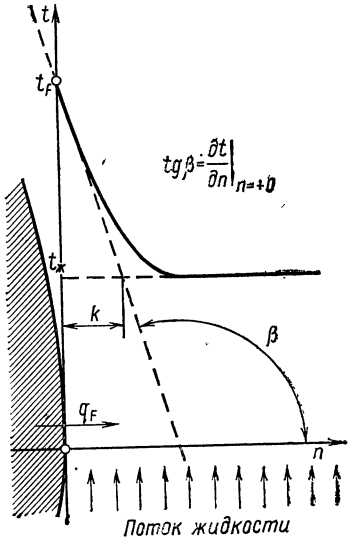


Рис. 4.1. Определение плотности теплового потока на поверхности, охлаждаемой по закону Био — Фурье

$$\frac{-\lambda_{ж} \left.\frac{\partial t}{\partial n}\right|_{n=+0}}{t_F - t_{ж}} \equiv \alpha. \qquad (4.4)$$

Следовательно, плотность теплового потока на поверхности нагрева, охлаждаемой (или нагреваемой) потоком однофазной жидкости с постоянными теплофизическими свойствами, прямо пропорциональна температурному напору:

$$q_F = \alpha (t_F - t_{ж}). \qquad (4.5)$$

Уравнение (4.5) называют *законом теплоотдачи Ньютона—Рихмана*. Во многих современных теплотехнических установках теплофизические параметры жидкости заметно изменяют свое значение в заданном интервале температур ($t_{ж} \leqslant t \leqslant t_F$), а жидкость изменяет свое агрегатное состояние. Закон Ньютона—Рихмана здесь теряет смысл, так как в этих случаях коэффициент теплоотдачи зависит от температур $t_{ж}$ и t_F и поэтому нарушается прямая пропорциональность между плотностью теплового потока q_F и температурным напором Δt.

Несмотря на это, коэффициент теплоотдачи широко используют в современной теплотехнике, так как знание этой величины значительно упрощает расчет теплопередачи в теплообменных установках. Кроме того, α в реальных условиях имеет более устойчивое значение, чем плотность теплового потока q_F. Так, для газов при естественной конвекции $\alpha \approx 5 \div 30$ *вт/(м² · °С)*; для воды при тех же

условиях $10^2 — 10^3$; для газов при вынужденном течении 10 — 500; для воды при тех же условиях 500 — $2 \cdot 10^4$; для воды при кипении $2 \cdot 10^3 — 4 \cdot 10^4$; для жидких металлов 10^2—$3 \cdot 10^4$.

Использование закона Ньютона—Рихмана также представляется весьма удобным в теории теплопроводности, так как приводит к линейному граничному условию третьего рода.

Коэффициент теплоотдачи α численно равен плотности теплового потока q_F на поверхности нагрева, отнесенному к единице температурного напора.

Значение коэффициента теплоотдачи зависит от многих факторов. Наиболее существенные из них следующие: причина движения жидкости (естественная или вынужденная конвекция); режим течения жидкости (ламинарный, переходной или турбулентный); скорость жидкости; теплофизические параметры жидкости ($\lambda_ж$, μ, $C_{p_ж}$, $\rho_ж$); геометрическая форма и размеры поверхности нагрева, а также ее расположение в потоке и в поле силы тяжести.

Оценим характер влияния некоторых факторов на значение α. Для этого воспользуемся тем обстоятельством, что обычно полное изменение температуры жидкости от t_F до $t_ж$ сосредоточено в некоторой области k, прилегающей к поверхности нагрева. Эту область называют *тепловым пограничным слоем*. Тогда $(\partial t/\partial n)_{n=+0} \approx \approx -(t_F - t_ж)/k$ и

$$\alpha = -\frac{\lambda_ж \left.\frac{\partial t}{\partial n}\right|_{n=+0}}{t_F - t_ж} \approx \frac{\lambda_ж}{k} \tag{4.6}$$

Соотношение (4.6) весьма приближенно; оно использовано здесь только для качественной оценки влияния некоторых факторов на коэффициент теплоотдачи. Из уравнения (4.6) следует, что для увеличения значения коэффициента теплоотдачи надо использовать жидкости с высокой теплопроводностью, а также уменьшать толщину теплового пограничного слоя. Поэтому для увеличения α необходимо повышать скорость жидкости, ее плотность, гидродинамические возмущения потока, шероховатость поверхности нагрева, а вязкость жидкости и характерный размер поверхности (например, диаметр трубы) — уменьшать.

Первое начало термодинамики для изобарических процессов переноса тепла. Следуя второй особенности феноменологического метода, составим выражение первого начала термодинамики для процесса конвективного теплообмена. Рассмотрим неравномерно нагретый поток жидкости. Для определенности примем, что во всех точках потока температура с течением времени увеличивается и что в потоке происходит выделение тепла за счет действия внутренних источников $q_V > 0$. В этом потоке выделим произвольный объем V с помощью воображаемой неподвижной и проницаемой контрольной поверхности F, на которой находится наблюдатель Эйлера, регистрирующий потоки тепла и жидкости, проходящие через эту поверхность.

Составим уравнение первого начала термодинамики в применении к объему V для малого промежутка времени $d\tau$. Пренебрегая кинетической энергией потока и теплотой трения, получаем $d\tilde{Q}_F + d\tilde{Q}_V = dU + dL$. Величины, входящие в это уравнение, имеют такой же физический смысл, как и в аналогичном уравнении для процесса теплопроводности. Для изобарического процесса конвективного теплообмена $dL = ApdV = Ad(pV)$, где dV — изменение объема жидкости, прошедшей через контрольную поверхность F за время $d\tau$. Поэтому $dU + dL = d(U + ApV) = dI$. Здесь dI — приращение энтальпии жидкости, находящейся в объеме V, за время $d\tau$. Теперь уравнение первого начала термодинамики для изобарического процесса приобретает следующий вид [19]:

$$d\tilde{Q}_F + d\tilde{Q}_V = dI. \tag{4.7}$$

Как и для процессов теплопроводности, имеем:

$$\left.\begin{aligned} d\widetilde{Q}_F &= -\,d\tau \int_V \operatorname{div} \mathbf{q}\, dV; \\ d\widetilde{Q}_V &= d\tau \int_V q_V\, dV. \end{aligned}\right\} \tag{4.8}$$

Вычислим приращение энтальпии жидкости dI в объеме V за время $d\tau$: $dI = \int_V di dV$, где i — энтальпия единицы объема жидкости; dV — элемент объема, ограниченного неподвижной и проницаемой поверхностью dF. Энтальпия вещества i — функция параметров его термодинамического состояния $i = i(T, p)$. Следовательно, $di = (\partial i/\partial T)_p\, dT + (\partial i/\partial p)_T\, dp$. Для изобарического процесса конвективного теплообмена $(\partial i/\partial p)_T\, dp = 0$. Кроме того, величина $(\partial i/\partial T)_p$ является (по определению) изобарической теплоемкостью C_p, отнесенной к единице объема [в *дж/(кг* · °C)]: $(\partial i/\partial T)_p \equiv C_p$. Поэтому $di = C_p dT = C_p\,(\partial T/\partial \tau)\, d\tau$ и

$$dI = d\tau \int_V C_p\,(\partial T/\partial \tau)\, dV. \tag{4.9}$$

Подставив уравнения (4.8) и (4.9) в уравнение (4.7), получим $\int_V \{C_p \partial T/\partial \tau + \operatorname{div} \mathbf{q} - q_V\}\, dV = 0$. Выше было принято, что объем V, ограниченный контрольной поверхностью F, произволен, а все характеристики процесса — непрерывные функции координат и времени. При этих условиях подынтегральное выражение в последнем уравнении равно нулю:

$$C_p \partial t/\partial \tau + \operatorname{div} \mathbf{q} - q_V = 0. \tag{4.10}$$

Уравнение (6.10) содержит пять неизвестных величин: температуру t, три компоненты вектора $\mathbf{q}$ (q_x, q_y, q_z) и теплоемкость C_p.

Гипотеза и дифференциальное уравнение Фурье—Остроградского. Следуя третьей особенности феноменологического метода, введем гипотезу Фурье—Остроградского о дополнительной связи между неизвестными величинами в уравнении (4.10): вектор плотности потока тепла $\mathbf{q}$ за счет конвективного теплообмена в данной точке неизотермического потока жидкости и в данный момент времени равен сумме векторов плотности потока тепла за счет «чистой» теплопроводности $\mathbf{q}_т$ и «чистой» конвекции $\mathbf{q}_к$ в той же точке потока и в тот же момент времени. При этом вектор $\mathbf{q}_т$ подчиняется закону Био—Фурье $\mathbf{q}_т = -\lambda_ж \operatorname{grad} t$; а $q_к = i\mathbf{U}$. Здесь i и $\mathbf{U}$ — энтальпия жидкости и вектор скорости в той же точке потока и в тот же момент времени. Таким образом, эту гипотезу можно записать в виде следующего уравнения:

$$\mathbf{q} = -\lambda_ж \operatorname{grad} t + i\mathbf{U}. \tag{4.11}$$

Насколько известно, эксперименты по проверке справедливости формулы (4.11) не проводились, видимо, по той причине, что это уравнение можно рассматривать в качестве очевидного. Хорошее совпадение с опытом результатов теории конвективного теплообмена (например, теории теплового пограничного слоя) является подтверждением приведенной гипотезы.

Следуя четвертой особенности феноменологического метода, необходимо экспериментальным путем определить коэффициент теплопроводности $\lambda_ж$, энтальпию i и теплоемкость C_p для данной жидкости в зависимости от параметра ее термодинамического состояния p и t. Для получения дифференциального уравнения конвективного теплообмена подставим уравнение (4.11) в уравнение (4.10). В результате найдем

$$C_p \partial t/\partial \tau + \operatorname{div} (i\mathbf{U} - \lambda_ж \operatorname{grad} t) - q_V = 0,$$

или

$$C_p \partial t/\partial \tau + \operatorname{div}(i\mathbf{U}) = \operatorname{div}(\lambda_ж \operatorname{grad} t) + q_V. \quad (4.12)$$

В соответствии с правилами векторного анализа

$$\operatorname{div}(i\mathbf{U}) = i \operatorname{div} \mathbf{U} + (\mathbf{U}, \operatorname{grad} t). \quad (4.13)$$

Если жидкость имеет постоянную плотность, то

$$\operatorname{div} \mathbf{U} = 0. \quad (4.14)$$

Кроме того,

$$\operatorname{grad} i = (\partial i/\partial T)_p \operatorname{grad} t = C_p \operatorname{grad} t. \quad (4.15)$$

Подставив уравнения (4.14) и (4.15) в уравнение (4.13), получим

$$\operatorname{div}(i\mathbf{U}) = C_p (\mathbf{U}, \operatorname{grad} t). \quad (4.16)$$

Если уравнение (4.16) подставим в уравнение (4.12), то получим дифференциальное уравнение Фурье—Остроградского для изобарических процессов конвективного теплообмена:

$$C_p [\partial t/\partial \tau + (\mathbf{U}, \operatorname{grad} t)] = \operatorname{div}(\lambda_ж \operatorname{grad} t) + q_V. \quad (4.17)$$

Это уравнение можно переписать в иной форме, которая в некоторых случаях более удобна для использования:

$$C_p [\partial t/\partial \tau + \operatorname{div}(t\mathbf{U})] = \operatorname{div}(\lambda_ж \operatorname{grad} t) + q_V. \quad (4.18)$$

Уравнения (4.17) и (4.18) справедливы для жидкостей, которые имеют постоянную плотность ρ и переменные теплоемкость $C_p = C_p(t)$ и теплопроводность $\lambda_ж = \lambda_ж(t)$. Если жидкость однородна, т. е. ее теплофизические параметры $\lambda_ж$ и C_p постоянны, то дифференциальное уравнение Фурье—Остроградского принимает более простой вид:

$$\partial t/\partial \tau + (\mathbf{U}, \operatorname{grad} t) = a_p \nabla^2 t + q_V/C_p,$$

или

$$\partial t/\partial \tau + \operatorname{div}(t \cdot \mathbf{U}) = a_p \nabla^2 t + q_V/C_p. \quad (4.19)$$

Дифференциальное уравнение конвективного теплообмена содержит вектор скорости $\mathbf{U}$. Следовательно, распределение температуры t в потоке зависит от поля скорости жидкости, а конвективный теплообмен и процесс теплоотдачи — от гидродинамических условий, которые наблюдаются в потоке. Экспериментальные исследования этих процессов свидетельствуют о значительном влиянии гидродинамических характеристик потока на процессы теплоотдачи.

Необходимо подчеркнуть, что вектор $\mathbf{U}$ есть скорость теплоносителя относительно окружающих его тел, как это следует из определения понятия теплоносителя. Поэтому величина $\mathbf{U}$ является относительной скоростью.

Если относительная скорость отсутствует, то член $\operatorname{div}(\mathbf{U} \cdot t)$, характеризующий конвективный перенос тепла, из уравнений (4.17)—(4.19) выпадает и уравнения Фурье—Остроградского превращаются в уравнение Фурье для теплопроводности в среде, все части которой неподвижны относительно друг друга. Таким образом, для практического использования дифференциального уравнения Фурье—Остроградского необходимо располагать сведениями о распределении скорости в потоке жидкости.

Дифференциальные уравнения для процессов теплоотдачи. В ядерной энергетике приходится встречаться с разнообразными условиями протекания конвективного теплообмена. Из этого многообразия можно выделить два типа процессов теплоотдачи, которые встречаются наиболее часто и в то же время являются сравнительно простыми. Первый из них связан с определением плотности теплового потока q_F на поверхности нагрева, если задана температура этой поверхности t_F, а также условия отвода тепла путем теплоотдачи. С таким процессом теплоотдачи наиболее часто встречаются при проектировании теплообменных аппаратов, в которых тепло от более нагретой жидкости передается к менее нагретой через разделяющую их стенку. Второй тип процессов теплоотдачи связан с определением температуры t_F поверхности твердого тела, если заданы плотность теплового потока q_F на этой поверхности и условия отвода тепла от нее. Такие процессы встречаются главным образом при расчетах охлаждения тепловыделяющих элементов энергетических ядерных реакторов.

В первом случае для выражения плотности теплового потока q_F служит закон Био—Фурье, записанный для поверхности нагрева со стороны потока жидкости:

$$q_F = -\lambda_{ж} \frac{\partial t}{\partial n}\Big|_{n=+0}. \tag{4.20}$$

Во втором случае для определения температуры стенки используют условие одинаковости температур стенки и жидкости на поверхности их соприкосновения:

$$t_F = t|_{n=+0}. \tag{4.21}$$

Распределение температуры $t\,(x, y, z, \tau)$ в потоке жидкости описывается уравнением Фурье—Остроградского:

$$\partial t/\partial\tau + (\mathbf{U},\ \operatorname{grad} t) = a_{p_{ж}}\nabla^2 t, \tag{4.22}$$

а распределение скорости $\mathbf{U}$ — уравнениями несжимаемости и Навье—Стокса:

$$\operatorname{div}\mathbf{U} = 0; \tag{4.23}$$

$$\partial\mathbf{U}/\partial\tau + (\mathbf{U},\ \operatorname{grad})\,\mathbf{U} = \mathbf{g} - (1/\rho)\operatorname{grad} p + \nu\nabla^2\mathbf{U}. \tag{4.24}$$

Если силы веса и давления не влияют на распределение скорости, то вместо уравнений (4.23) и (4.24) используют уравнение Гельмгольца

$$\operatorname{rot}\left[\partial\mathbf{U}/\partial\tau + (\mathbf{U},\ \operatorname{grad})\,\mathbf{U} - \nu\nabla^2\mathbf{U}\right] = 0. \tag{4.25}$$

Эта система (4.22)—(4.24) или (4.22), (4.23), (4.25) является замкнутой, так как содержит шесть неизвестных (q_F или t_F, t, p, u_x, u_y, u_z) и состоит из шести уравнений.

Условия однозначности для процессов теплоотдачи. Система дифференциальных уравнений (4.22)—(4.24) описывает множество процессов конвективного теплообмена. Чтобы выделить конкретный процесс, необходимо сформулировать условия однозначности. Как и для теплопроводности, условия однозначности процессов теплоотдачи содержат геометрические, физические, временны́е и граничные условия.

Геометрические условия определяют форму и размеры твердого тела, на поверхности которого необходимо определить q_F или t_F, расположение поверхности нагрева в потоке жидкости, а также форму и размеры жидких границ потока.

Физические условия определяют численные значения теплофизических параметров μ, $\rho_{ж}$, $\lambda_{ж}$ и $C_{p_{ж}}$, а также содержат сведения о внутренних источниках тепла, действующих в потоке (сведения о наличии, мощности и распределении источников).

Временны́е условия указывают на особенности протекания теплоотдачи во времени (стационарность или нестационарность, начальное распределение температуры t и скорости $\mathbf{U}$ в потоке и т. д.).

Граничные условия определяют распределение скорости **U**, температуры t или плотность теплового потока q_F на твердых и жидких границах потока. При этом на твердых границах при феноменологическом рассмотрении $\mathbf{U}|_{n=0} = 0$, т. е. жидкость прилипает к стенке. Граничные условия на поверхности нагрева задают распределение ее температуры

$$t_F = t_F(x_F, y_F, z_F, \tau), \tag{4.26}$$

если необходимо определить плотность теплового потока q_F на ней (расчет теплообменных аппаратов).

Если необходимо определить температуру поверхности нагрева t_F, то граничные условия задают распределение плотности теплового потока на ней:

$$-\lambda_{ж} \frac{\partial t}{\partial n}\Big|_{l=+0} = q_F(x_F, y_F, z_F, \tau) \tag{4.27}$$

(расчет охлаждения тепловыделяющих элементов).

Следует заметить, что корректная постановка задач конвективного теплообмена в настоящее время возможна только для некоторых частных условий течения жидкости, для которых известны строгие доказательства теорем существования и единственности решений соответствующих уравнений [20]. Однако и эти доказательства ограничены гидродинамической частью процесса и относятся только к ламинарному режиму течения жидкости. Поэтому корректность постановок задач конвективного теплообмена обычно проверяется экспериментальным путем.

Схема феноменологического метода изучения процессов теплоотдачи. Схема феноменологического метода исследования процессов теплоотдачи показана на рис. 4.2. В результате использования четырех этапов феноменологического метода получают дифференциальные уравнения конвективного теплообмена (уравнения Фурье—Остроградского, несжимаемости, Навье—Стокса или Гельмгольца). К этим

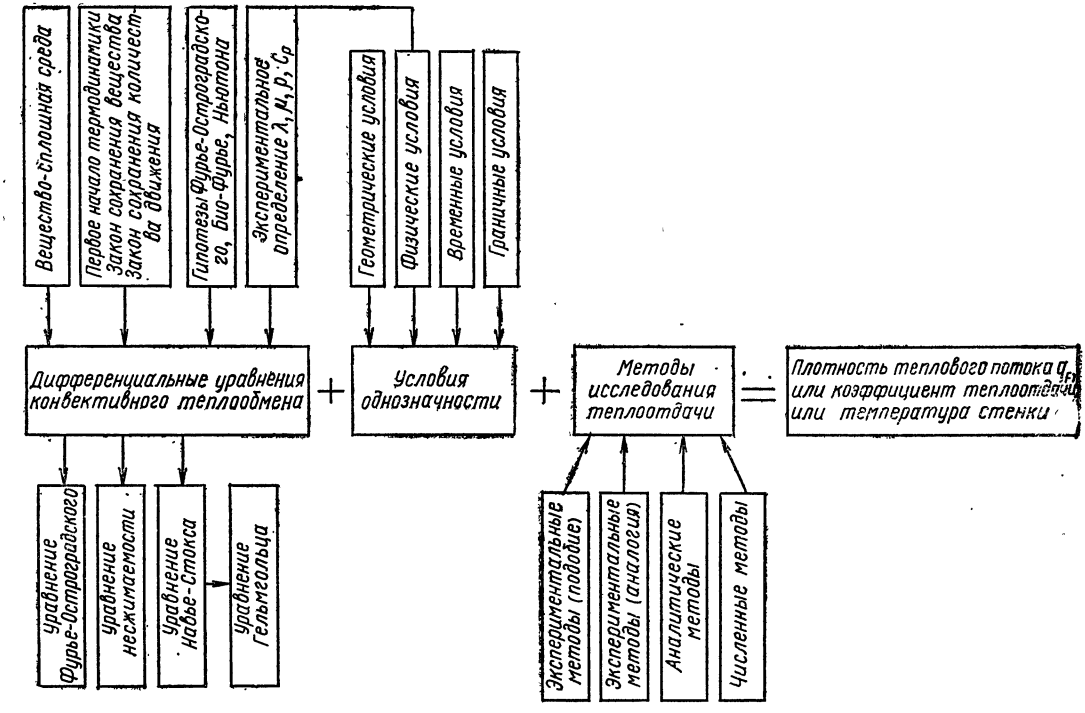


Рис. 4.2. Схема феноменологического метода исследования теплоотдачи

уравнениям необходимо присоединить геометрические, физические, временны́ и граничные условия.

Поставленная задача в настоящее время разрешается главным образом экспериментальным путем с привлечением методов размерностей и подобия для обобщения результатов измерений. Экспериментальным путем проверяется также и корректность постановки задачи. Аналитический и численный методы исследования процессов теплоотдачи находят известное применение и в отдельных случаях приводят к удовлетворительным результатам. Однако они получили сравнительно небольшое распространение из-за сложности и нелинейности системы исходных дифференциальных уравнений и необходимости существенных упрощений задачи, которые приводят во многих случаях к недостаточно надежным результатам. Положение значительно усложняется из-за отсутствия достаточно общей теории турбулентного переноса тепла. По этим причинам экспериментальное исследование процессов теплоотдачи с привлечением методов размерностей и подобия для обобщения результатов измерений получило наибольшее распространение. Однако математическая формулировка задачи является важным средством, которое позволяет получить систему величин, существенных для изучаемого процесса, а также ряд выводов, разъясняющих смысл экспериментальных исследований и указывающих наиболее целесообразные методы представления данных измерений теплоотдачи.

Глава 5. ТЕПЛООТДАЧА ТЕЛА ПРИ ВНЕШНЕМ ОБТЕКАНИИ ЕГО ЖИДКОСТЬЮ

§ 5.1. УСЛОВИЯ ПОДОБИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА ТЕПЛООТДАЧИ ТЕЛА ПРОИЗВОЛЬНОЙ ФОРМЫ ПРИ ВНЕШНЕМ ЕГО ОБТЕКАНИИ

Постановка и математическая формулировка задачи. Рассмотрим условия подобия процесса теплоотдачи на поверхности F некоторого тела, форма и размеры которого известны. Тело омывается вынужденным безграничным потоком однородной жидкости (рис. 5.1). Вдали от тела температура и скорость жидкости равны соответственно $t_ж$ и $\mathbf{u}_0$. Необходимо рассмотреть условия подобия для двух характерных процессов теплоотдачи. Первый из них связан с определением плотности теплового потока q_F на поверхности тела F, если известна постоянная температура на этой поверхности $t_F > t_ж$. Второй процесс теплоотдачи происходит, когда на поверхности тела F поддерживается постоянная плотность теплового потока $q_F = \text{const}$. При этом необходимо определить распределение температуры t_F на поверхности F. Для определения условий подобия необходимо составить математическое описание процесса теплоотдачи.

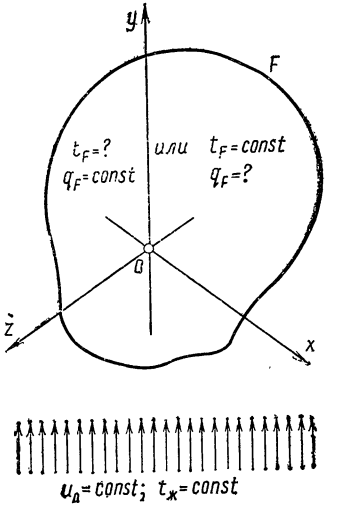


Рис. 5.1. Схема обтекания тела вынужденным потоком жидкости

Сформулируем условия однозначности для первого процесса, когда искомой величиной является плотность теплового потока.

Геометрические условия задают уравнение поверхности тела F (L_F, l_1, l_2, ..., l_m) = 0, а также направление потока жидкости вдали от тела, т. е. направляющие углы ψ_x и ψ_y вектора скорости. Эти углы называют углами атаки. Здесь $\mathbf{L}_F$ — радиус-вектор любой точки на поверхности, а l_1, l_2, ..., l_m — характерные размеры тела.

Физические условия задают постоянные величины теплопроводности $\lambda_ж$, температуропроводности $a_{p_ж}$ и кинематической вязкости жидкости ν, а также указывают на отсутствие внутренних источников тепла в потоке ($q_V = 0$).

Временны́е условия указывают, что процесс теплоотдачи стационарен, т. е. $\partial t/\partial\tau = 0$, $\partial \mathbf{u}/\partial\tau = 0$.

Граничные условия задают распределение температуры и скорости на твердых границах потока, т. е. на поверхности F,

$$\mathbf{u}|_{n=0} = 0 \text{ и } t|_{n=0} = \text{const} = t_F$$

и на жидких границах потока

$$\mathbf{u}|_{n\to\infty} = \mathbf{u}_0;\ t|_{n\to\infty} \to t_ж < t_F.$$

Если ввести избыточную температуру $\vartheta \equiv t - t_ж$, то дифференциальные уравнения (4.20), (4.22), (4.24) и граничные условия для первого процесса теплоотдачи с учетом условий однозначности можно записать в виде уравнений:

$$\left.\begin{aligned} q_F &= -\lambda_ж \frac{\partial\vartheta}{\partial n}\bigg|_{n=+0};\\ (\mathbf{u}, \operatorname{grad}\vartheta) &- a_{p_ж}\nabla^2\vartheta = 0;\\ \operatorname{rot}[(\mathbf{u}, \operatorname{grad})\mathbf{u} &- \nu\nabla^2\mathbf{u}] = 0;\\ \mathbf{u}|_{n=0} = 0;\ \vartheta|_{n=0} &= t_F - t_ж \equiv \Delta t;\\ \mathbf{u}|_{n\to\infty} \to \mathbf{u}_0;\ \vartheta|_{n\to\infty} &\to 0;\\ F(L_F, l_1, l_2, \ldots, l_m) &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (5.1)$$

Система (7.1) является замкнутой, так как содержит пять неизвестных q_F, ϑ, u_x, u_y, u_z и состоит из пяти уравнений. В этой системе величины $\lambda_ж$, $a_{p_ж}$, Δt, $\mathbf{u}_0$, l_1, ..., l_m заданы, необходимо определить $q_F = q_F(L_F)$.

Рассмотрим другой характерный процесс теплоотдачи, когда на поверхности тела поддерживается постоянная плотность теплового потока $q_F = \text{const}$. Необходимо определить распределение температуры $t_F = t_F(L_F)$ на этой поверхности. Математическая формулировка задачи в этом случае принимает следующий вид:

$$\left.\begin{aligned} \vartheta_F = \vartheta|_{n=0};\ (\mathbf{u}, \operatorname{grad}\vartheta) &- a_{p_ж}\nabla^2\vartheta = 0;\\ \operatorname{rot}[(\mathbf{u}, \operatorname{grad})\mathbf{u} &- \nu\nabla^2\mathbf{u}] = 0;\\ -\lambda_ж \frac{\partial\vartheta}{\partial n}\bigg|_{n=+0} &= q_F;\\ \mathbf{u}|_{n\to\infty} \to \mathbf{u}_0;\ \vartheta|_{n\to\infty} &\to 0;\\ F(L_F, l_1, l_2, \ldots, l_m) &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (5.2)$$

Система уравнений (5.2) также замкнута. Величины $\lambda_ж$, q_F, $a_{p_ж}$, ν, u_0, l_1, l_2, ..., l_m заданы, необходимо найти распределение $\vartheta_F = \vartheta_F(L_F)$.

Вывод критериев подобия методом преобразования масштабов. Для приведения уравнений (5.1) и (5.2) к безразмерному виду воспользуемся методом преобразования масштабов. Для этого введем безразмерную температуру $\theta \equiv \vartheta/\Delta t$, безразмерную скорость $\mathbf{U} \equiv \mathbf{u}/u_0$ ($u_0 \equiv |\mathbf{u}_0'|$), безразмерный радиус-вектор любой точки как в потоке $\mathbf{L} \equiv L/l_1$, так и на поверхности тела $\mathbf{L}_F \equiv L_F/l_1$ и безразмерную нормаль к поверхности $N \equiv n/l_1$. Из этих соотношений находим

$$\left.\begin{aligned} \vartheta = \Delta t\theta;\ u = u_0 \cdot \mathbf{u};\ L = l_1 \cdot \mathbf{L};\\ L_F = l_1 \cdot \mathbf{L}_F;\ n = l_1 \cdot N. \end{aligned}\right\} \quad (5.3)$$

Подставив уравнения (5.3) в уравнения (5.1) и преобразовав их, получим безразмерное математическое описание первого процесса теплоотдачи:

$$\left.\begin{gathered}\frac{q_F \cdot l_1}{\Delta t \lambda_{ж}} = -\left.\frac{\partial \theta}{\partial N}\right|_{N=+0}; \quad \frac{u_0 l_1}{a_{p_{ж}}} (\mathbf{U}, \operatorname{grad} \theta) - \Delta\theta = 0; \\ \operatorname{rot}\left[(\mathbf{U}, \operatorname{grad})\,\mathbf{U}\frac{u_0 l_1}{\nu} - \nabla^2 \mathbf{U}\right] = 0; \\ \mathbf{U}|_{N=0} = 0; \ \theta|_{N=0} = 1; \\ \mathbf{U}|_{N\to\infty} \to \frac{\mathbf{u}_0}{u_0}; \ \theta|_{N\to\infty} \to 0; \\ F(\mathbf{L}_F, L_2, L_3, \ldots, L_m) = 0.\end{gathered}\right\} \tag{5.4}$$

Здесь символы grad, rot и ∇^2 обозначают безразмерные векторные операции градиента, вихря и оператора Лапласа. Решение задачи (5.4) состоит из следующих безразмерных величин:

$$\frac{q_F l_1}{\Delta t \lambda_{ж}} = f\left(\frac{L_F}{l_1}, \frac{l_2}{l_1}, \ldots, \frac{l_m}{l_1}, \psi_x, \psi_y, \frac{u_0 l_1}{a_{p_{ж}}}, \frac{u_0 l_1}{\nu}\right). \tag{5.5}$$

Для приведения уравнений (5.2) к безразмерному виду необходимо располагать масштабом температуры. В качестве такого масштаба введем некоторую величину ϑ_0, которая имеет размерность температуры. Тогда $\theta = \vartheta/\vartheta_0$. Масштабы для остальных переменных сохраняем без изменений.

Приведя систему (5.2) к безразмерному виду, получим

$$\left.\begin{gathered}\vartheta_F/\vartheta_0 = \theta|_{N=0}; \frac{u_0 l_1}{a_{p_{ж}}} (\mathbf{U}, \operatorname{grad} \theta) - \nabla^2 \theta = 0; \\ \operatorname{rot}\left[(\mathbf{U}, \operatorname{grad})\,\mathbf{U}\frac{u_0 l_1}{\nu} - \nabla^2 \mathbf{U}\right] = 0; \\ \mathbf{U}|_{N=0} = 0; \ \frac{q_F l_1}{\lambda_{ж} \vartheta_0} = -\left.\frac{\partial \theta}{\partial N}\right|_{N=+0}; \\ \mathbf{U}|_{N\to\infty} \to \mathbf{u}_0/u_0; \ \theta|_{N\to\infty} \to 0.\end{gathered}\right\} \tag{5.6}$$

Решение задачи (5.6) состоит из следующих безразмерных величин: $\frac{\vartheta_F}{\vartheta_0} = f_1\left(\frac{L_F}{l_1}, \frac{l_2}{l_1}, \ldots, \frac{l_m}{l_1}, \psi_x, \psi_y, \frac{u_0 l_1}{a_{p_{ж}}}, \frac{u_0 l_1}{\nu}, \frac{q_F l_1}{\lambda_{ж} \vartheta_0}\right)$. Однако распределение температуры ϑ_F на поверхности тела не может зависеть от произвольного масштаба ϑ_0. Поэтому величины ϑ_F/ϑ_0 и $q_F l_1/(\lambda_{ж}\vartheta_0)$, которые содержат ϑ_0, должны входить в решение задачи (5.6) в виде отношения $\frac{\vartheta_F/\vartheta_0}{q_F l_1/(\lambda_{ж}\vartheta_0)} = \frac{\vartheta_F \lambda_{ж}}{q_F l_1}$, которое уже не содержит ϑ_0. Таким образом, решение задачи (5.6) имеет следующую безразмерную структуру:

$$\frac{\vartheta_F \lambda_{ж}}{q_F l_1} = f_2\left(\frac{l_F}{l_1}, \frac{l_2}{l_1}, \ldots, \frac{l_m}{l_1}, \frac{u_0 l_1}{a_{p_{ж}}}, \frac{u_0 l_1}{\nu}\right). \tag{5.7}$$

Это уравнение аналогично полученному ранее соотношению (5.5) для первого процесса теплоотдачи, когда тепловая нагрузка q_F рассматривалась в качестве искомой величины.

Вывод критериев подобия при помощи анализа размерностей физических величин. Безразмерные величины для процесса теплоотдачи тела, омываемого потоком жидкости, можно получить также при помощи анализа размерностей физических величин. Для этого необходимо воспользоваться системой определяющих параметров. Такую систему нетрудно составить при помощи дифференциальных уравнений

и граничных условий (5.1). Действительно, из уравнения Фурье—Остроградского и граничных условий для поля температуры находим

$$\vartheta = \varphi_1 (L,\ a_{p_ж},\ \mathbf{u},\ \Delta t,\ l_1,\ l_2,\ \ldots,\ l_m). \qquad (5.8)$$

Распределение скорости $\mathbf{u}$, как это следует из уравнения Гельмгольца и граничных условий, зависит от следующих параметров:

$$\mathbf{u} = \varphi_2 (L,\ \nu,\ u_0,\ l_1,\ l_2,\ \ldots,\ l_m,\ \psi_x,\ \psi_y). \qquad (5.9)$$

Подставив уравнение (7.9) в уравнение (7.8), получим

$$\vartheta = \varphi_3 (L_1,\ l_1,\ l_2,\ \ldots,\ l_m,\ \psi_x,\ \psi_y,\ \nu,\ a_{p_ж},\ u_0,\ \Delta t). \qquad (5.10)$$

Подставив выражение (5.10) в уравнение (5.8) для искомой величины, получим

$$q_F = -\lambda_ж \frac{\partial \vartheta}{\partial n}\Big|_{n=+0} = -\lambda_ж \frac{\partial}{\partial n} \varphi_3 (L,\ l_1,\ l_2,\ \ldots,\ l_m,\ \psi_x,\ \psi_y,\ \nu,\ a_{p_ж},\ u_0,\ \Delta t)\,|_{n=+0}.$$

После преобразований находим систему определяющих параметров:

$$q_F/\lambda_ж = \varphi_4 (L_F,\ l_1,\ l_2,\ \ldots,\ l_m,\ \psi_x,\ \psi_y,\ \nu,\ a_{p_ж},\ u_0,\ \Delta t). \qquad (5.11)$$

Уравнение (5.32) содержит $n = 6 + m$ размерных величин и два угла ψ_x и ψ_y, которые можно рассматривать в качестве безразмерных величин. Размерные величины имеют следующие единицы измерения:

$$[q_F/\lambda_ж] = {}^\circ\text{C}/м;\quad [\nu] = [a_{p_ж}] = м^2/ч;\quad [\Delta t] = {}^\circ\text{C};\quad [L_F] = [l_1] = \ldots = [l_m] = м;$$
$$[u_0] = м/ч.$$

Единицы измерения (° С, $м$, $м^2/ч$) можно выбрать для рассматриваемого процесса независимо друг от друга. Следовательно, количество групп однородных величин с не зависящими друг от друга единицами равно трем ($k = 3$). В соответствии с π-теоремой общее количество критериев подобия равно $n - k = 6 + m - 3 = 3 + m$. Именно такое количество безразмерных величин (не считая ψ_x и ψ_y) содержит уравнение (5.5), поэтому приведенный расчет является контролем правильности результатов, полученных выше путем преобразования масштабов.

Для приведения уравнения (5.11) к безразмерному виду надо перейти к новым, не зависящим друг от друга единицам измерения [°C′, $м'$, $(м^2/ч)'$], которые меньше прежних соответственно в A_ϑ, A_l и A_ν раз: °C′ = °C/A_ϑ, $м' = м/A_l$, $(м^2/ч)' = \frac{м^2/ч}{A_\nu}$. Тогда величины $q_F/\lambda_ж$, L, l_1, ..., l_m изменят свои численные значения и уравнение (5.11) примет следующий вид:

$$(q_F/\lambda_ж)\,(A_\vartheta/A_l) = \varphi_4 (L_F A_l,\ l_1 A_l,\ l_2 A_l,\ \ldots,\ l_m A_l,\ \psi_x,\ \psi_y,\ \nu A_\nu,$$
$$a_{p_ж} A_\vartheta,\ u_0 A_\nu / A_l,\ \Delta t A_\vartheta). \qquad (5.12)$$

Процесс теплоотдачи тела не зависит от размера единиц, которые были использованы для измерения параметров и переменных величин. Поэтому уравнение (5.12) должно иметь специальную математическую структуру, сохраняющуюся при изменении коэффициентов A_l, A_ϑ, A_ν. Используем это соображение для такого выбора величин A_l, A_ϑ и A_ν, при котором в уравнении (5.12) сохранится наименьшее количество самостоятельно входящих членов, отделенных друг от друга запятой.

Выберем A_l, A_ϑ и A_ν так, чтобы $A_l l_1 = 1$, $A_\vartheta \Delta t = 1$; $\nu A_\nu = 1$. Тогда $A_l = 1/l_1$; $A_\vartheta = 1/\Delta t$ и $A_\nu = 1/\nu$. Подставив эти значения A_l, A_ϑ и A_ν в уравнение (5.12), найдем

$$q_F l_1/(\lambda_ж \Delta t) = \varphi_4 (L_F/l_1,\ 1,\ l_2/l_1,\ \ldots,\ l_m/l_1,\ \psi_x,\ \psi_y,\ 1,\ a_{p_ж}/\nu,\ u_0 l_1/\nu,\ 1).$$

В соответствии с π-теоремой получено $n - k = 3 + m$ критериев подобия (не считая ψ_x и ψ_y, которые входят в исходные размерные уравнения). Последнее уравнение можно переписать в иной форме:

$$q_F l_1/(\lambda_ж \Delta t) = \varphi_5 (L/l_1,\ l_2/l_1,\ \ldots,\ l_m/l_1,\ \psi_x,\ \psi_y,\ \nu/a_{p_ж},\ u_0 l_1/\nu).$$

Этот пример показывает, что преобразование уравнений к безразмерному виду при помощи анализа размерностей физических величин позволяет получать такие же критерии подобия (или эквивалентные им), как и метод преобразования масштабов.

Критерии подобия процессов теплоотдачи тела при внешнем обтекании вынужденным потоком жидкости. Рассмотрим безразмерные величины, которые содержатся в уравнениях (5.5) и (5.7). Величину $q_F l_1/(\lambda_ж \Delta t) = \alpha l_1/\lambda_ж$ называют *критерием Нуссельта* и обозначают $\mathrm{Nu} \equiv \alpha l_1/\lambda_ж$. Этот критерий теплового подобия является неопределяющим, так как содержит искомую величину q_F или α. Его физический смысл определяется первым уравнением системы (5.4). Критерий Нуссельта является градиентом безразмерной температуры в потоке жидкости на поверхности нагрева. По своей структуре он напоминает число Био. Однако они имеют различный физический смысл; кроме того, определяющий критерий Био содержит коэффициент теплопроводности твердого тела λ_F, а неопределяющий критерий Нуссельта — теплопроводность жидкости $\lambda_ж$.

Величина $\mathbf{L} = L_F/l_1$ есть безразмерный радиус-вектор любой точки на F, величины $L_2, \ldots, L_m$ — безразмерные размеры самого тела, а ψ_x и ψ_y — углы атаки тела потоком жидкости. Таким образом, $\mathbf{L}_F, L_2, \ldots, L_m, \psi_x, \psi_y$ — определяющие критерии геометрического подобия системы тело — поток.

Безразмерную величину $u_0 l_1/a_{p_ж}$ называют *критерием Пекле* и обозначают $\mathrm{Pe} \equiv u_0 l_1/a_{p_ж}$. Этот критерий теплового подобия является определяющим, так как состоит из величин u_0, l_1 и $a_{p_ж}$, заданных условиями однозначности. Критерий Пекле можно рассматривать в качестве меры отношения конвективного переноса тепла к переносу тепла посредством теплопроводности в жидкости.

Величину $u_0 l_1/\nu$ называют *критерием Рейнольдса* и обозначают $\mathrm{Re} = u_0 l_1/\nu$. Этот критерий гидродинамического подобия также является определяющим, так как состоит из заданных величин u_0, l_1 и ν. Критерий Рейнольдса определяет кинематическое подобие потоков, т. е. подобие распределений скорости $\mathbf{u}$. Его можно рассматривать в качестве меры отношения сил инерции к силам вязкости. Критерий Рейнольдса характеризует также степень устойчивости потока по отношению к его возмущениям. Опытные исследования этого вопроса приводят к выводу, что режим течения жидкости существенно зависит от числа Re. Поэтому его часто называют *критерием режима течения.*

Перепишем уравнение (5.5) в принятых обозначениях:

$$\mathrm{Nu} = f(\mathbf{L}_F, L_2, \ldots, L_m, \psi_x, \psi_y, \mathrm{Pe}, \mathrm{Re}). \qquad (5.13)$$

Соотношение (5.13) содержит все критерии подобия рассматриваемого процесса теплоотдачи тела. Поэтому оно является уравнением подобия, которое описывает группу подобных друг другу процессов.

Процессы теплоотдачи тела при внешнем обтекании вынужденным безграничным потоком однородной жидкости подобны, если выполняются условия геометрического подобия системы тело—поток, а также кинематического и теплового подобия потоков жидкости.

Из приведенных безразмерных дифференциальных уравнений отчетливо видно происхождение каждого из критериев. Так, число Нуссельта получено из первого исходного уравнения системы (5.4), которое определяет искомую величину q_F (или α), критерий Пекле — из уравнения Фурье—Остроградского, а критерий Рейнольдса — из уравнения Гельмгольца. Уравнения (5.13) часто представляют в эквивалентной форме: $\mathrm{Nu} = f_3(\mathbf{L}_F, L_2, \ldots, L_m, \psi_x, \psi_y, \mathrm{Re}, \mathrm{Pe}/\mathrm{Re})$, где $\mathrm{Pe}/\mathrm{Re} = (u_0 l_1/a_{p_ж}) \times [\nu/(u_0 l_1)] = \nu/a_{p_ж}$. Безразмерную величину $\nu/a_{p_ж}$ называют *критерием Прандтля* и обозначают $\mathrm{Pr} \equiv \nu/a_{p_ж}$. Тогда уравнение подобия для теплоотдачи тела принимает следующий вид:

$$\mathrm{Nu} = f_3(\mathbf{L}_F, L_2, \ldots, L_m, \psi_x, \psi_y, \mathrm{Re}, \mathrm{Pr}). \qquad (5.14)$$

Критерий Прандтля не может быть получен непосредственно при помощи анализа безразмерных дифференциальных уравнений и граничных условий методом преобразования масштабов и в этом смысле является «искусственным» образованием. Число Прандтля— определяющий критерий подобия, который состоит из величин ν и $a_{p_ж}$, заданных условиями однозначности, и поэтому может рассматриваться в качестве безразмерного теплофизического параметра, характеризующего отношение интенсивности молекулярных переносов количества движения и тепла.

Значение критерия Прандтля, как и значение любого физического параметра, определяется в общем случае физической природой жидкости, ее температурой и давлением. Однако для газов число Прандтля определяется главным образом относительной атомной массой, а от температуры и давления в широком диапазоне их изменения это число практически не зависит. Так, число Прандтля для воздуха изменяется от 0,72 до 0,74 при увеличении температуры от 0 до 1800° С. Зависимость этого критерия для газов от их относительной молекулярной массы показана на рис. 5.2.

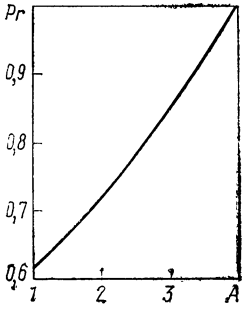


Рис. 5.2. Характер зависимости числа Прандтля для газов от их относительной молекулярной массы

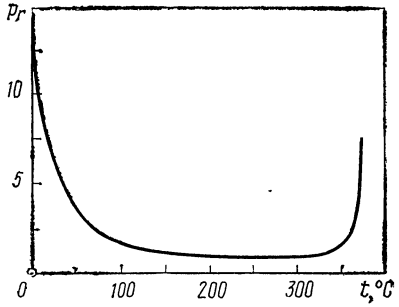


Рис. 5.3. Зависимость числа Прандтля от температуры для воды на линии насыщения

Для газов $Pr \approx 1$. Число Прандтля для неметаллических жидкостей существенно зависит от температуры (рис. 5.3). Наибольшее значение Pr имеют масла, для которых $Pr \approx 10^2 \div 10^3$. Наименьшее значение этого критерия ($Pr \approx 10^{-2} \ll 1$) имеют расплавленные металлы. Характер связи между критериями подобия в уравнениях (5.13) или (5.14) в настоящее время наиболее надежно определяется экспериментальным путем.

Закон Ньютона—Рихмана. Анализ условий подобия процессов теплоотдачи тела, омываемого вынужденным потоком жидкости, можно рассматривать также в качестве общего доказательства закона теплоотдачи Ньютона—Рихмана. Действительно, если для определения плотности теплового потока q_F на поверхности тела мы воспользуемся любым из найденных безразмерных уравнений, например уравнением (5.5), то получим

$$q_F = \frac{\lambda_ж}{l_1} f\left(\frac{L_F}{l_1}, \frac{l_2}{l_1}, \ldots, \frac{l_m}{l_1}, \psi_x, \psi_y, \frac{u_0 l_1}{a_{p_ж}}, \frac{u_0 l_1}{\nu}\right)(t_F - t_ж). \qquad (5.15)$$

Из уравнения (5.15) следует, что плотность теплового потока в любой точке L_F на поверхности F прямо пропорциональна температурному напору $t_F - t_ж$. При этом коэффициент пропорциональности

$$\frac{\lambda_ж}{l_1} f\left(\frac{L_F}{l_1}, \frac{l_2}{l_1}, \ldots, \frac{l_m}{l_1}, \psi_x, \psi_y, \frac{u_0 l_1}{a_{p_ж}}, \frac{u_0 l_1}{\nu}\right) \equiv \alpha \qquad (5.16)$$

в данных условиях не зависит ни от температур t_F и $t_ж$, ни от плотности потока q_F, так как в соответствии с условиями однозначности жидкость имеет постоянные теп-

лофизические параметры $\lambda_ж$, $a_{p_ж}$ и ν. Поэтому для коэффициента пропорциональности приняты специальное название — *коэффициент теплоотдачи* — и обозначение α. Теперь уравнение (5.15) можно записать в виде закона Ньютона—Рихмана:

$$q_F = \alpha\,(t_F - t_ж).$$

Таким образом, очевидно, что этот закон выполняется только при условии постоянства теплофизических параметров однофазной жидкости. Если в заданном интервале температур $t_ж < t < t_F$ физические параметры жидкости заметно изменяют свое значение, то этот закон теряет силу, так как прямая пропорциональность между q_F и Δt нарушается. К аналогичным выводам можно прийти в результате анализа безразмерного уравнения (5.7), полученного для процесса теплоотдачи, когда на поверхности F задана плотность теплового потока q_F, а температура t_F — неизвестная величина.

Из уравнения (5.16) следует, что местный коэффициент теплоотдачи α при внешнем обтекании тел вынужденным потоком однородной жидкости зависит от теплопроводности $\lambda_ж$, вязкости ν, температуропроводности $a_{p_ж}$ жидкости, от ее скорости u_0 вдали от тела, углов атаки ψ_x и ψ_y тела потоком, формы, размеров тела $l_1, l_2, \ldots, l_m$ и от места положения точки L_F на его поверхности.

§ 5.2. ТЕПЛООТДАЧА ЦИЛИНДРА ПРИ ВНЕШНЕМ ОБТЕКАНИИ ЕГО ВЫНУЖДЕННЫМ ПОТОКОМ ЖИДКОСТИ

Условия подобия для теплоотдачи цилиндра. Рассмотрим условия подобия стационарных процессов теплоотдачи длинного цилиндра, который омывается поперечным вынужденным потоком однородной жидкости. Вдали от цилиндра температура и скорость жидкости равны соответственно $t_ж$ и $\mathbf{u}_0$ (рис. 5.4). Условия подобия для этого процесса теплоотдачи — частный случай более общих условий (см. § 5.1).

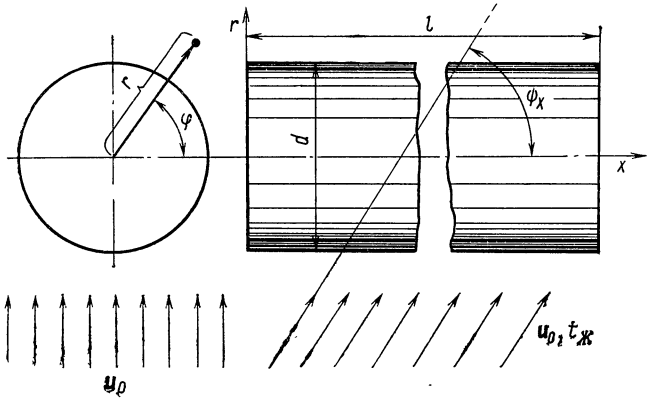


Рис. 5.4. Схема обтекания длинного цилиндра поперечным потоком жидкости

В этом частном случае два угла атаки ψ_y и ψ_z зафиксированы, различное значение может принимать только угол ψ_x; в качестве характерного размера тела l_1 целесообразно принять диаметр цилиндра d, так как цилиндр длинный ($l \gg d$) и величина l не оказывает заметного влияния на теплоотдачу. В качестве координат точки L_F на поверхности цилиндра следует принять его радиус $d/2$ и угол φ. При этих условиях уравнение подобия (5.14) принимает следующий вид:

$$\frac{q_F d}{\lambda_ж \Delta t} = \frac{\alpha_\varphi d}{\lambda_ж} = f_4\left(\varphi, \psi_x, \frac{u_0 d}{\nu}, \frac{\nu}{a_{p_ж}}\right) \qquad (5.17)$$

или

$$\mathrm{Nu}_\varphi = f_4(\varphi, \psi_x, \mathrm{Re}, \mathrm{Pr}).$$

Уравнение (5.17) характеризует подобие в распределении местных (или локальных) значений коэффициента теплоотдачи в любой точке φ на поверхности цилиндра. Для выполнения технических расчетов необходимо располагать сведениями о среднем по периметру коэффициенте теплоотдачи $^{\varphi}\bar{\alpha}$. Эту величину удобно определить так, чтобы для средних значений $^{\varphi}\bar{q}_F$, $^{\varphi}\overline{\Delta t}$ и $^{\varphi}\bar{\alpha}$ выполнялся закон Ньютона—Рихмана. Поэтому $^{\varphi}\bar{\alpha} = {}^{\varphi}\bar{q}_F / {}^{\varphi}\overline{\Delta t}$, где

$$^{\varphi}\bar{q}_F \equiv (1/2\pi)\int_0^{2\pi} q_F\, d\varphi \quad \text{и} \quad {}^{\varphi}\overline{\Delta t} \equiv (1/2\pi)\int_0^{2\pi} \Delta t\, d\varphi.$$

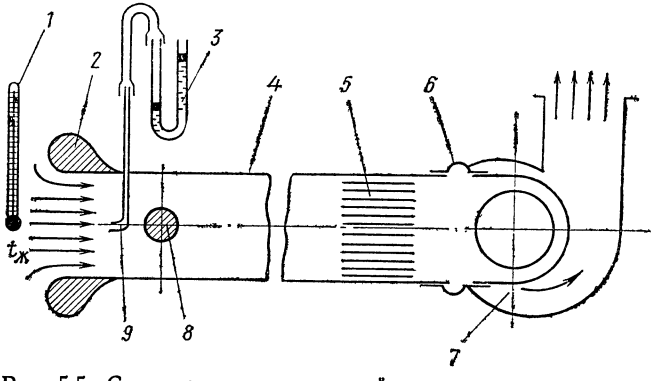


Рис. 5.5. Схема экспериментальной установки для измерения теплоотдачи цилиндра

Если на поверхности цилиндров поддерживается постоянная температура $t_F = \mathrm{const}$ то $^{\varphi}\overline{\Delta t} = \Delta t$ и $^{\varphi}\bar{\alpha} = \bar{q}_F/\Delta t$. Для другого характерного процесса $^{\varphi}\bar{q}_F = q_F$ и $^{\varphi}\bar{\alpha} = q_F/{}^{\varphi}\overline{\Delta t}$. Для этих случаев теплоотдачи уравнение подобия упрощается:

$$^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}} = f_5(\psi_x, \mathrm{Re}, \mathrm{Pr}). \qquad (5.18$$

Таким образом, среднее по периметру цилиндра число Нуссельта определяется углом атаки ψ_x и значениями критериев Re и Pr.

Простейшая методика экспериментального исследования теплоотдачи цилиндра

Для определения зависимости между критериями подобия $^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}}$, ψ_x, Re и Pr в уравнениях (5.17) и (5.18) опытным путем необходимо измерить все величины, которые входят в эти критерии. В настоящее время известны различные способы измерения этих величин [21]. На рис. 5.5 показана принципиальная схема простейшей экспериментальной установки для измерения теплоотдачи цилиндра к поперечному потоку воздуха.

Горизонтальный цилиндр *8*, на поверхности которого измеряется теплоотдача, помещают в аэродинамическую трубу *4*. Правый конец этой трубы присоединяют к всасывающему отверстию вентилятора *7*, а воздух поступает в трубу со стороны его левого конца *2*. Вход в трубу имеет плавные очертания для того, чтобы распределение скорости в потоке воздуха в трубе было по возможности равномерным. Для этого же цели служит спрямляющая решетка *5*, которая не позволяет закручиванию потока воздуха в вентиляторе распространиться против потока. Температуру воздуха $t_ж$, набегающего на цилиндр *8*, измеряют термометром *1*, а скорость воздуха — трубкой Пито *9*, присоединенной к дифференциальному манометру *3*. Для того чтоб

вибрация вентилятора *7* не передавалась на цилиндр *8*, аэродинамическую трубу *4* с вентилятором соединяют резиновым рукавом *6*.

На рис. 5.6 изображена схема рабочего участка цилиндра, на поверхности которого измеряют теплоотдачу. Цилиндр *3* изготовляют в виде медной трубки, внутри которой помещают электрический нагреватель *2*. Нагреватель подключают к источнику электроэнергии по обычной схеме, которая позволяет измерять количество

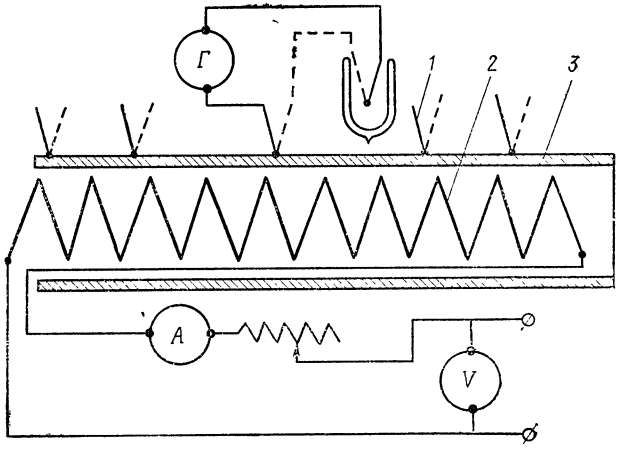


Рис. 5.6. Схема рабочего участка экспериментальной установки для измерения теплоотдачи цилиндра

тепла, выделяемое в нагревателе. Температура на теплоотдающей поверхности рабочего участка цилиндра измеряется в различных точках термопарами *1*. Такая схема позволяет определить параметры, входящие в уравнение подобия. Эту схему следует рассматривать в качестве простейшего примера, который дает некоторое представление об экспериментальной методике определения теплоотдачи цилиндра.

Основные результаты измерений теплоотдачи цилиндра и расчетные формулы. При проведении опытов в качестве жидкости использовалась вода, трансформаторное масло и воздух. Результаты измерений были представлены в виде уравнений:

для $\mathrm{Re}_f = 10 \div 10^3$

$$^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}}_f = 0{,}59\,\mathrm{Re}_f^{0{,}47}\,\mathrm{Pr}_f^{0{,}38}\,(\mathrm{Pr}_f/\mathrm{Pr}_w)^{0{,}25}\,\varepsilon(\psi_x); \qquad (5.19)$$

для $\mathrm{Re}_f = 10^3 \div 2\cdot 10^5$

$$^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}}_f = 0{,}21\,\mathrm{Re}_f^{0{,}62}\,\mathrm{Pr}_f^{0{,}38}\,(\mathrm{Pr}_f/\mathrm{Pr}_w)^{0{,}25}\,\varepsilon(\psi_x). \qquad (5.20)$$

Для воздуха эти зависимости упрощаются и принимают следующий вид:

$$\left.\begin{array}{c} \text{для } \mathrm{Re}_f = 10 \div 10^3 \\ ^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}}_f = 0{,}52\,\mathrm{Re}_f^{0{,}47}\,\varepsilon(\psi_x); \\ \text{для } \mathrm{Re}_f = 10^3 \div 2\cdot 10^5 \\ ^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}}_f = 0{,}18\,\mathrm{Re}_f^{0{,}62}\,\varepsilon(\psi_x). \end{array}\right\} \qquad (5.21)$$

Влияние угла атаки ψ_x на среднюю теплоотдачу цилиндра показано на рис. 5.7 [22]. Безразмерные формулы (5.19) и (5.20) являются уравнениями подобия, так как они охватывают все процессы теплоотдачи цилиндров, подобные исследованным. Эти формулы справедливы для конвективной теплоотдачи без изменения агрегатного состояния различных жидкостей, для которых значения числа Прандтля изменяются от 0,6 до 800. Значение критерия Pr для исследованных жидкостей уменьшается с увеличением температуры, т. е. $(\partial \mathrm{Pr}/\partial T)_p \leqslant 0$. Следовательно, в области термоди-

намического кризиса жидкостей, где $(\partial \mathrm{Pr}/\partial T)_p > 0$, эти уравнения нуждаются в проверке.

Опыты проводились при скоростях воздуха, не превышающих 1/3 скорости звука c. Следовательно, эти формулы справедливы при $u_0/c \leqslant 1/3$. Величина $\mathrm{Pr}_f/\mathrm{Pr}_w$ введена [23] для того, чтобы учесть зависимость теплофизических параметров жидкости от температуры. Индексы w и f указывают на зависимость теплофизических параметров в критериях подобия соответственно либо от температуры стенки цилиндра t_F, либо от температуры жидкости вдали от цилиндра $t_ж$. Поэтому величина $\lambda_{ж_f}$ в критерии Нуссельта означает теплопроводность жидкости, выбранную при температуре $t_ж$, а $\lambda_{ж_w}$ — ту же теплопроводность, но при t_F.

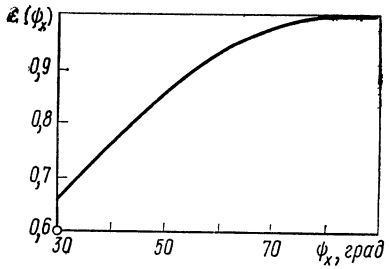


Рис. 5.7. Зависимость поправочного коэффициента в формулах (5.18)—(5.20) от угла атаки

При проведении опытов турбулентность набегающего потока жидкости была сведена к минимуму при помощи успокоительной решетки, установленной в потоке перед цилиндром. Формулы (5.19) и (5.20) интерполируют результаты измерений с точностью $\pm$ 5%.

Рассмотрим влияние различных факторов на теплоотдачу цилиндра. Для этого из уравнений (5.19) и (5.20) найдем величину $\varphi\bar{\alpha}$ и представим ее в виде размерной зависимости от определяющих величин. После преобразований получим

$$\varphi\bar{\alpha} \sim \frac{u_0^{(0,47\div 0,62)}\,\lambda_{ж_w}^{0,25}\,\lambda_{ж_f}^{0,37}\,\nu_{ж_f}^{(0,22\div 0,37)}\,\nu_{ж_w}^{0,\ldots}\,\mu_{ж_f}^{0,16\div 0,03}\,C_{p_ж}^{0,63}}{d^{0,53\div 0,38}\,\mu_{ж_w}^{0,25}\,C_{p_{ж_w}}^{0,25}}.$$

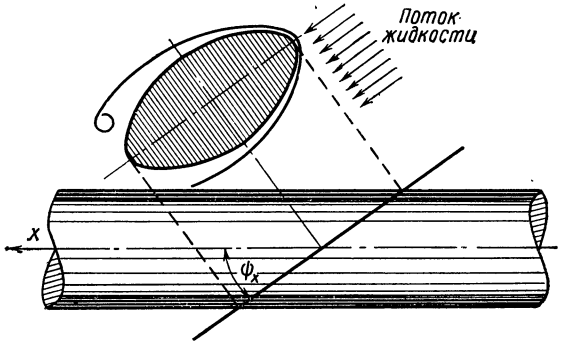


Рис. 5.8. Схема обтекания круглого цилиндра потоком, набегающим под острым углом

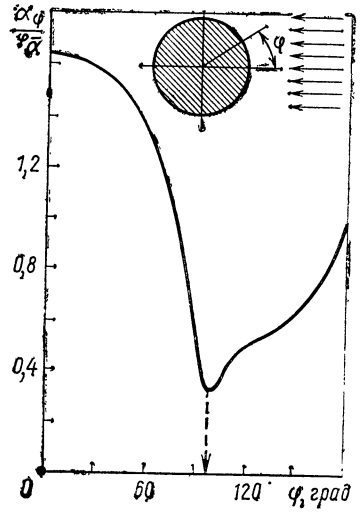


Рис. 5.9. Характер распределения местного коэффициента теплоотдачи по окружности цилиндра

Эта формула наглядно показывает, как влияют различные параметры на среднее значение коэффициента теплоотдачи. Влияние угла атаки ψ_x на $\varphi\bar{\alpha}$ показано на рис. 5.7. На этом рисунке видно, что возрастание угла атаки с 30 до 90° увеличивает теплоотдачу на 60—100% по сравнению со значением при поперечном обтекании цилиндра. Объясняется это тем, что при $\psi_x < \pi/2$ поток обтекает не круглый цилиндр, а овальный. Это приводит к затягиванию отрыва пограничного слоя (рис. 5.8). Развитие пограничного слоя на поверхности цилиндра и отрыв его при поперечном обтекании приводят к весьма своеобразному распределению местного значения α

эффициента теплоотдачи по окружности цилиндра. Это распределение показано на рис. 5.9 [24]: на лобовой точке цилиндра при $\varphi = 90°$ наибольшее значение α_φ соответствует наименьшей толщине пограничного слоя. При увеличении φ толщина слоя увеличивается, а значение α_φ резко уменьшается. Коэффициент теплоотдачи достигает минимального значения при $\varphi \approx 100°$, где толщина пограничного слоя наибольшая. При $\varphi > 100°$ пограничный слой отрывается от цилиндра и его кормовая область заполняется вихревым потоком, поэтому теплоотдача здесь возрастает. На рис. 5.10 показан характер влияния степени турбулентности набегающего по-

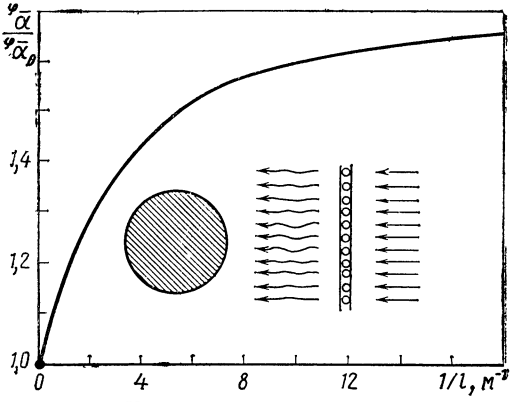


Рис. 5.10. Характер влияния степени турбулентности набегающего потока на среднюю теплоотдачу цилиндра

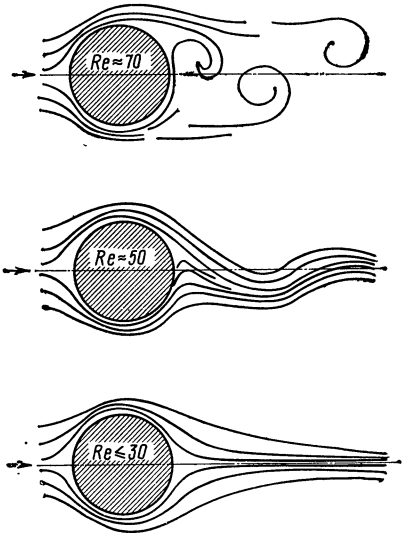


Рис. 5.11. Характер обтекания цилиндра потоком жидкости при различных значениях числа Рейнольдса

тока на среднюю теплоотдачу цилиндра. В качестве меры степени турбулентности используется обратное значение расстояния между цилиндром и турбулизирующей решеткой. На рисунке видно, что среднее значение коэффициента теплоотдачи цилиндра заметно возрастает с увеличением интенсивности возмущений набегающего потока, т. е. с приближением турбулизирующей решетки к цилиндру.

На рис. 5.11 показан характер обтекания цилиндра потоком жидкости при различных значениях числа Рейнольдса. С увеличением этого критерия интенсивность образования вихрей в кормовой области цилиндра возрастает, а толщина пограничного слоя на лобовой части уменьшается. Поэтому с увеличением критерия Рейнольдса число Нуссельта возрастает.

§ 5.3. УСЛОВИЯ ПОДОБИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛООТДАЧИ ТЕЛА ПРОИЗВОЛЬНОЙ ФОРМЫ ПРИ ВНЕШНЕЙ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ

Постановка и математическая формулировка задачи. Естественной конвекцией называется такое движение жидкости, которое вызвано тем, что плотность ее ρ в различных точках объема различная. Эта разница $\Delta\rho$ обусловлена зависимостью плотности от температуры и наличием неравномерного поля $t\,(L, \tau)$ в жидкости. Рассмотрим условия подобия для двух характерных процессов теплоотдачи $t_F = \text{const}$ и $q_F = \text{const}$ при внешней естественной конвекции жидкости в безграничном объеме около некоторого тела, размеры и форма которого известны (рис.5.12). Вдали от тела жидкость имеет температуру $t_ж < t_F$ и скорость $\mathbf{U}|_{n\to\infty} \to 0$.

Сформулируем условия однозначности для первого процесса теплоотдачи, когда искомой величиной является плотность теплового потока q_F. Геометрические условия задают форму и размеры тела в виде уравнения его поверхности $F\,(L_F, l_1,$

$l_2, \ldots, l_m) = 0$, а также ориентацию этого тела в поле силы тяжести. Пусть ос ординат y направлена вертикально сверху вниз.

Физические условия задают постоянные значения параметра теплопроводнс сти $\lambda_ж$, температуропроводности $a_{p_ж}$ и вязкости μ жидкости, а также указываю на отсутствие источников тепла в потоке $q_V = 0$. Плотность жидкости задаетс в виде слабой линейной функции от температуры:

$$\rho(t) = \rho[1 - \beta_\rho (t - t_ж)]. \qquad (5.2$$

Здесь $\rho_ж = \rho_ж(t_ж)$ — плотность жидкости вдали от тела при температуре $t_ж$, а β_ρ – коэффициент объемного расширения.

Условие слабой зависимости ρ от t задается в виде неравенства $\beta_\rho (t_F - t_ж) \ll 1$ Благодаря этому условию величину ρ следует рассматривать в качестве постоянной

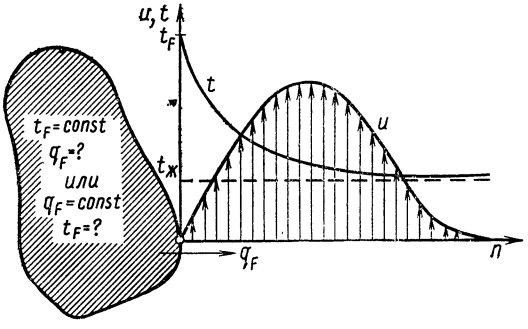


Рис. 5.12. Схема охлаждения тела в условиях естественной конвекции

если она является сомножителем ил делителем. Если же имеется разност значений $\Delta\rho$ в двух точках потока, т необходимо учитывать зависимость ρ о температуры.

Временные условия указывают что процесс теплоотдачи стационарный

Граничные условия определяю распределение температуры и скорс сти на твердых границах потока, т. е на поверхности F

$$\mathbf{U}|_{n=0} = 0 \text{ и } t|_{n=0} = t_F = \text{const},$$

на жидких границах потока

$$\mathbf{U}|_{n\to\infty} \to 0 \text{ и } t|_{n\to\infty} \to t_ж < t_F.$$

Искомая величина — плотность теплового потока q_F или местное значение коэффи циента теплоотдачи в любой точке на поверхности F. Используя предположени о том, что жидкость прилипает к поверхности тела, а лучистый теплообмен отсутст вует, для плотности теплового потока q_F можно записать следующее выражение $q_F = -\lambda_ж \left.\frac{\partial t}{\partial n}\right|_{n=+0}$. Следовательно, для определения q_F необходимо знать рас пределение температуры t в естественном потоке жидкости около тела. Распределе ние температуры t подчиняется уравнению Фурье—Остроградского $(\mathbf{U}, \operatorname{grad} t) = a_{p_ж}\nabla^2 t$. Поле скорости $\mathbf{U}$ в потоке жидкости описывается уравнениями Навье— Стокса $\rho(\mathbf{U}, \operatorname{grad})\mathbf{U} = \rho\mathbf{g} - \operatorname{grad} p + \mu\nabla^2\mathbf{U}$, где $\rho = \rho_ж[1 - \beta_\rho(t - t_ж)]$.

Вдали от тела жидкость неподвижна, поэтому уравнение Навье—Стокса здесь принимает следующий вид: $\rho_ж\mathbf{g} - \operatorname{grad} p_\infty = 0$.

Вычтя последнее уравнение из предыдущего и разделив результат на плотность ρ, получим $(\mathbf{U}, \operatorname{grad})\mathbf{U} = [(\rho - \rho_ж)/\rho]\mathbf{g} - (1/\rho)\operatorname{grad}(p - p_\infty) + \nu\nabla^2\mathbf{U}$. Далее, $(\rho - \rho_ж)/\rho \approx -\beta_\rho(t - t_ж)$, поэтому $(\mathbf{U}, \operatorname{grad})\mathbf{U} = -\beta_\rho(t - t_\infty)\mathbf{g} - (1/\rho) \times \times \operatorname{grad}(p - p_\infty) + \nu\nabla^2\mathbf{U}$. Последнее уравнение содержит член $-\beta_\rho(t - t_ж)\mathbf{g}$, который выражает действие объемной силы, возникающей в более нагретых слоях жидкости.

Проведя операцию вихря над полученным уравнением, найдем уравнение Гельмгольца для слабой естественной конвекции:

$$\operatorname{rot}[(\mathbf{U}, \operatorname{grad})\mathbf{U} + \beta_\rho\,\vartheta\mathbf{g} - \nu\nabla^2\mathbf{U}] = 0.$$

Далее введем избыточную температуру $\vartheta \equiv t - t_ж$. Тогда математическая формулировка задачи о первом характерном процессе теплоотдачи при внешней слабой естественной конвекции жидкости в безграничном объеме примет следующий вид:

$$\left.\begin{gathered} q_F = -\lambda_{ж}\frac{\partial\vartheta}{\partial n}\Big|_{n=+0}; \quad (\mathbf{U}, \operatorname{grad}\vartheta) - a_{p_{ж}}\nabla^2\vartheta = 0; \\ \operatorname{rot}[(\mathbf{U}, \operatorname{grad})\mathbf{U} + \beta_\rho \vartheta \mathbf{g} - \nu\nabla^2\mathbf{U}] = 0; \\ \mathbf{U}|_{n=0} = 0; \quad \vartheta|_{n=0} = t_F - t_{ж} \equiv \Delta t; \\ \mathbf{U}|_{n\to\infty} \to 0; \quad \vartheta|_{n\to\infty} \to 0; \\ F(L_F, l_1, l_2, \ldots, l_m) = 0. \end{gathered}\right\} \tag{5.23}$$

Система уравнений замкнута, так как содержит пять ϑ неизвестных q_F, ϑ, u_x, u_y, u_z и состоит из пяти уравнений. Величины $\lambda_{ж}$, $a_{p_{ж}}$, β_ρ, Δt, l_1, l_2, ..., l_m заданы.

Математическая формулировка задачи о втором характерном процессе теплоотдачи при естественной конвекции, когда на поверхности тела F поддерживается постоянной плотность теплового потока q_F = const, состоит из системы следующих уравнений:

$$\left.\begin{gathered} \vartheta_F = \vartheta|_{n=0}; \quad (\mathbf{U}, \operatorname{grad}\vartheta) - a_{p_{ж}}\nabla^2\vartheta = 0; \\ \operatorname{rot}[(\mathbf{u}, \operatorname{grad})\mathbf{U} + \beta_\rho \vartheta \mathbf{g} - \nu\nabla^2\mathbf{U}] = 0; \\ \mathbf{U}|_{n=0} = 0; \quad q_F = -\lambda_{ж}\frac{\partial\vartheta}{\partial n}\Big|_{n=+0}; \\ \mathbf{u}|_{n\to\infty} \to 0; \quad \vartheta|_{n\to\infty} \to 0; \\ \mathbf{F}(L_F, l_1, l_2, \ldots, l_m) = 0. \end{gathered}\right\} \tag{5.24}$$

Система (5.23) также замкнута, так как содержит пять неизвестных: ϑ_F, ϑ, u_x, u_y, u_z и состоит из пяти уравнений. Величины $\lambda_{ж}$, $a_{p_{ж}}$, β_ρ, q_F, l_1, l_2, ..., l_m заданы. Необходимо найти распределение $\vartheta_F = \vartheta_F(L_F)$ на поверхности тела.

Приведение уравнений к безразмерному виду. Для приведения уравнений (5.23) и (5.24) к безразмерному виду воспользуемся методом преобразования масштабов и с помощью величин Δt и l_1 введем безразмерную температуру $\theta \equiv \vartheta/\Delta t$ и безразмерные геометрические характеристики системы $\mathbf{L} = L/l_1$, $\mathbf{L}_F = L_F/l_1$, $N \equiv n/l_1$. Следовательно, $\vartheta = \Delta t\theta$; $L = l_1\mathbf{L}$; $L_F = l_1\mathbf{L}_F$; $n = l_1 N$. Подставив эти соотношения в уравнения (5.23) и преобразовав их, получим безразмерное математическое описание первого процесса теплоотдачи:

$$\left.\begin{gathered} \frac{q_F l_1}{\Delta t \lambda_{ж}} = -\frac{\partial\theta}{\partial N}\Big|_{N=+0}; \quad (\mathbf{Pe}, \operatorname{grad}\theta) - \nabla^2\theta = 0; \\ \operatorname{rot}\left[(\mathbf{Pe}, \operatorname{grad})\mathbf{Pe} + \theta\,\frac{g\beta_\rho \Delta t l_1^3}{\nu^2}\,\mathrm{Pr}^2\mathbf{g} - \mathrm{Pr}\,\nabla^2\mathbf{Pe}\right] = 0; \\ \mathbf{Pe}|_{N=0} = 0; \quad \theta|_{N=0} = 1; \quad \mathbf{Pe}|_{N\to\infty} \to 0; \\ \theta|_{N=\infty} \to 0; \\ F(L_F, L_2, \ldots, L_m) = 0, \end{gathered}\right\} \tag{5.25}$$

где $\mathbf{Pe} \equiv Ul_1/a_{p_{ж}}$ — местное число Пекле.

Решение задачи (5.25) состоит из следующих критериев:

$$\left.\begin{gathered} \frac{Ul_1}{a_{p_{ж}}} = \varphi_1\left(\mathbf{L}, L_2, \ldots, L_m, \mathrm{Pr}, \frac{g\beta_\rho \Delta t l_1^3}{\nu^2}\right); \\ \frac{q_F l_1}{\lambda_{ж}\Delta t} = \varphi_2\left(\mathbf{L}_F, L_2, \ldots, L_m, \mathrm{Pr}, \frac{g\beta_\rho \Delta t l_1^3}{\nu^2}\right). \end{gathered}\right\} \tag{5.26}$$

Для преобразования уравнений (5.24) к безразмерному виду введем в качестве масштаба температуры произвольную величину ϑ_0. Тогда $\vartheta = \vartheta_0\theta$. Масштабы остальных переменных сохраним без изменений.

Приведя систему (5.24) к безразмерному виду, получим:

$$\left.\begin{gathered}\vartheta_F/\vartheta_0=\theta\,|_{N=0};\ (\mathbf{Pe},\operatorname{grad}\theta)-\nabla^2\theta=0;\\ \operatorname{rot}\left[(\mathbf{Pe},\operatorname{grad})\,\mathbf{Pe}+\frac{g\beta_\rho\vartheta_0 l_1^3}{\nu^2}\,\theta\,\mathrm{Pr}^2\,\mathbf{g}-\mathbf{Pr}\,\nabla^2\,\mathbf{Pe}\right]=0;\\ \mathbf{Re}\,|_{N=0}=0;\ q_F l_1/(\lambda_ж\vartheta_0)=-\partial\theta/\partial N\,|_{N=+0};\\ \mathbf{Pe}\,|_{N=0}=0;\\ \mathbf{Pe}\,|_{N\to\infty}\to 0;\ \theta\,|_{N\to\infty}\to 0;\ F(\mathbf{L}_F, L_2 \ldots, L_m)=0.\end{gathered}\right\}\qquad(5.27$$

Решение задачи (5.27) состоит из следующих критериев:

$$\vartheta_F/\vartheta_0=\varphi_3\,[\mathbf{L}_F,\ L_2,\ \ldots,\ L_m,\ \mathrm{Pr},\ g\beta_\rho\vartheta_0 l_1^3/\nu^2,\ q_F\,l_1/(\lambda_ж\,\vartheta_0)].$$

Однако температура на поверхности тела ϑ_F не может зависеть от масштаба ϑ_0 выбранного произвольно. Поэтому три безразмерные величины ϑ_F/ϑ_0, $q_F l_1/(\lambda_ж\,\vartheta_0$ и $g\beta_\rho\,\vartheta_0 l_1^3/\nu^2$ должны входить в решение задачи (7.6) в виде двух сочетаний, каждое из которых не содержит ϑ_0. Это требование будет выполнено в каждом из следующих вариантов этих сочетаний:

$$\frac{\vartheta_F/\vartheta_0}{q_F l_1/(\lambda_ж\vartheta_0)}=\frac{\vartheta_F\lambda_ж}{(q_F l_1)};\quad \frac{g\beta_\rho\vartheta_0 l_1^3}{\nu^2}\,\frac{q_F l_1}{\lambda_ж\vartheta_0}=\frac{g\beta_\rho\,l_1^4\,q_F}{\nu^2\lambda_ж};$$

$$\frac{\vartheta_F}{\vartheta_0}\,\frac{g\beta_\rho\vartheta_0 l_1^3}{\nu^2}=\frac{g\beta_\rho\vartheta_F l_1^3}{\nu^2};\quad \frac{g\beta_\rho\vartheta_0 l_1^3}{\nu^2}\,\frac{q_F l_1}{\lambda_ж\vartheta_0}=\frac{g\beta_\rho\,l_1^4\,q_F}{\nu^2\lambda_ж}.$$

Поэтому безразмерное решение задачи (5.27) можно записать с точностью до неизвестной функции в виде следующих двух уравнений:

$$\vartheta_F\,\lambda_ж/(q_F l_1)=\varphi_4\,(\mathbf{L}_F,\ L_2,\ \ldots,\ L_m,\ \mathrm{Pr},\ g\beta_\rho l_1^4\,q_F/(\nu^2\lambda_ж)) \qquad (5.28$$

или

$$g\beta_\rho\,\vartheta_F l_1^3/\nu^2=\varphi_5\ (\mathbf{L}_F,\ L_2,\ \ldots,\ L_m,\ \mathrm{Pr},\ g\beta_\rho l_1^4 q_F/(\nu^2\lambda_ж)). \qquad (5.29$$

Уравнения (5.26), (5.28) и (5.29) нетрудно получить также при помощи анализа размерностей.

Нарушение закона Ньютона—Рихмана при естественной конвекции. Естественная конвекция возникает под действием подъемных сил, вызванных тем, что в различных точках неравномерно нагретой жидкости плотность ее различна. Зависимость плотности от температуры $\rho\,(t)$ даже при прочих постоянных теплофизических параметрах приводит к нарушению закона Ньютона—Рихмана. Действительно, из второго уравнения (5.26) находим выражение для плотности теплового потока на поверхности тела:

$$q_F=(\lambda_ж/l_1)\,\varphi\,(\mathbf{L}_F,\ L_2,\ \ldots,\ L_m,\ \mathrm{Pr},\ g\beta_\rho\Delta t l_1^3/\nu^2)\,\Delta t. \qquad (5.30)$$

Из уравнения (5.30) следует, что плотность местного теплового потока не прямо пропорциональна температурному напору $\Delta t \equiv t_F - t_ж$, так как коэффициент теплоотдачи $\alpha \equiv (\lambda_ж/l_1)\ \varphi\,(\mathbf{L}_F, L_2, \ldots, L_m, \mathrm{Pr}, g\beta_\rho\Delta t l_1^3/\nu^2)$ зависит от Δt. К аналогичному выводу приходим и в результате рассмотрения второго характерного процесса теплоотдачи ($q_F = \mathrm{const}$, $t_F = ?$). В этом случае зависимость q_F от местного температурного напора $\vartheta_F \equiv t_F - t_ж$ может быть получена из уравнения (5.28):

$$q_F=(\lambda_ж/l_1)\,\varphi_6\,[\mathbf{L}_F,\ L_2,\ \ldots,\ L_m,\ \mathrm{Pr},\ g\beta_\rho l_1^4 q_F/(\nu^2\lambda_ж)]\,\vartheta_F. \qquad (5.31)$$

Из этого уравнения следует, что коэффициент теплоотдачи $\alpha \equiv (\lambda_ж/l_1)\,\varphi_6\,[\mathbf{L}_F, L_2, \ldots, L_m, \mathrm{Pr}, g\beta_\rho l_1^4 q_F/(\nu^2\lambda_ж)]$ зависит от плотности теплового потока q_F. Поэтому и здесь отсутствует прямая зависимость между q_F и ϑ_F.

Критерии подобия процесса теплоотдачи при естественной конвекции. Рассмотрим безразмерные величины, которые входят в уравнения (5.26), (5.28) и (5.29). Критерии $q_F l_1/(\lambda_ж \Delta t) \equiv \mathrm{Nu}$; $\mathbf{L}_F$, L_2, ..., L_m и Pr были рассмотрены в § 5.1. Величину $g\beta_\rho \Delta t l_1^3/\nu^2$ в уравнении (5.26) называют *критерием Грасгофа* и обозначают $\mathrm{Gr} \equiv g\beta_\rho \Delta t l_1^3/\nu^2$. Этот критерий теплового подобия для первого характерного процесса теплоотдачи ($q_F = ?$; $t_F = \mathrm{const}$) является определяющим, так как состоит из величин, заданных условиями однозначности. Критерий Грасгофа можно рассматривать в качестве меры отношения подъемных сил, вызванных разницей плотности $\Delta\rho$ в различных точках неизотермического потока, к силам вязкости. Критерий $\vartheta_F \lambda_ж/q_F l_1$ в уравнении (5.28) — обратная величина числа Нуссельта, куда в качестве неизвестного входит значение местного температурного напора $\vartheta_F \lambda_ж/(q_F l_1) = 1/\mathrm{Nu}$. Безразмерную величину $g\beta_\rho l_1^4 q_F/(\nu^2 \lambda_ж)$ называют *критерием Рэлея* и обозначают $\mathrm{Ry} \equiv g\beta_\rho l_1^4 q_F/\nu^2\lambda_ж$. Этот критерий теплового подобия для второго характерного процесса теплоотдачи является определяющим, так как он составлен из заданных величин.

Интересно отметить, что критерий Грасгофа в уравнении (5.29) для второго характерного процесса является неопределяющим, так как содержит искомую величину ϑ_F (местный температурный напор). Интересно отметить также, что критерии Пекле и Рейнольдса в уравнениях (5.25) и (5.27) для первого и второго характерных процессов теплоотдачи при естественной конвекции перестают быть определяющими, так как содержат искомую величину — вектор скорости $\mathbf{u}$, для которой задать хотя бы одно конечное значение не представляется возможным.

В принятых обозначениях уравнения (5.26), (5.28) и (5.29) принимают следующий вид:

для первого процесса теплоотдачи ($t_F = \mathrm{const}$; $q_F = ?$)

$$\mathrm{Nu} = \varphi_2 (\mathbf{L}_F, L_2, \ldots, L_m, \mathrm{Pr}, \mathrm{Gr}); \tag{5.32}$$

для второго процесса ($q_F = \mathrm{const}$; $t_F = ?$)

$$\mathrm{Nu}_\vartheta = \varphi_4 (\mathbf{L}_F, L_2, \ldots, L_m, \mathrm{Pr}, \mathrm{Ry}) \tag{5.33}$$

или

$$\mathrm{Gr}_\vartheta = \varphi_5 (\mathbf{L}_F, L_2, \ldots, L_m, \mathrm{Pr}, \mathrm{Ry}). \tag{5.34}$$

Из уравнений (5.32)—(5.34) следует, что в условиях естественной конвекции в отличие от вынужденного потока состав критериев теплового подобия существенно зависит от характера граничных условий.

Если критерий Грасгофа определяет тепловое подобие для первого процесса, то при заданном значении плотности теплового потока q_F этот критерий становится неопределяющим, а среди определяющих критериев появляется число Рэлея.

Предельные условия теплоотдачи при естественной конвекции. Рассмотрим подобие процессов теплоотдачи при естественной конвекции для следующих трех предельных условий.

Пусть в естественном потоке жидкости силы инерции пренебрежимо малы по сравнению с силами вязкости и подъемными силами. Тогда $|(\mathbf{Pe}, \mathrm{grad})\,\mathbf{Pe}| \ll |\mathrm{Pr}\nabla^2\mathbf{Pe}| + |\theta \mathrm{Gr}\,\mathrm{Pr}^2\mathbf{g}|$, и безразмерное уравнение Гельмгольца (7.4) примет следующий вид: $\mathrm{Rot}\,[\theta \mathrm{GrPr}\mathbf{g} - \nabla^2\mathbf{Pe}] = 0$.

В это безразмерное уравнение числа Gr и Pr входят только в виде их произведения. Поэтому решение задачи (5.25) для первого процесса теплоотдачи и для рассматриваемых предельных условий принимает следующий вид:

$$\mathrm{Nu} = \varphi_6 (\mathbf{L}_F, L_2, \ldots, L_m, \mathrm{Gr}\,\mathrm{Pr}). \tag{5.35}$$

Большинство известных в настоящее время экспериментальных исследований первого процесса теплоотдачи при естественной конвекции неметаллических жидкостей, имеющих $\mathrm{Pr} \geqslant 0{,}6$, подтверждает справедливость полученного результата. Критерии Грасгофа и Прандтля действительно входят в уравнение подобия в виде их произведения GrPr. Следовательно, указанные исследования были проведены

в таких условиях, когда силами инерции в естественном потоке жидкости можно было пренебречь.

Для второго процесса теплоотдачи (q_F = const; t_F = ?) решение задачи (5.27) можно записать в виде следующих безразмерных уравнений:

$$\left.\begin{aligned} &\mathrm{Nu}_\theta = \varphi_7(\mathbf{L}_F, L_2, \ldots, L_m, \mathrm{Ry\,Pr}).\\ &\text{или}\\ &\mathrm{Gr}_\theta \mathrm{Pr} = \varphi_8(\mathbf{L}_F, L_2, \ldots, L_m, \mathrm{Ry\,Pr}). \end{aligned}\right\} \quad (5.36)$$

В качестве второго предельного условия рассмотрим случай, когда силами вязкости по сравнению с силами инерции и подъемными силами в естественном потоке жидкости можно пренебречь. В этих условиях безразмерное уравнение Гельмгольца в системе уравнений (5.25) упрощается: $\mathrm{rot}\,[(\mathbf{Pe}, \mathrm{grad})\,\mathbf{Pe} + \theta \mathrm{Gr\,Pr}^2\mathbf{g}] = 0$, а безразмерные решения задач (5.4) и (5.6) можно записать в точностью до неизвестных функций в виде следующих соотношений:

для первого процесса теплоотдачи

$$\mathrm{Nu} = \varphi_9(\mathbf{L}_F, L_2, \ldots, L_m, \mathrm{GrPr}^2); \quad (5.37)$$

для второго процесса

$$\left.\begin{aligned} &\mathrm{Nu}_\theta = \varphi_{10}(\mathbf{L}_F, L_2, \ldots, L_m, \mathrm{Ry\,Pr}^2)\\ &\text{или}\\ &\mathrm{Gr}_\theta \mathrm{Pr}^2 = \varphi_{11}(\mathbf{L}_F, L_2, \ldots, L_m, \mathrm{Ry\,Pr}^2). \end{aligned}\right\} \quad (5.38)$$

В качестве третьего предельного условия рассмотрим естественный поток жидкости, в котором конвективный перенос тепла по сравнению с теплопроводностью пренебрежимо мал. Тогда распределение температуры в потоке подчиняется уравнению Лапласа $\nabla^2\theta = 0$, а уравнение подобия вырождается в следующее выражение:

$$\mathrm{Nu} = \varphi_{12}(\mathbf{L}_F, L_2, \ldots, L_m). \quad (5.39)$$

В некоторых случаях вид функции φ_{12} в уравнении (5.39) удается определить расчетным путем. Так, если тело имеет форму шара, то уравнение (5.39) становится наиболее простым: Nu = 2.

В заключение заметим, что первое предельное условие теплоотдачи при естественной конвекции наблюдается в газах и неметаллических капельных жидкостях, для которых число Прандтля $\mathrm{Pr} \geqslant 1$. Основное изменение температуры сосредоточено в сравнительно тонком пристеночном слое жидкости. Именно в этом слое подъемные силы и силы вязкости преобладают над силами инерции, т. е. наблюдается первое предельное условие для теплоотдачи при естественной конвекции.

Для металлических жидкостей, как указывалось выше, число Прандтля мало по сравнению с единицей ($\mathrm{Pr} \ll 1$). Из-за высокой теплопроводности металлов изменение температуры в жидкости охватывает области потока, удаленные от поверхности твердого тела. В этих областях влиянием сил вязкости по сравнению с влиянием сил инерции можно пренебречь. Следовательно, при $\mathrm{Pr} \ll 1$ справедливо второе предельное условие теплоотдачи при естественной конвекции.

§ 5.4. ТЕПЛООТДАЧА ГОРИЗОНТАЛЬНОГО ЦИЛИНДРА ПРИ ВНЕШНЕЙ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ ЖИДКОСТИ

Условия подобия процесса теплоотдачи горизонтального цилиндра при внешней естественной конвекции. Рассмотрим условия подобия стационарного процесса теплоотдачи длинного горизонтального цилиндра при внешней естественной конвекции жидкости. Вдали от цилиндра жидкость неподвижна, а ее температура постоянна и равна $t_ж < t_F$ (рис. 5.13).

Условия подобия для этого процесса теплоотдачи — частный случай более общих условий (см. § 5.1). При этом характерный размер тела равен диаметру цилиндра $l_1 = d$, а координаты любой точки на его поверхности определяются радиусом $d/2$ и углом φ. В этих условиях уравнение подобия (5.32) для первого процесса теплоотдачи (t_F = const; q_F = ?) упрощается и принимает следующий вид:

$$q_F d/(\lambda_{ж}\Delta t) = \varphi_{13}(\varphi,\ \nu/a_{p_{ж}},\ g\beta_\rho \Delta t d^3/\nu^2) \qquad (5.40)$$

или

$$\mathrm{Nu} = \varphi_{13}(\varphi,\ \mathrm{Pr},\ \mathrm{Gr}).$$

Уравнение подобия для коэффициента теплоотдачи, среднего по периметру цилиндра $\varphi\overline{\alpha} = \varphi\overline{q_F}/\varphi\overline{\Delta t}$, получает более простой вид:

$$\varphi\overline{\mathrm{Nu}} = \varphi_{14}(\mathrm{Pr},\ \mathrm{Gr}). \qquad (5.41)$$

Для наиболее часто встречающегося первого предельного условия естественной конвекции, когда в потоке жидкости силами инерции можно пренебречь, получаем еще более простое уравнение подобия:

$$\varphi\overline{\mathrm{Nu}} = \varphi_{15}(\mathrm{Gr\,Pr}). \qquad (5.42)$$

Таким образом, в этих условиях среднее по периметру цилиндра число Нуссельта определяется значением одного критерия GrPr.

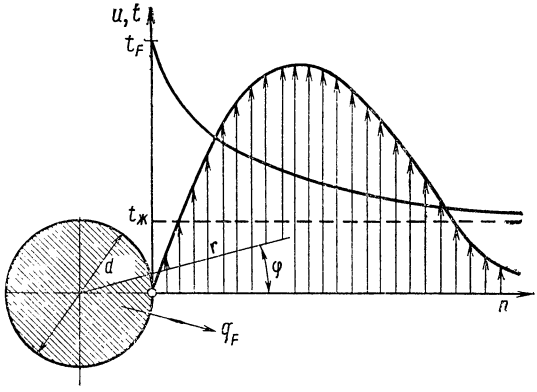


Рис. 5.13. Схема охлаждения горизонтального цилиндра в условиях естественной конвекции

Простейшая экспериментальная методика исследования средней теплоотдачи при естественной конвекции заключается в использовании в качестве горизонтального цилиндра калориметра, описанного ранее в § 5.2. Этот калориметр следует установить в достаточно большом объеме воздуха, например в комнате, а все измерительные приборы расположить в соседнем помещении.

Основные результаты измерений теплоотдачи цилиндра и расчетная формула. При проведении опытов, описанных в работе [23], в качестве охлаждающей жидкости использовались четыре различных сорта масел, вода и воздух. Результаты измерений можно представить в виде следующей формулы:

$$\varphi\overline{\mathrm{Nu}}_f = 0{,}51\,(\mathrm{Gr\,Pr})_f^{0,25}\,(\mathrm{Pr}_f/\mathrm{Pr}_w)^{0,25}. \qquad (5.43)$$

Для воздуха эта зависимость упрощается:

$$\varphi\overline{\mathrm{Nu}}_f = 0{,}47\mathrm{Gr}_f^{0,25}. \qquad (5.44)$$

Уравнение подобия (5.43) справедливо для теплоотдачи горизонтальных цилиндров при внешней естественной конвекции различных жидкостей (без изменения их агрегатного состояния), имеющих $\mathrm{Pr} = 0{,}6 \div 3 \cdot 10^4$. При этом определяющий критерий (GrPr) находится в интервале от 500 до $2 \cdot 10^8$. Множитель $(\mathrm{Pr}_f/\mathrm{Pr}_w)^{0,25}$ учитывает зависимость теплофизических параметров жидкости от температуры. Значение критерия Pr для исследованных жидкостей уменьшается с увеличением температуры. Индексы w и f имеют тот же смысл, что и в § 5.2.

Характер влияния различных факторов на теплоотдачу цилиндра при естественной конвекции можно установить из размерной формулы

$$\varphi\overline{\alpha} \sim \frac{\lambda_{ж}\,(g\beta_\rho\,\Delta t a_{ж_w})^{0,25}}{(d\nu_w)^{0,25}} \left(\frac{\nu_f}{a_{ж_f}}\right)^{0,5}.$$

Глава 6. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО И ТЕПЛОВОГО ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ

§ 6.1. ПОНЯТИЕ О ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ

Введение. Дифференциальные уравнения Навье—Стокса представляют собой систему нелинейных уравнений в частных производных второго порядка. Точные аналитические решения этих уравнений в подавляющем большинстве случаев встречают не преодоленные пока еще трудности. Число известных в настоящее время точных решений весьма невелико. Поэтому при интегрировании уравнений Навье—Стокса получили сравнительно широкое распространение и численные приближенные аналитические методы. К числу последних и относится теория гидродинамического пограничного слоя. Основная идея и первоначальная разработка этой теории принадлежат Прандтлю [25], который в 1904 г. пришел к выводу о том, что между потоком жидкости или газа и плавно омываемым ими телом при достаточно большом числе Рейнольдса существует тонкий пограничный слой, в котором сосредоточено почти все вязкое трение. Вне этого тонкого слоя силы вязкости пренебрежимо малы, и в этом случае жидкость (или газ) можно рассматривать в качестве невязкой.

Особые свойства пограничного слоя позволяют существенно упростить уравнение Навье—Стокса для него и разработать аналитические и численные методы интегрирования этого упрощенного уравнения, которое принято называть *дифференциальным уравнением Прандтля.*

В настоящее время с расчетами пограничного слоя в сжимаемых газах и несжимаемых жидкостях при наличии ионизации, абляции и химических реакций имеют дело конструкторы кораблей, самолетов, ракет и многих других машин и аппаратов, в которых существует движение жидкостей. Общее количество статей, посвященных исследованию пограничного слоя, исчисляется тысячами. Таким образом, пограничный слой, наверное, существует и известно его дифференциальное уравнение. Однако до тех пор никому не удалось строго доказать существование этого слоя из уравнений Навье—Стокса. Поэтому упомянутое уравнение ниже выводится двумя приближенными методами: методом оценки порядка отдельных членов уравнения Навье—Стокса и методом масштабных преобразований.

Затем с целью проиллюстрировать основную идею этой теории рассматривается гидравлическое сопротивление полуограниченной пластины, омываемой стационарным, ламинарным продольным потоком несжимаемой жидкости. После этого рассматривается та же задача, но при наличии ламинарного пульсирующего потока. В заключение главы рассмотрен расчет турбулентного, стационарного в среднем слоя.

Рассмотрим определение понятия о стационарном пограничном слое в ламинарном потоке.

Гидродинамическим пограничным слоем принято называть такую область потока, которая удовлетворяет четырем требованиям:

область непосредственно прилегает к плавно омываемой поверхности твердого тела;

внутри области продольная компонента скорости изменяется от нуля на непроницаемой поверхности тела почти до скорости вдали от тела, т. е. при $0 \leqslant y \leqslant \delta(x)$ имеем

$$0 \leqslant u_x \leqslant u_{x\infty}; \tag{6.1}$$

толщина области $\delta(x)$ по порядку величины пренебрежимо мала по сравнению с расстоянием x от лобовой точки тела, на которую набегает поток:

$$\delta(x) \ll x; \tag{6.2}$$

внутри области силы инерции и силы вязкости, действующие в потоке жидкости, одинаковы по порядку величин.

Толщина пограничного слоя здесь не определяется, а лишь оценивается по порядку. Поэтому приближенный характер этого определения очевиден. Возможно и другое, более точное определение:

гидродинамическим пограничным слоем называют такую область потока, которая прилегает к плавно омываемому телу и в которой распределение продольной компоненты скорости автомодельно вдоль по потоку.

Второе определение более строгое, но менее общее в связи с тем, что оно пригодно, только если продольная компонента скорости вдали от тела либо постоянна, либо является степенной однородной функцией расстояния от лобовой точки тела, на которую набегает поток.

Вывод дифференциального уравнения Прандтля посредством оценки порядка отдельных членов уравнения Навье—Стокса. Теорию пограничного слоя удобно излагать на конкретном примере, в качестве которого рассмотрим двухмерное продольное обтекание тонкой плоской полуограниченной пластины. Необходимо определить поле скорости (u_x и u_y) и вязкое трение на пластине ($x \geqslant 0$), омываемой стационарным потоком несжимаемой и невесомой (для простоты) жидкости.

Математическая формулировка задачи имеет следующий вид:

$$\left.\begin{gathered} p_{xy}=\mu\,(\partial u_x/\partial y+\partial u_y/\partial x)_{y=+0};\\ (\partial u_x/\partial\tau)+u_x\,(\partial u_x/\partial x)+u_y\,(\partial u_x/\partial y)=-(1/\rho)\,(\partial p/\partial x)+\\ +\nu\,(\partial^2 u_x/\partial x^2+\partial^2 u_x/\partial y^2);\\ (\partial u_x/\partial\tau)+u_x\,(\partial u_y/\partial x)+u_y\,(\partial u_y/\partial y)=-(1/\rho)\,(\partial p/\partial y)+\\ +\nu\,(\partial^2 u_y/\partial x^2+\partial^2 u_y/\partial y^2);\\ \partial v_x/\partial x+\partial u_y/\partial y=0;\\ u_x\,(x\geqslant 0;\ y=0)=0;\ u_x\,(x\geqslant 0;\ y\to\infty)\to u_0;\\ u_y\,(x\geqslant 0;\ y=0)=0;\ u_y\,(x\geqslant 0;\ y\to\infty)\to 0;\\ p\,(x,\ y\to\infty)\to p_0=\text{const}. \end{gathered}\right\} \qquad (6.3)$$

В задаче (6.3) известны x, y, ν, p_0 и u_0. Необходимо определить $u_x\,(x, y)$, $u_y\,(x, y)$ и $p\,(x, y)$, так как для стационарного процесса $\partial u/\partial\tau = 0$. Точное аналитическое решение этой задачи в настоящее время не представляется возможным. Однако приближенное решение удается получить с помощью теории пограничного слоя.

Для вывода дифференциального уравнения пограничного слоя воспользуемся первым определением этого слоя и оценим порядок отдельных членов уравнений (6.3).

Так как продольная компонента скорости u_x изменяется в пределах слоя от 0 до u_{x_∞}, то в среднем по порядку величины

$$u_x \sim u_{x_0}. \qquad (6.4)$$

Далее, в пределах слоя ордината y изменяется от 0 до $\delta\,(x)$. Поэтому в среднем по порядку величины

$$y \sim \delta\,(x). \qquad (6.5)$$

Оценим порядок величины поперечной компоненты скорости u_y, исходя из уравнения несжимаемости:

$$u_y=-\int_0^y(\partial u_x/\partial x)\,\partial y \sim u_0\,\delta\,(x)/x. \qquad (6.6)$$

Оценим порядок производных, входящих в уравнения (6.3):

$$\left.\begin{array}{c} \partial u_x/\partial y \sim u_0/\delta(x);\quad \partial^2 u_x/\partial y^2 \sim u_0/\delta^2(x);\ \partial u_x/\partial x \sim u_0/x; \\ \partial^2 u_x/\partial x^2 \sim u_0/x^2;\quad \partial u_y/\partial y \sim u_0\,\delta(x)/\delta(x)\,x = u_0/x; \\ \partial^2 u_y/\partial y^2 \sim u_0\,\delta(x)/x\delta^2(x); \\ \partial u_y/\partial x \sim u_0\,\delta(x)/x^2;\quad \partial^2 u_y/\partial x^2 \sim u_0\,\delta(x)/x^3. \end{array}\right\} \tag{6.7}$$

Запишем порядок отдельных членов уравнения (6.3) в квадратных скобках около соответствующих членов в самих уравнениях:

$$p_{yx} = \mu\left(\frac{\partial u_x}{\partial y}\left[\frac{u_{x_0}}{\delta(x)}\right] + \frac{\partial u_y}{\partial x}\left[\frac{u_{x_0}\,\delta(x)}{x^2}\right]\right)_{y=+0}; \tag{6.8}$$

$$u_x\frac{\partial u_x}{\partial x}\left[\frac{u_0}{x}\right] + u_y\frac{\partial u_x}{\partial y}\left[\frac{u_0^2\,\delta(x)}{x\delta(x)}\right] = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} + \nu\left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2}\left[\frac{u_0}{x^2}\right] + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2}\left[\frac{u_0}{\delta(x)}\right]\right); \tag{6.9}$$

$$u_x\frac{\partial u_y}{\partial x}\left[\frac{u_0^2\,\delta}{x^3}\right] + u_y\frac{\partial u_y}{\partial y}\left[\frac{u_0^2\,\delta}{x^2}\right] = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial y} + \nu\left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2}\left[\frac{u_0\,\delta}{x^3}\right] + \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2}\left[\frac{u_0}{x\delta(x)}\right]\right). \tag{6.10}$$

Так как $\left[\frac{u_0\delta(x)}{x^2}\right] \ll \left[\frac{u_0}{\delta(x)}\right]$, то в уравнении (6.8) второй член правой части пренебрежимо мал по сравнению с первым членом $\partial u_y/\partial x \ll \partial u_x/\partial y$. Поэтому вместо точного уравнения (6.8) имеем приближенное:

$$p_{yx} \approx \mu\left.\frac{\partial u_x}{\partial y}\right|_{y=+0}. \tag{6.11}$$

Далее, сравним порядки второго и третьего членов правой части уравнения (6.9). По определению $\delta(x) \ll x$. Поэтому $[u_0/x^2] \ll [u_0/\delta^2(x)]$. Следовательно, второй член правой части уравнения (6.9) пренебрежимо мал по сравнению с третьим

$$\partial^2 u_x/\partial x^2 \ll \partial^2 u_x/\partial y^2. \tag{6.12}$$

Соотношение (6.12) называют *первым результатом теории гидродинамического пограничного слоя.*

По определению силы инерции и вязкости в пределах пограничного слоя имеют одинаковый порядок величины. Тогда из соотношений (6.9) и (6.12) следует, что $u_0^2/x \sim \nu\frac{u_0}{\delta^2(x)}$ или $\delta \sim \sqrt{x\nu/u_0}$. Из последнего соотношения находим

$$\frac{\delta(x)}{x} \sim \sqrt{\frac{\nu x}{x^2 u_0}} = 1/\sqrt{u_0 x/\nu} = \mathrm{Re}_x^{-0,5}. \tag{6.13}$$

Соотношение (6.13) называют *вторым результатом теории пограничного слоя.* По определению $\delta(x) \ll x$. Поэтому из соотношения (6.13) следует, что первое приближение теории пограничного слоя выполняется только при больших числах Рейнольдса ($\mathrm{Re}_x \gg 1$).

Найдем порядок величины первого члена правой части уравнения (6.9), отражающего действие сил давления. Из (6.9) имеем

$$(1/\rho)\,(\partial p/\partial x) \sim u_0^2/x. \tag{6.14}$$

Определим порядок аналогичного члена в уравнении (6.10):

$$(1/\rho)\,(\partial p/\partial y) \sim (u_0^2/x)\,(\delta(x)/x). \tag{6.15}$$

Сопоставляя (6.14) и (6.15) и учитывая, что $\delta(x) \ll x$, находим

$$\partial p/\partial y \ll \partial p/\partial x. \tag{6.16}$$

Следовательно, в тонком пограничном слое поперечное изменение давления пренебрежимо мало по сравнению с его продольным изменением. Поэтому давление

в пределах слоя $p\,(y,\ x)$ приближенно равно давлению в невозмущенной части потока p_0, где жидкость считают невязкой:

$$p\,(x,\ y) \approx p_0. \tag{6.17}$$

Этот вывод называют *третьим результатом теории пограничного слоя.*

Давление в невозмущенной части потока подчиняется уравнению Эйлера, так как силами вязкости здесь можно пренебречь:

$$\partial u_0/\partial\tau + u_0\,(\partial u_0/\partial x) = -\,(1/\rho)\,(\partial p_0/\partial x). \tag{6.18}$$

Сопоставляя (6.18) и (6.17), находим

$$-\,(1/\rho)\,(\partial p/\partial x) \cong u_0\,(\partial u_0/\partial x) + \partial u_0/\partial\tau. \tag{6.19}$$

Если невозмущенная часть потока имеет постоянную скорость, то из (6.19) следует

$$-\,(1/\rho)\,(\partial p/\partial x) \approx 0. \tag{6.20}$$

Учитывая (6.20) и (6.12), вместо уравнений (6.3) получаем

$$u_x\,(\partial u_x/\partial x) + u_y\,(\partial u_x/\partial y) \approx \nu\,(\partial^2 u_x/\partial y^2). \tag{6.21}$$

Последнее уравнение называют *дифференциальными уравнениями Прандтля* для асимптотического плоского ламинарного пограничного слоя для несжимаемой жидкости на теле, кривизна которого велика по сравнению с толщиной слоя.

Если слой нестационарен, а скорость невозмущенной части плоского потока изменяется в пространстве и времени, то уравнение Прандтля принимает следующий вид:

$$\partial u_x/\partial\tau + u_x\,(\partial u_x/\partial x) + u_y\,(\partial u_x/\partial y) \approx \partial u_0/\partial\tau + u_0\,(\partial u_0/\partial x) + \\ + \nu\,(\partial^2 u_x/\partial y^2). \tag{6.22}$$

Таким образом, задача (6.3) после привлечения понятия о гидродинамическом слое может быть представлена в виде приближенных уравнений:

$$\left.\begin{gathered} p_{yx} \approx \mu\,\frac{\partial u_x}{\partial y}\Big|_{y=+0}; \\ u_x\,(\partial u_x/\partial x) + u_y\,(\partial u_x/\partial y) \approx \nu\partial^2 u_x/\partial y^2; \\ \partial u_x/\partial x + \partial u_y/\partial y = 0; \\ u_x\,(x \geqslant 0;\ y=0) = 0;\ u_x\,(x \geqslant 0;\ y \to \infty) \to u_0; \\ u_y\,(x \geqslant 0;\ y=0) = 0;\ u_y\,(x \geqslant 0;\ y \to \infty) \to 0. \end{gathered}\right\} \tag{6.23}$$

Необходимо еще раз подчеркнуть, что изложенный вывод носит приближенный, нестрогий характер.

Вывод дифференциального уравнения Прандтля методом преобразования масштабов. В связи с тем, что поперечные размеры слоя малы по сравнению с продольными $\delta\,(x) \ll x$, а поперечная компонента скорости мала по сравнению с продольной компонентой $u_y \sim u_0\,(\delta\,(x)/x) \ll u_0$, в пограничном слое имеется анизотропия в размерах и скоростях. Воспользуемся этим свойством слоя и приведем математическое описание его (6.3) к безразмерному виду, вводя масштабы времени, поперечные и продольные расстояния, скорости, а также давления:

$$\tau = \tau_0 T;\ y = y_0 Y;\ x = x_0 X;\ u_x = u_0 U_x;\ u_y = v_0 U_y;\ p = p_0 P. \tag{6.24}$$

Подставив эти соотношения в формулу (6.3), после простых преобразований получим:

$$\frac{x_0}{u_0\tau_0}\frac{\partial U_x}{\partial T} + U_x\frac{\partial U_x}{\partial X} + \frac{x_0 v_0}{y_0 v_0}U_y\frac{\partial U_x}{\partial Y} = -\frac{p_0}{\rho u_0^2}\frac{\partial P}{\partial X} + \\ + \frac{\nu}{x_0 u_0}\left[\frac{\partial^2 U_x}{\partial X^2} + \frac{\nu x_0}{y_0^2 u_0}\frac{\partial^2 U_x}{Y^2}\right] \tag{6.25}$$

$$\frac{x_0}{u_0\tau_0}\frac{\partial U_y}{\partial T}+U_x\frac{\partial U_y}{\partial X}+\frac{x_0v_0}{y_0u_0}U_y\frac{\partial U_y}{\partial Y}=-\frac{p_0x_0}{\rho y_0u_0v_0}\frac{\partial P}{\partial Y}+$$
$$+\frac{\nu}{x_0u_0}\frac{\partial^2U_y}{\partial X^2}+\frac{\nu x_0}{y_0^2u_0}\frac{\partial^2U_y}{\partial Y^2}; \tag{6.26}$$
$$\frac{\partial U_x}{\partial X}+\frac{x_0v_0}{y_0^2u_0}\frac{\partial U_y}{\partial Y}=0. \tag{6.27}$$

Выберем масштабы τ_0, x_0, y_0, p_0, u_0 и v_0 так, чтобы выполнялись следующие соотношения:

$$\tau_0=x_0/u_0;\ p_0=\rho u_0^2;\ x_0v_0/(y_0u_0)=1;\ \nu x_0/(y_0^2u_0)=0. \tag{6.28}$$

Из уравнений (6.28) следует, что

$$y_0=x_0/\sqrt{\mathrm{Re}};\quad v_0=u_0/\sqrt{\mathrm{Re}}; \tag{6.29}$$
$$\mathrm{Re}=x_0u_0/\nu. \tag{6.30}$$

При выбранных таким образом масштабах система (6.25)—(6.27) принимает следующий вид:

$$\left.\begin{gathered}\frac{\partial U_x}{\partial T}+U_x\frac{\partial U_x}{\partial X}+U_y\frac{\partial U_x}{\partial Y}=-\frac{\partial P}{\partial X}+\frac{1}{\mathrm{Re}}\frac{\partial^2U_x}{\partial X^2}+\frac{\partial^2U_x}{\partial Y^2};\\ \frac{1}{\mathrm{Re}}\left(\frac{\partial U_y}{\partial T}+U_x\frac{\partial U_y}{\partial X}+U_y\frac{\partial U_y}{\partial Y}\right)=-\frac{\partial P}{\partial Y}+\\ +\frac{1}{\mathrm{Re}^2}\frac{\partial^2U_y}{\partial X^2}+\frac{1}{\mathrm{Re}}\frac{\partial^2U_y}{\partial Y^2};\\ \partial U_x/\partial X+\partial U_y/\partial Y=0.\end{gathered}\right\} \tag{6.31}$$

В эти уравнения входит единственный малый параметр $1/\sqrt{\mathrm{Re}}$, который содержится в равенствах (6.28).

Рассмотрим формально разложение решений системы (6.31) по степеням параметра $1/\sqrt{\mathrm{Re}}$:

$$\left.\begin{gathered}U_x=U_{x_0}+(1/\sqrt{\mathrm{Re}})U_{x_1}+\ldots;\ U_y=U_{y_0}+\frac{1}{\sqrt{\mathrm{Re}}}U_{y_1}+\ldots\\ P=P_0+(1/\sqrt{\mathrm{Re}})P_1+\ldots\end{gathered}\right\} \tag{6.32}$$

Подставим эти разложения в систему (6.25)—(6.27) и сравним коэффициенты при нулевых степенях в обеих частях уравнений этой системы. Результат будет таким же, как и при устремлении числа Рейнольдса в (6.25)—(6.27) к бесконечности в предположении, что функции U_x, U_y, P и их производные будут стремиться к конечным пределам. Так получаются уравнения нулевого приближения:

$$\left.\begin{gathered}\frac{\partial U_{x_0}}{\partial T}+U_{x_0}\frac{U_{x_0}}{\partial X}+U_{y_0}\frac{\partial U_{x_0}}{\partial y}=-\frac{\partial P_0}{\partial X}+\frac{\partial^2U_{x_0}}{\partial Y^2};\\ \partial P_0/\partial Y=0;\\ \partial U_{x_0}/\partial X+\partial U_{y_0}/\partial Y=0.\end{gathered}\right\} \tag{6.33}$$

Возвращаясь к размерным переменным, найдем дифференциальные уравнения Прандтля:

$$\left.\begin{gathered}\partial u_x/\partial\tau+u_x(\partial u_x/\partial x)+u_y(\partial u_x/\partial y)=-(1/\rho)(\partial p/\partial x)+(\partial^2u_x/\partial y^2)\nu;\\ \partial u_x/\partial x+\partial u_y/\partial y=0.\end{gathered}\right\} \tag{6.34}$$

Приведенный вывод страдает тем недостатком, что остается недоказанным существование пределов функций U_x, U_y и P и их производных при $\mathrm{Re} \to \infty$. Поэтому вывод носит нестрогий характер.

Теория ламинарного слоя относится к довольно большим числам Re, которые в то же время достаточно малы для того, чтобы возникла турбулентность.

Число Re предполагается большим для того, чтобы было справедливо нулевое приближение.

§ 6.2. ТЕОРИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ КОНЕЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

Предварительные замечания в интегральное соотношение Кармана. Для решения задачи (6.34) разработан ряд приближенных аналитических методов, которые можно разделить на две группы. К одной из них относятся теории, рассматривающие пограничный слой в качестве асимптотического объекта. К другой группе относятся теории пограничного слоя конечной толщины.

Использование методов первой группы связано с привлечением сравнительно сложного математического аппарата, в то время как методы второй группы отличаются относительной простотой. Поэтому далее рассматривается решение задачи (6.34) методом пограничного слоя конечной толщины. Этот метод построен на использовании двух предположений:

гидродинамический пограничный слой имеет конечную толщину. Внешняя, четкая граница слоя разделяет поток на две области: тонкий слой, где сосредоточено вязкое трение, и невозмущенный поток, в котором жидкость рассматривается в качестве невязкой. В этом тонком слое скорость изменяется от нуля на внутренней непроницаемой твердой границе до скорости на внешней границе, равной скорости на бесконечности, т. е. при $y \to \infty$. Такой подход принципиально отличается от асимптотической теории, в которой четкая граница слоя отсутствует, а толщина слоя только оценивается и в окончательный результат по распределению скорости не входит;

в пограничном слое конечной толщины $\delta(x)$ распределение продольной компоненты скорости $u_x(x, y)$ автомодельно вдоль по потоку и поэтому может быть представлено в виде

$$u_x/u_0 = \mathcal{F}[y/\delta(x)]. \tag{6.35}$$

Эти предположения существенно упрощают вычисления.

В соответствии с первым предположением введем конечную толщину слоя $\delta(x)$ в математическое описание. Для этого перепишем уравнение Прандтля и несжимаемой жидкости для стационарного течения иначе

$$\partial u_0 u_x/\partial x + \partial u_0 u_y/\partial y = 0; \quad \partial u_x^2/\partial x + \partial u_x u_y/\partial y \approx \nu(\partial^2 u_x/\partial y^2).$$

Вычитая второе уравнение из первого и интегрируя в пределах от 0 до $\delta(x)$, получаем

$$\int_0^{\delta(x)} \frac{\partial}{\partial x}[(u_0 - u_x)u_x]\,dy + \int_0^{\delta(x)} \frac{\partial}{\partial y}[(u_0 - u_x)u_y]\,dy \approx -\nu \int_0^{\delta(x)} \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2}\,dy \ldots \tag{6.36}$$

Вычислим интегралы в последнем соотношении:

$$\int_0^{\delta(x)} \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2}\,dy = \int_0^{\delta(x)} \frac{\partial u_x}{\partial y} = -\frac{\partial u_x}{\partial y}\Big|_{y=+0}; \tag{6.37}$$

$$\int_0^{\delta(x)} \frac{\partial}{\partial y}[(u_0 - u_x)u_y]\,dy = (u_0 - u_x)u_y \Big|_0^{\delta(x)} = 0; \tag{6.38}$$

$$\int_0^{\delta(x)} \frac{\partial}{\partial x}\left[(u_0-u_x)\,u_x\right]dy = \frac{d}{dx}\int_0^{\delta(x)}\left[(u_0-u_x)\,u_x\right]dy. \tag{6.39}$$

Подставив (6.37)—(6.39) в (6.36), получим интегральное соотношение Кармана:

$$\frac{d}{dx}\int_0^{\delta(x)}\left[(u_0-u_x)\,u_x\right]dy = \nu\left.\frac{\partial u_x}{\partial y}\right|_{y=+0}. \tag{6.40}$$

Если пограничный слой нестационарен, а скорость невозмущенного потока изменяется вдоль потока по закону $u_0 \sim \exp(mx)$ или является постоянной величиной, то интегральное соотношение Кармана принимает следующий вид:

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\int_0^{\delta(x,\,\tau)} u_x\,dy + \frac{\partial}{\partial x}\int_0^{\delta(x,\,\tau)}(u_0-u_x)\,u_x\,dy - u_0\frac{\partial\delta}{\partial\tau} = \\ = \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x}\delta + \nu\left.\frac{\partial u_x}{\partial y}\right|_{y=+0}. \tag{6.41}$$

Основная идея использования уравнения (6.40) для определения скорости $u_x(x, y)$ и трения $p_{yx} \cong \mu\left.\frac{du_x(x,y)}{dy}\right|_{y=+0}$ заключается в следующем.

Вначале выбирается функция $u_x(x, y)$, монотонно возрастающая по y, которая удовлетворяет граничным условиям на внешней (жидкой) и внутренней (твердой, непроницаемой) границах пограничного слоя. Эта функция обязательно содержит $\delta(x)$, потому что она удовлетворяет граничным условиям на жидкой границе пограничного слоя. Затем эту функцию подставляют в (6.40) и получают уравнение с одной неизвестной $\delta(x)$. Определив величину $\delta(x)$, ее вводят в принятое распределение продольной компоненты скорости. Полученное таким образом распределение скорости $u_x(x, y)$ подставляют в выражение для p_{yx} и вычисляют его. Чтобы убедиться в правильности ответа, необходимо повторить вычисления с несколько усложненной исходной функцией для распределения скорости $u_x(x, y)$, которую следует рассматривать теперь в качестве второго приближения к точному решению. Если первое и второе приближения по трению отличаются друг от друга незначительно, то полученное решение близко к точному. В противном случае вычисления повторяют вновь для третьего приближения. Точное исследование сходимости этого процесса, насколько известно, еще не выполнено.

Автомодельность поля скорости вдоль по потоку. Представление скорости $u_x(x, y)$ в виде $u_x/u_0 = \mathcal{F}(y/\delta)$ есть следствие гипотезы об автомодельности вдоль по потоку, точнее, гипотезы об «y-автомодельности» по x функции $u_x(x, y)$. Для доказательства этого положения запишем распределение продольной компоненты в виде $y = f_1(u_x, x)$. Используем условие «y-автомодельности» по x, найденное в § 1.5, $y = f_2(u_x)\,f_3(x)$. Следовательно, $f_2(u_x) = y/f_3(x)$. Откуда

$$u_x = f_4[y/f_3(x)]. \tag{6.42}$$

Для определения вида функции $f_3(x)$ перепишем соотношение (6.42) для внешней жидкой границы слоя:

$$u_0 = f_4[\delta(x)/f_3(x)]. \tag{6.43}$$

Так как скорость u_0 постоянна, то постоянна и функция f_4. Следовательно, $u_0 = f_4[\delta(x)/f_3(x)] = \text{const}$. Последнее может быть только при условии

$$f_3(x) \sim \delta(x). \tag{6.44}$$

Разделив (6.42) на (6.43) и учтя соотношение (6.44), получим

$$u_x/u_0 = \mathcal{F}[y/\delta(x)]. \tag{6.45}$$

Это соотношение существенно упрощает использование интегрального условия Кармана.

В заключение этого параграфа покажем, что толщина гидродинамического слоя на пластине в условиях рассмотренной задачи пропорциональна величине $x/\mathrm{Re}_x^{0,5}$. Для этого оценим порядок величины правой и левой частей интегрального условия Кармана (6.40):

$$\frac{d}{dx}\int_0^{\delta(x)}(u_0-u_x)\,u_x\,dy \sim \frac{u_0^2\,\delta(x)}{x}; \tag{6.46}$$

$$\nu\left.\frac{du}{dy}\right|_{y=+0} \sim \frac{\nu u_0}{\delta(x)}. \tag{6.47}$$

Сравнивая (6.46) и (6.47) по порядку величины, получаем $u_0^2\delta(x)/x \sim \nu u_0/\delta(x)$. Следовательно,

$$\delta \sim x \Big/ \sqrt{\frac{u_0 x}{\nu}} = \frac{x}{\sqrt{\mathrm{Re}_x^{0,5}}}. \tag{6.48}$$

Расчет поля скорости и трения на пластине. Перейдем к приближенному определению поля скорости и трения на пластине (методом Польгаузена [25]). Пусть распределение скорости в ламинарном пограничном слое в первом приближении задается в виде прямой

$$u_x = C_1 + C_2 y. \tag{6.49}$$

Для определения постоянных C_1 и C_2 используем два граничных условия:

$$u_x|_{y=0}=0 \text{ и } u|_{y=\delta}=u_0. \tag{6.50}$$

Подставив (6.49) в (6.50), получим $C_1 = 0$ и $C_2 = u_{x0}/\delta(x)$. Следовательно,

$$u_x = u_0 y/\delta(x). \tag{6.51}$$

Подставим теперь найденное линейное соотношение (6.51) в интегральное условие Кармана (6.40):

$$(d/dx)\int_0^{\delta(x)}(u_0-u_0\,y/\delta(x))\,u_0\,y\,dy/\delta(x) = +\nu u_0/\delta(x). \tag{6.52}$$

Выполнив квадратуры (6.52), найдем $(u_0^2/6)\,(d\delta(x)/dx) = \nu u_0/\delta(x)$. После интегрирования, которое выполнено при условии $\delta(x=0)=0$, найдем

$$\delta(x) = \sqrt{12\nu x/u_0}. \tag{6.53}$$

Поэтому

$$\tau_0 \approx \mu\left.\frac{\partial u_x}{\partial y}\right|_{y=0} = \sqrt{\frac{\mu\rho u_0^3}{12x}} = 0{,}289\sqrt{\frac{\mu\rho u_0^3}{x}}. \tag{6.54}$$

Рассмотрим четвертое приближение:

$$u_x = a_1 + a_2 y + a_3 y^2 + a_4 y^3 + a_5 y^4. \tag{6.55}$$

В дополнение к двум условиям (6.50) имеется возможность удовлетворить еще трем граничным условиям:

$$\partial^2 u_x(x, y\to 0)/\partial y^2 = 0;\ \partial u_x(x, y=\delta)/\partial y = 0;\ \partial^2 u_x(x, y=\delta)/\partial y^2 = 0. \tag{6.56}$$

Подставив (6.55) в (6.50) и (6.56), получим

$$a_1 = 0;\ a_2 = 2u_0/\delta(x);\ a_3 = 0;\ a_4 = 2u_0/\delta^2(x);\ a_5 = u_0/\delta^4(x). \tag{6.57}$$

Следовательно,

$$u_x = u_0\,[2y/\delta(x) - 2\,(y/\delta(x))^3 + (y/\delta(x))^4]. \tag{6.58}$$

Подставив (6.58) в (6.52), после преобразований найдем

$$\delta d\delta = 630\nu dx/37u_0.$$

Интегрируя последнее уравнение $\delta\,(x = 0) = 0$, найдем

$$\delta(x) = 53{,}8\sqrt{\nu x/u_0}. \tag{6.59}$$

По аналогии с (6.54) находим

$$\tau_0 = 0{,}343\sqrt{\mu\rho u_0^3/x}. \tag{6.60}$$

Второе и третье приближения, соответствующие второй или третьей степеням полинома (6.55), дают соответственно

$$\tau_0 = 0{,}365\sqrt{\mu\rho u_0^3/x} \quad \text{и} \quad \tau_0 = 0{,}323\sqrt{\mu\rho u_0^3/x}. \tag{6.61}$$

Точное решение приближенного уравнения (6.40), найденное Блазиусом, имеет следующий вид:

$$\tau_0 = 0{,}332\sqrt{\mu\rho u_0^3/x}. \tag{6.62}$$

Из сравнения (6.62) и (6.61) следует, что четвертое приближение дает вполне достаточную точность. Однако необходимо еще раз подчеркнуть, что сведения о сходимости коэффициента пропорциональности в уравнении для трения на пластине достигаются эмпирическим путем. Аналитическое исследование сходимости этого процесса, насколько известно, до сих пор не проведено.

Оценка границ области применимости теории стационарного ламинарного пограничного слоя. Теория динамического пограничного слоя основана на возможности пренебрегать продольными изменениями вязкого трения по сравнению с его изменениями поперек слоя. Для плоского слоя в потоке однородной и изотропной жидкости сказанное можно записать в виде сильного неравенства (6.12): $\partial^2 u_x/\partial x^2 \ll \partial^2 u_x/\partial y^2$. Эта гипотеза удовлетворительно выполняется начиная с некоторого расстояния от лобовой точки тела, омываемого потоком. Вблизи передней кромки или лобовой точки, т. е. при $0 < x < x_{\text{мин}}$, соотношение (6.12) не выполняется, так как здесь имеет место резкое продольное изменение трения. Следовательно, в указанной области изменения $0 < x < x_{\text{мин}}$ классическая теория пограничного слоя оказывается непригодной. Нижняя граница области применимости классической теории Прандтля приближенно определяется следующим условием:

$$\mathrm{Re}_{x_{\text{мин}}} = u_0\, x_{\text{мин}}/\nu \geqslant 10^3.$$

К такому результату можно прийти, если воспользоваться следующими простыми соображениями. Из формулы (6.12) следует, что условие применимости теории пограничного слоя можно представить в виде

$$\delta^2(x) \ll x^2. \tag{6.63}$$

Учитывая, что толщина этого слоя в соответствии с формулой (6.59) равна $\delta(x) \approx \approx 5{,}83\sqrt{x\nu/u_0}$, вместо (6.63) получаем

$$\mathrm{Re}_{x_{\text{мин}}} \geqslant 34. \tag{6.64}$$

Полагая, что некоторая величина $\varkappa \gg 1$, вместо (6.64) получаем

$$\mathrm{Re}_{x_{\text{мин}}} \geqslant 34\varkappa. \tag{6.65}$$

Принимая $\varkappa = 30 \geqslant 1$, имеем

$$\mathrm{Re}_{x_{\text{мин}}} \geqslant 10^3. \tag{6.66}$$

§ 6.3. ОСНОВЫ ТЕОРИИ НЕСТАЦИОНАРНОГО ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ

Предварительные замечания. С точки зрения приложений теория нестационарного пограничного слоя (как ламинарного, так и турбулентного) в последнее время приобретает все возрастающее значение. Однако развитие этой теории замедлилось в связи с тем, что уравнения нестационарного слоя более сложны, чем уравнения стационарного слоя, вследствие наличия дополнительного члена — локального ускорения.

Когда говорят о нестационарном слое, то обычно имеют в виду либо пограничный слой, возникающий при движении тела из состояния покоя, либо периодический пограничный слой, возникающий при пульсирующем движении жидкости около твердого тела. В настоящей работе проводится рассмотрение обоих случаев. Вначале разбирается нестационарное движение жидкости вблизи стенки, внезапно начавшей периодическое движение в продольном направлении. Этот случай допускает точное решение уравнений Навье—Стокса. Затем излагается теория Линя для периодического течения несжимаемой жидкости около неподвижной пластины для повышенной частоты колебаний [25].

Течение вблизи колеблющейся плоской стенки. Пусть безграничная плоская стенка неограниченно долго совершает в своей плоскости прямолинейные гармонические колебания [25]. Ось x направлена в плоскости стенки, а ось y — перпендикулярно к ней. Так как жидкость прилипает к последней, то ее колебания приводят к тому, что скорость при $y = 0$ изменяется в соответствии с названным условием по закону

$$u_x(0, \tau) = u_0 \cos \omega\tau \text{ при } y = 0. \tag{6.67}$$

Для определения поля скорости вблизи стенки $u_x(y, \tau)$ получаем дифференциальное уравнение

$$\partial u_x/\partial\tau = \nu\partial^2 u_x/\partial y^2 \tag{6.68}$$

с граничным условием (6.67). Решение задачи (6.67)—(6.68) известно из теории теплопроводности [26]. Оно имеет следующий вид:

$$u_x(y, \tau) = u_0 \exp(-ky) \cos(\omega\tau - ky), \tag{6.69}$$

где

$$k = \sqrt{\omega/(2\nu)}.$$

Таким образом, жидкость вблизи стенки совершает колебательное движение с амплитудой $u_0 \exp[-y\sqrt{\omega/(2\nu)}]$, причем колебание жидкости на расстоянии y имеет по сравнению с колебаниями стенки смещение по фазе $y\sqrt{\omega/(2\nu)}$ в направлении, противоположном движению стенки. При этом два слоя, находящиеся один от другого на расстоянии $2\pi\sqrt{2\nu/\omega}$, колеблются в одинаковой фазе. Это расстояние можно рассматривать как своеобразную длину волны колебаний. Слой жидкости, приводимый стенкой в колебательное движение, имеет толщину δ, равную по порядку величины $\delta \sim \sqrt{\nu/\omega}$. Следовательно, он тем тоньше, чем больше частота ω и чем меньше кинематическая вязкость ν.

Пульсирующее течение жидкости около неподвижной пластины. Пусть неподвижная полуограниченная пластина омывается нестационарным потоком несжимаемой жидкости, которая вдали от пластины совершает периодическое движение:

$$u(x, \tau) = \overline{u(x)} + u_1(x, \tau), \tag{6.70}$$

где черта над $\overline{U(x)}$ означает усредненное за период значение. Так как течение периодическое, то

$$\overline{U}_1(x, \tau) = 0. \tag{6.71}$$

Составляющие u, v и давление p также можно разложить в пограничном слое на усредненные по времени значения и периодические составляющие:

$$\left.\begin{aligned} u(x, y, \tau) &= \overline{u(x, y)} + u_1(x, y, \tau); \\ v(x, y, \tau) &= \overline{v(x, y)} + v_1(x, y, \tau); \\ p(x, \tau) &= \overline{p(x)} + p_1(x, \tau), \end{aligned}\right\} \tag{6.72}$$

$$\overline{p_1}(x, \tau) = \overline{u_1}(x, y, \tau) = \overline{v_1}(x, y, \tau) = 0. \tag{6.73}$$

Подставив соотношение (6.70) в уравнение Эйлера для невязкой части потока

$$-(1/\rho)(\partial p/\partial x) = \partial U/\partial\tau + U\partial U/\partial x \tag{6.74}$$

и усреднив (6.74) по времени за период колебаний, найдем

$$\overline{U}\partial\overline{U}/\partial x + \overline{U_1\partial U_1}/\partial x = -(1/\rho)(\partial\overline{p}/\partial x). \tag{6.75}$$

Вычитая (6.75) из (6.74), получаем

$$\partial U_1/\partial\tau + \overline{U}\partial U_1/\partial x + U_1\partial\overline{u}/\partial x + U_1\partial U_1/\partial x - \overline{U_1\partial U_1/\partial x} = -(1/\rho)(\partial p_1/\partial x). \tag{6.76}$$

Подставляя в уравнение пограничного слоя $\rho(\partial u/\partial\tau + u\partial u/\partial x + v\partial u/\partial y) = -\partial p/\partial x + \mu\partial^2 u/\partial y^2$ уравнение (6.72), получаем уравнения при $p = \text{const}$ для усредненного движения:

$$\overline{u}\partial\overline{u}/\partial x + \overline{v}\partial\overline{u}/\partial y = \overline{U}d\overline{U}/dx + \nu\partial^2\overline{u}/\partial y^2 + \mathcal{F}(x, y), \tag{6.77}$$

где $\mathcal{F}(x, y) \equiv \overline{U_1\dfrac{\partial u_1}{\partial x}} - \left(\overline{u_1\dfrac{\partial u_1}{\partial x}} + \overline{v_1\dfrac{\partial u_1}{\partial y}}\right)$,

для колебательного движения

$$\underline{\frac{\partial u_1}{\partial\tau}} + \left(\overline{u}\frac{\partial u_1}{\partial x} + \overline{v}_1\frac{\partial u_1}{\partial y}\right) + \left(u_1\frac{\partial\overline{u}}{\partial x} + v_1\frac{\partial\overline{u}}{\partial y}\right) + \left(u_1\frac{\partial u_1}{\partial x} + v_1\frac{\partial u_1}{\partial y}\right) -$$

$$-\left(\overline{u_1\frac{\partial u_1}{\partial x}} + \overline{v_1\frac{\partial u_1}{\partial y}}\right) = \underline{\frac{\partial U_1}{\partial\tau}} + \overline{U}\frac{\partial U_1}{\partial x} + U_1\frac{d\overline{U}}{dx}\frac{\partial U_1}{\partial x} - \overline{u_1\frac{\partial U_1}{\partial x}} + \nu\underline{\frac{\partial^2 u_1}{\partial y^2}}. \tag{6.78}$$

Далее предполагаем, что в уравнении (6.78) сохраняются только три подчеркнутых снизу члена. Тогда уравнение становится линейным и принимает следующий вид:

$$\partial u_1/\partial\tau = \partial U_1/\partial\tau + \nu\partial^2 u_1/\partial y^2. \tag{6.79}$$

Если провести оценку порядка отдельных величин, то нетрудно показать, что такое упрощение допустимо при условии, что характерная толщина $\delta_0 = \sqrt{2\nu/n}$, составленная при помощи частоты колебаний n, мала по сравнению со «стационарной» толщиной пограничного слоя. Следовательно, должно соблюдаться сильное неравенство $(\delta_0/\delta)^2 \ll 1$, что ограничивает применение этого метода только случаями высоких частот. При внешнем течении вида

$$U(x, \tau) = \overline{U}(x) + U_1(x)\sin n\tau \tag{6.80}$$

решение уравнения (6.79) дает для осциллирующей составляющей продольной скорости следующее выражение:

$$u_1(x, y, \tau) = U_1(x)\{\sin n\tau - [\exp(-y/\delta_0)]\sin(n\tau - y/\delta_0)\}, \tag{6.81}$$

где δ_0 определяется так, как это указано выше. Для уравнения (6.81) характерно смещение фазы возмущающей составляющей $u_1(x, y, \tau)$ относительно внешнего течения, зависящее от расстояния от стенки y.

§ 6.4. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ АСИМПТОТИЧЕСКОГО ТЕПЛОВОГО ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ

Понятие о тепловом пограничном слое. Тепловой пограничный слой — это область потока жидкости, непосредственно прилегающая к твердой поверхности F, через которую передается тепло. В этой области сосредоточено почти полное изменение температуры от $t_ж$ вдали от поверхности до t_F на поверхности. Толщина этой области k мала по сравнению с расстоянием x от лобовой точки тела, на которое набегает поток жидкости: $k\,(x) \ll x$. Интенсивность переноса тепла путем конвекции и теплопроводности в пограничном слое имеет одинаковый порядок величины*.

Постановка задачи о теплоотдаче пластины. В качестве наиболее простого примера расчета теплового пограничного слоя рассмотрим теплоотдачу пластины, омываемой безграничным потоком жидкости (рис. 6.1). Необходимо найти поле температуры в потоке жидкости около пластины для следующих условий однозначности:

геометрические условия задают полубесконечную ($x \geqslant 0$) гладкую и тонкую пластину, параллельно которой направлен поток жидкости;

физические условия задают однородную и изотропную жидкость и ее теплофизические параметры $a_{p_ж}$, $\lambda_ж$, ρ;

временные условия указывают, что поток стационарен, т. е. $d\mathbf{u}/d\tau = 0$ и $\partial t/\partial\tau = 0$.

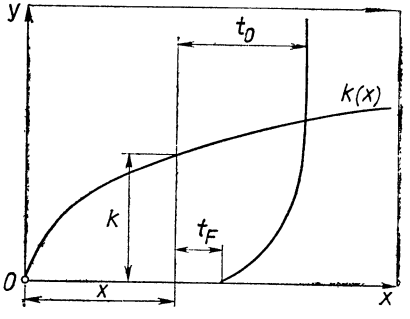


Рис. 6.1. Схема теплового пограничного слоя при обтекании пластины потоком жидкости

Граничные условия определяют температуру пластины t_F и жидкости $t_ж > t_F$ вдали от пластины, а также задают распределение скорости в пограничном слое.

При этих условиях однозначности распределение температуры в потоке является плоским и подчиняется дифференциальному уравнению Фурье — Остроградского:

$$u_x \partial\vartheta/\partial x + u_y \partial\vartheta/\partial y = a_{p_ж}\,(\partial^2\vartheta/\partial x^2 + \partial^2\vartheta/\partial y^2), \qquad (6.82)$$

где $\vartheta \equiv t - t_F$.

Аналитическое решение уравнения (6.82) для заданных граничных условий значительно упрощается, если воспользоваться понятием об асимптотическом тепловом пограничном слое. Для этого оценим порядок величины отдельных членов уравнения (6.82). Пусть $\Pi\,(x) = \Pi\,(\vartheta_0) = \Pi\,(\vartheta) = 1$ ($\vartheta_0 \equiv t_ж - t_F$). Из теории гидродинамического пограничного слоя известно, что $\Pi\,(u_x) = 1$ и $\Pi\,(u_y) = \varepsilon \ll 1$. Из определения теплового пограничного слоя следует, что $k\,(x) \ll x$, поэтому $\Pi\,(k) = \varepsilon_1 \ll 1$, причем $\varepsilon_1 \sim \varepsilon$. Запишем порядок величин отдельных членов уравнения (6.82): $\Pi\,(u_x \partial\vartheta/\partial x) = 1$; $\Pi\,(u_y \partial\vartheta/\partial y) = 1$; $\Pi\,(\partial^2\vartheta/\partial x^2) = 1$; $\Pi\,(\partial^2\vartheta/\partial y^2) = 1/\varepsilon_1^2$. Так как $1/\varepsilon_1^2 \gg 1$, то $\partial^2\vartheta/\partial y^2 \gg \partial^2\vartheta/\partial x^2$, и величиной $\partial^2\vartheta/\partial x^2$ в уравнении (6.82) можно пренебречь. Следовательно, порядок величины правой части этого уравнения равен $\Pi\,(a_{p_ж})/\varepsilon_1^2$.

Как было указано выше, порядок величин интенсивностей переносов тепла в пограничном слое теплопроводностью и конвекцией принимается одинаковым. Поэтому $\Pi\,(a_{p_ж})/\varepsilon_1^2 = 1$ и $\Pi\,(a_{p_ж}) = \varepsilon$.

Таким образом, дифференциальное уравнение конвективного теплообмена в приближении теории асимптотического теплового пограничного слоя принимает следующий вид:

$$u_x \partial\vartheta/\partial x + u_y \partial\vartheta/\partial y = a_{p_ж} \partial^2\vartheta/\partial y^2. \qquad (6.83)$$

---

* Перечисленные свойства теплового пограничного слоя во многих случаях являются следствием автомодельности поля температуры $\vartheta \equiv t - t_ж$ вдоль потока.

Это уравнение необходимо проинтегрировать для граничных условий:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{при} & y=0 \quad \vartheta=0, \\ \text{при} & y\to\infty \ \vartheta\to\vartheta_0\equiv t_{ж}-t_F. \end{array}\right\} \tag{6.84}$$

Распределение скоростей около пластины известно из расчета гидродинамического пограничного слоя.

§ 6.5. ТЕОРИЯ ТЕПЛОВОГО ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ КОНЕЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

Теория теплового пограничного слоя конечной толщины (метод Кружилина) [27] аналогична методу Кармана для гидродинамического слоя. Она заключается в том, что вводят конечную толщину теплового слоя k, для определения которой со-

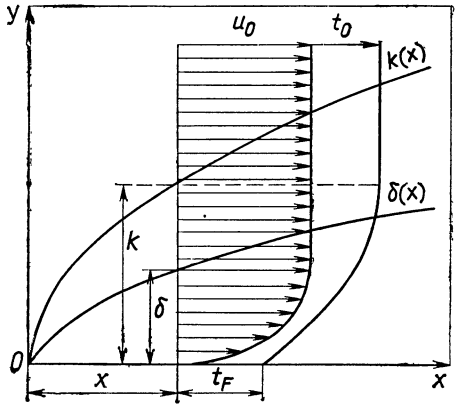


Рис. 6.2. Случай, когда тепловой слой тоньше гидродинамического

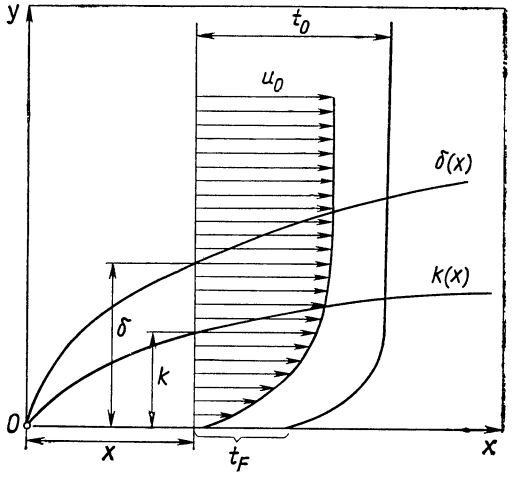


Рис. 6.3. Случай, когда тепловой слой толще гидродинамического

ставляется интегральное соотношение. Проинтегрируем дифференциальное уравнение теплового пограничного слоя от 0 до $k(x)$: $\int_0^{k(x)} (u_x \partial\vartheta/\partial x + u_y \partial\vartheta/\partial y - a_{p_ж}\partial^2\vartheta/\partial y^2)dy = 0$. После преобразований находим интегральное соотношение Кружилина:

$$\frac{d}{dx}\int_0^{k(x)}\left(1-\frac{\vartheta}{\vartheta_0}\right)\frac{u_x}{u_0}\,dy = \frac{a_{p_ж}}{u_0\vartheta_0}\left.\frac{\partial\vartheta}{\partial y}\right|_{y=+0} \tag{6.85}$$

Интегральное соотношение (6.85) справедливо тогда, когда тепловой слой тоньше гидродинамического: $k \leqslant \delta$ (рис. 6.2). Если же тепловой слой толще гидродинамического (рис. 6.3), то внутри теплового слоя имеется участок $k - \delta$, где скорость жидкости постоянна и равна u_0. В этом случае интегральное соотношение (6.85) принимает следующий вид:

$$\frac{d}{dx}\left[\int_0^{\delta(x)}\left(1-\frac{\vartheta}{\vartheta_0}\right)\frac{u}{u_0}\,dy + \int_{\delta(x)}^{k(x)}\left(1-\frac{\vartheta}{\vartheta_0}\right)dy\right] = \frac{a_{p_ж}}{u_0\vartheta_0}\left.\frac{\partial\vartheta}{\partial y}\right|_{y=+0}. \tag{6.86}$$

Для определения поля температуры предположим, что температура ϑ в любой точке слоя определяется ординатой y и параметрами ϑ_0 и k, т. е. $\vartheta = \vartheta(y, \vartheta_0, k)$. Приводя это соотношение к безразмерному виду, получаем

$$\vartheta/\vartheta_0 = \Phi\,(y/k), \text{ или } \vartheta = \vartheta_0\Phi\,(y/k)^*. \tag{6.87}$$

В качестве функции Φ выбирают «подходящую» монотонно возрастающую функцию, удовлетворяющую приближенным условиям на границах теплового слоя конечной толщины. Затем эту функцию подставляют в интегральное соотношение (6.85) или (6.86) и разрешают его относительно толщины слоя $k = k\,(x)$. Найденное выражение для $k\,(x)$ совместно с уравнением (6.87) характеризует распределение температуры в слое около пластины. Располагая этими величинами, нетрудно вычислить коэффициент теплоотдачи на поверхности пластины.

Выполним преобразования в общем виде. Рассмотрим вначале случай, когда $k \leqslant \delta$. Подставив уравнения (6.88) и (6.87) в уравнение (6.85), получим

$$\frac{d}{dx}\int_0^{k(x)}\left[1-\Phi\left(\frac{y}{k}\right)\right]F\left(\frac{y}{\delta}\right)dy = \frac{a p_{ж}}{u_0}\,\frac{\Phi'(+0)}{k\,(x)},$$

где $\Phi'(+0) \equiv \left.\dfrac{d\Phi\,(y/k)}{d\,(y/k)}\right|_{y/k=+0}$. Обозначая $y/k \equiv Y$ и учитывая $y/\delta = kY/\delta$, получаем

$$\frac{d}{dx}\left\{k\,(x)\int_0^1[1-\Phi\,(Y)]\,F\left(\frac{k}{\delta}Y\right)dY\right\} = \frac{a p_{ж}\,\Phi'(+0)}{u_0\,k\,(x)}. \tag{6.88}$$

Определенный интеграл в левой части уравнения (6.88) зависит только от отношения k/δ. Поэтому, обозначив

$$\int_0^1[1-\Phi\,(Y)]\,F\,(kY/\delta)\,dY \equiv \mathcal{J}_2\,(k/\delta), \tag{6.89}$$

вместо уравнения (6.88) получим

$$\frac{d}{dx}\left\{k\,(x)\,\mathcal{J}_2\left(\frac{k}{\delta}\right)\right\} = \frac{a p_{ж}\,\Phi'(+0)}{u_0\,k\,(x)}. \tag{6.90}$$

Далее, перейдем к новой независимой переменной δ. Так как $\dfrac{(d..)}{(dx)} = \dfrac{d(..)}{d\delta}\dfrac{d\delta}{dx} = \dfrac{5{,}83^2}{2}\dfrac{\nu}{u_0\delta}\dfrac{d(..)}{d\delta} = 17\dfrac{\nu}{u_0\,\delta}\dfrac{d(..)}{d\delta}$, то вместо уравнения (6.90) будем иметь

$$\frac{d}{d\delta}\left[k\,(x)\,\mathcal{J}_2\left(\frac{k}{\delta}\right)\right] = \frac{\Phi'(+0)}{17\mathrm{Pr}\,(k/\delta)}. \tag{6.91}$$

Из уравнения (6.91) следует, что $k = k\,(\delta, \mathrm{Pr})$. Приводя это соотношение к безразмерному виду, получаем

$$k/\delta = \mathcal{F}\,(\mathrm{Pr}) \neq \mathcal{F}_1\,(\delta). \tag{6.92}$$

Учитывая уравнение (6.92), величину $\mathcal{J}_2\,(k/\delta)$ в уравнении (6.91) выносим из-под знака дифференцирования по δ. Тогда это уравнение примет следующий вид: $\mathcal{J}_2\,(k/\delta)(dk/d\delta) = [\Phi'\,(+0)\delta\,(x)]/(17\mathrm{Pr}k\,(x))$ или $dk^2\,(x) = [\Phi'\,(+0)d\delta^2\,(x)]/[17\mathrm{Pr}\mathcal{J}_2(k/\delta)]$. Интегрируя, находим расчетное уравнение, справедливое при условии $k \leqslant \delta$:

$$(k/\delta)^2\mathcal{J}_2\,(k/\delta) = \Phi'\,(+0)/(17\mathrm{Pr}). \tag{6.93}$$

---

* Уравнение (6.87) является условием автомодельности поля температуры ϑ вдоль потока.

Рассмотрим второй случай, когда $k \geqslant \delta$. Подставив уравнения (6.88) и (6.87) в уравнение (6.85) и проведя аналогичные преобразования, получим второе расчетное соотношение, которое справедливо при $k \geqslant \delta$:

$$(k/\delta)^2 \mathcal{J}_3(k/\delta) = \Phi'(+0)/(17\mathrm{Pr}), \tag{6.94}$$

где

$$\mathcal{J}_3(k/\delta) \equiv \int_0^{\delta/k} [1-\Phi(Y)]\, F(kY/\delta)\, dY + \int_{\delta/k}^{1} [1-\Phi(Y)]\, dY. \tag{6.95}$$

Расчет теплоотдачи пластины, когда гидродинамический слой толще теплового. Рассмотрим теплоотдачу пластины в таких условиях, когда гидродинамический слой толще теплового, т. е. $\delta(x) \geqslant k(x)$. Представим функцию $\vartheta/\vartheta_0 = \Phi(y/k)$ в виде полинома четвертой степени: $\vartheta/\vartheta_0 = b_0 + b_1(y/k) + b_2(y/k)^2 + b_3(y/k)^3 + b_4(y/k)^4$. Коэффициенты $b_0, b_1, \ldots, b_4$ определим при помощи приближенных

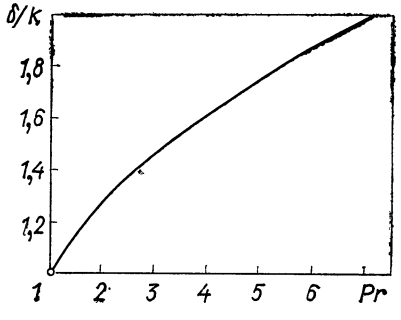


Рис. 6.4. Зависимость отношения толщин гидродинамического и теплового слоев от числа Прандтля ($1 \leqslant \mathrm{Pr} < 9$)

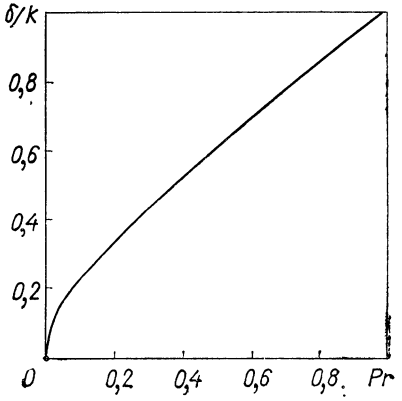


Рис. 6.5. Зависимость отношения толщин гидродинамического и теплового слоев от числа Прандтля ($0 < \mathrm{Pr} \leqslant 1$)

граничных условий, которым удовлетворяет поле температуры в тепловом слое конечной толщины:

при $y = 0$ $\vartheta = 0$ и $\partial^2\vartheta/\partial y^2 \approx 0$;

при $y = k$ $\vartheta \approx \vartheta_0$, $\partial\vartheta/\partial y \approx 0$ и $\partial^2\vartheta/\partial y^2 \approx 0$.

Последние два условия вытекают из уравнения (6.83). Определяя коэффициенты b_i при помощи этих граничных условий, получаем

$$\vartheta/\vartheta_0 = 2(y/k) - 2(y/k)^3 + (y/k)^4. \tag{6.96}$$

Полином (6.96) подставим в расчетные соотношения (6.89) и (6.93):

$$(k/\delta)^2 \int_0^1 [1-2Y+2Y^3-Y^4][2(kY/\delta)-2(kY/\delta)^3+(kY/\delta)^4]\, dY =$$

$$= (1/17\mathrm{Pr})(d/dY)[2Y-2Y^3+Y^4]_{Y=+0}.$$

После преобразований получим

$$\mathrm{Pr} = \frac{(15/17)(\delta/k)^3}{1-(9/56)(k/\delta)^2+(1/24)(k/\delta)^3}. \tag{6.97}$$

Уравнение (6.97) устанавливает зависимость отношения толщины гидродинамического пограничного слоя к толщине теплового слоя от числа Прандтля, т. е. функцию $\delta/k = f(\mathrm{Pr})$. Эта зависимость показана на рис. 6.4, где видно, что при $\mathrm{Pr} = 1$ те-

пловой и гидродинамический слои имеют одинаковую толщину. В этом случае наблюдается подобие или, точнее, аналогия между распределениями избыточной температуры ϑ и скорости u_x в потоке около пластины. При $\mathrm{Pr} > 1$ толщина теплового слоя становится меньше толщины гидродинамического, т. е. $\delta > k$, а при $\mathrm{Pr} \gg 1$ $\delta \gg k$.

Соотношение (6.97) позволяет определить местное число Нуссельта на пластине:

$$\mathrm{Nu}_x \equiv \frac{q_F x}{\lambda_{\text{ж}} \Delta t} = \frac{|\partial\vartheta/\partial y|_{y=+0} x}{\Delta t} = 2\frac{x}{\delta}\frac{\delta}{k}.$$

В свою очередь, $\frac{x}{\delta} = \frac{x}{5{,}83\sqrt{\nu x/u_0}} = \frac{1}{5{,}83}\sqrt{\frac{u_0 x}{\nu}} = \frac{\mathrm{Re}_x^{0,5}}{5{,}83}$,

поэтому

$$\mathrm{Nu}_x = (2/5{,}83)\mathrm{Re}_x^{0,5}\,(\delta/k) = 0{,}343\mathrm{Re}_x^{0,5}\, f(\mathrm{Pr}). \qquad (6.98)$$

Для жидкостей, имеющих $\mathrm{Pr} = 1$, отношение $\delta/k = 1$, т. е.

$$\mathrm{Nu}_x = 0{,}343\mathrm{Re}_x^{0,5}. \qquad (6.99)$$

Для жидкостей, имеющих $\mathrm{Pr} \gg 1$ (масла, органические теплоносители), $k/\delta \ll 1$. В этом случае уравнение (6.97) упрощается и принимает вид $\mathrm{Pr} \approx (15/17)(\delta/k)^3$. Следовательно,

$$\delta/k \approx \sqrt[3]{(17/15)\,\mathrm{Pr}} = 1{,}04\,\mathrm{Pr}^{1/3}; \qquad (6.100)$$

$$\mathrm{Nu}_x \approx 0{,}343 \cdot 1{,}04\mathrm{Pr}^{1/3}\,\mathrm{Re}_x^{0,5} = 0{,}357\mathrm{Pr}^{1/3}\,\mathrm{Re}^{0,5}. \qquad (6.101)$$

Для жидкостей, имеющих промежуточное значение критерия Прандтля, расчет теплоотдачи следует выполнять по формуле (6.98), пользуясь графиком функции $\delta/k = f(\mathrm{Pr})$ (см. рис. 6.4).

Расчет теплоотдачи пластины в случае, когда тепловой слой толще гидродинамического ($k \geqslant \delta$). Рассмотрим теплоотдачу пластины в таких условиях, когда тепловой слой толще гидродинамического. Для этого полином (6.96) подставим в расчетные соотношения (6.94) и (6.95):

$$(k/\delta)^2\left\{\int_0^{\delta/k}[1-2Y+2Y^3-Y^4][2\,(kY/\delta)-2\,(kY/\delta)^3+(k/\delta)^4]\,dY + \right.$$

$$\left. + \int_{\delta/k}^{1}[1-2Y+2Y^3-Y^4]\,dY\right\} = (1/17\mathrm{Pr})\,(d/dY)\,[2Y-2Y^3+Y^4]_{Y=+0}.$$

После преобразований получим

$$\mathrm{Pr} = \frac{(20/51)\,(\delta/k)^2}{1-(\delta/k)+(4/9)\,(\delta/k)^2-(1/14)\,(\delta/k)^4+(1/54)\,(\delta/k)^5}. \qquad (6.102)$$

Уравнение (6.102) устанавливает зависимость $\delta/k = f(\mathrm{Pr})$ в области $k \geqslant \delta$ (рис. 6.5). При $\mathrm{Pr} = 1$ $\delta/k = 1$. Для газов, у которых $\mathrm{Pr} \leqslant 1$, толщина теплового слоя несколько больше толщины гидродинамического. Для жидких металлов $\mathrm{Pr} \ll 1$. Поэтому здесь тепловой слой значительно толще гидродинамического. В этом случае уравнение (6.102) упрощается и принимает следующий вид: $\mathrm{Pr} \approx (20/51)(\delta/k)^2$ или

$$\delta/k \approx \sqrt{(51/20)\,\mathrm{Pr}} = 1{,}6\sqrt{\mathrm{Pr}}. \qquad (6.103)$$

Подставив уравнение (6.103) в уравнение (6.98), получим

$$\mathrm{Nu}_x = 0{,}343 \cdot 1{,}6\mathrm{Pr}^{0,5}\mathrm{Re}_x^{0,5} = 0{,}55\,(\mathrm{Re}_x\,\mathrm{Pr})^{0,5} = 0{,}55(\mathrm{Pe})^{0,5}. \qquad (6.104)$$

Следовательно, при ламинарном обтекании пластины теплоотдача жидких металлов, имеющих $\mathrm{Pr} \ll 1$, определяется одним критерием Пекле, т. е. не зависит от вязкости металла. Из рис. 9.5 видно, что в интервале $0 < \mathrm{Pr} \leqslant 0{,}5 \cdot 10^{-2}$ результаты

расчетов удовлетворительно интерполирует формула (6.104), а в промежуточной области $0{,}5\cdot10^{-2} \leqslant \mathrm{Pr} \leqslant 1{,}06$ справедливы уравнения:

$$\delta/k = \mathrm{Pr}^{0,4} \text{ и } \mathrm{Nu}_x/\mathrm{Re}_x^{0,5} \approx 0{,}343\mathrm{Pr}^{0,4}, \qquad (6.105)$$

найденные также посредством интерполяции.

Область применения полученных результатов. Результаты применения теории гидродинамического пограничного слоя для ламинарного потока справедливы, как показано в § 6.1, в интервале изменения числа Рейнольдса $1700 \leqslant \mathrm{Re}_x \leqslant 4\cdot10^5$. Нижний предел здесь обусловлен требованием $\delta\,(x)^2 \ll x^2$, верхний — потерей устойчивости ламинарного потока.

Для определения границы области, где можно применять результаты расчета ламинарного теплового пограничного слоя, надо использовать неравенство $k^2\,(x) \ll x^2$ и выполнить расчеты, аналогичные приведенным в § 6.1.

Выполнив это, найдем, что область применения формулы (6.103) $\delta/k \approx 1{,}6\mathrm{Pr}^{0,4}$ определяется следующими неравенствами:
$670 \leqslant \mathrm{Re}_x\,\mathrm{Pr} \leqslant 400$; $0{,}0017 < \mathrm{Pr} \leqslant 0{,}01$; $67000 < \mathrm{Re}_x \leqslant 4\cdot10^5$. Для формулы (6.105) имеем: $1700 \leqslant \mathrm{Re}_x\mathrm{Pr} \leqslant 4\cdot10^5$; $0{,}06 < \mathrm{Pr} \leqslant 1$; $1700 < \mathrm{Re}_x \leqslant 4\cdot10^5$. Наконец, для формулы (6.102) границы области применения имеют следующий вид $1700 \leqslant \mathrm{Re}_x \leqslant 4\cdot10^5$ и $\mathrm{Pr} \geqslant 1$.

Глава 7. ТЕПЛООТДАЧА В ТРУБАХ И КАНАЛАХ ПРИ ВЫНУЖДЕННОМ ТЕЧЕНИИ ЖИДКОСТИ

§ 7.1. УСЛОВИЯ ПОДОБИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛООТДАЧИ В ТРУБАХ

Постановка и математическая формулировка задачи. Рассмотрим условия подобия процесса теплоотдачи на внутренней, гладкой поверхности F трубы, имеющей длину l и внутренний диаметр d. В трубе протекает вынужденный поток однородной жидкости, который на входе имеет температуру $t_{ж1}$ и скорость u_1. На поверхности

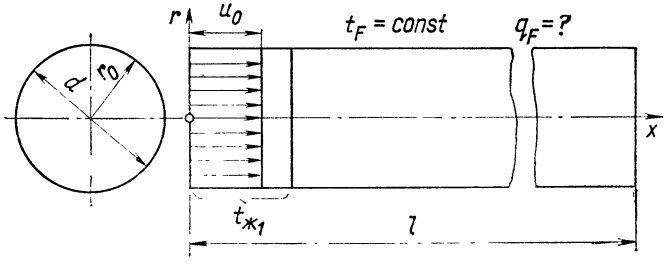


Рис. 7.1. К определению условий подобия процесса теплоотдачи в трубе для граничных условий первого рода

поддерживается постоянная температура t_F = const (рис. 7.1) или постоянная плотность теплового потока q_F =const (рис. 7.2). В первом случае определению подлежит распределение плотности теплового потока $q_F\,(x)$, а во втором — распределение температуры $t_F\,(x)$ вдоль стенки трубы.

Условия однозначности для обеих характеристик процессов теплоотдачи следующие:

геометрические условия задают прямую, круглую, гладкую трубу диаметром d и длиной l;

физические условия указывают на то, что значения теплопроводности $\lambda_{ж}$, температуропроводности $a_{p_{ж}}$, кинематической вязкости ν жидкости постоянны, а внутренние источники тепла в потоке отсутствуют ($q_V = 0$);

временные условия указывают, что рассматривается стационарный процесс теплоотдачи;

граничные условия задают распределение температуры, скорости и плотности теплового потока на твердых и жидких границах потока.

На жидких границах:

при входе в трубу

$$|\mathbf{u}|_{x=0;\ 0\leqslant r\leqslant r_0} = u_1;\ t|_{x=0;\ 0\leqslant r\leqslant r_0} = t_{ж1};$$

при выходе из трубы ($x = l$; $0 \leqslant r \leqslant r_0$) распределение температуры и скорости в потоке жидкости имеет такой же характер, как и в сколь угодно длинной трубе, но на расстоянии l от входа.

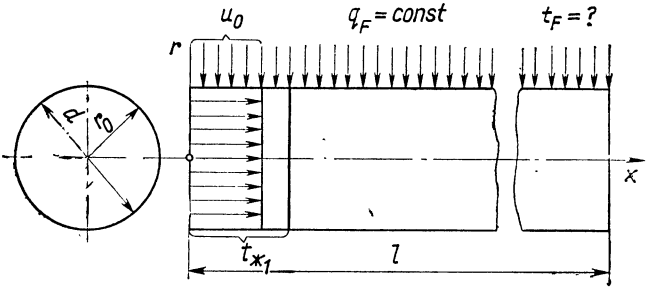


Рис. 7.2. К определению условий подобия процесса теплоотдачи в трубе для граничных условий второго рода

На твердых границах, т. е. на поверхности трубы F, справедливо одно из следующих условий:

$t|_{r=d/2;\ 0\leqslant x\leqslant l} = t_F = \text{const} > t_{ж1}$; $\mathbf{u}|_{r=d/2;\ 0\leqslant x\leqslant l} = 0$. Тогда $q_F(x) = ?$ или $-q_F = -\lambda_{ж}\left.\dfrac{dt}{dr}\right|_{r=d/2-0;\ 0\leqslant x\leqslant l}$; $t|_{x=0;\ 0\leqslant r\leqslant d/2} = t_{ж1}$; $\mathbf{u}|_{r=d/2;\ 0\leqslant x\leqslant l} = 0$.

В этом случае $t_F(x) = ?$

Если воспользоваться избыточной температурой $\vartheta \equiv t - t_{ж1}$, то дифференциальные уравнения конвективного теплообмена и граничные условия для первого характерного процесса теплоотдачи с учетом условий однозначности примут следующий вид:

$$\left.\begin{aligned} &q_F = \lambda_{ж}\left.\frac{\partial\vartheta}{\partial r}\right|_{r=d/2-0};\quad (\mathbf{u}, \operatorname{grad}\vartheta) - a_{p_{ж}}\nabla^2\vartheta = 0;\\ &\operatorname{rot}[(\mathbf{u}, \operatorname{grad})\mathbf{u} - \nu\nabla^2\mathbf{u}] = 0;\quad \operatorname{div}\mathbf{u} = 0;\\ &\mathbf{u}|_{r=d/2;\ 0\leqslant x\leqslant l} = 0;\ \vartheta|_{r=d/2;\ 0\leqslant x\leqslant l} = t_F - t_{ж1} \equiv \Delta t_0;\\ &\mathbf{u}_{x=0;\ 0\leqslant r\leqslant d/2} = |\mathbf{u}_1| = u_1;\ \vartheta|_{x=0;\ 0\leqslant r\leqslant d/2} = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (7.1)$$

Система (7.1) содержит четыре неизвестных: q_F, ϑ, u_r, u_x и состоит из четырех уравнений. Величины $\lambda_{ж}$, $a_{p_{ж}}$, ν, d, l, u_1 — параметры, значения которых заданы условиями однозначности.

Математическую формулировку задачи для второго характерного процесса теплоотдачи можно записать в виде следующих уравнений:

$$\left.\begin{aligned}
&\vartheta_F = \vartheta|_{r=d/2}; \quad (\mathbf{u}, \operatorname{grad}\vartheta) - a_{p\text{ж}}\nabla^2\vartheta = 0;\\
&\operatorname{rot}[(\mathbf{u}, \operatorname{grad})\mathbf{u} - \nu\nabla^2\mathbf{u}] = 0; \quad \operatorname{div}\mathbf{u} = 0;\\
&\mathbf{u}|_{r=d/2;\ 0\leqslant x\leqslant l} = 0; \quad \lambda_{\text{ж}}\frac{\partial\vartheta}{\partial r}\Big|_{r=d/2-0} = q_F;\\
&|\mathbf{u}|_{x=0;\ 0\leqslant x\leqslant d/2} = |\mathbf{u}_1|.
\end{aligned}\right\} \tag{7.2}$$

Здесь четыре неизвестных: ϑ, u_r, u_x, ϑ_F, а значения параметров $\lambda_{\text{ж}}$, $a_{p_{\text{ж}}}$, ν, d, l, q_F, u_1 заданы условиями однозначности.

Критерии подобия для процессов теплоотдачи в трубах. Для преобразования уравнений (7.1) к безразмерному виду введем безразмерную температуру $\theta \equiv \vartheta/\Delta t_0$, скорость $\mathbf{U} \equiv \mathbf{u}/u_1$, радиус $R \equiv r/r_0$ и абсциссу $X \equiv x/r_0$. Из этих соотношений найдем

$$\vartheta = \Delta t_0\theta; \quad \mathbf{u} = u_1\mathbf{U}; \quad \mathbf{r} = r_0R; \quad x = r_0X. \tag{7.3}$$

Подставив уравнение (7.3) в уравнения (7.1) и преобразовав их, получим

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{q_F d}{\lambda_{\text{ж}}\Delta t_0} = 2\frac{\partial\theta}{\partial R}\Big|_{R=1-0}; \quad \frac{u_1 d}{a_{p\text{ж}}}(\mathbf{U}, \operatorname{grad}\theta) - \nabla^2\theta = 0;\\
&\operatorname{Rot}\left[\frac{u_0 d}{\nu}(\mathbf{U}, \operatorname{grad})\mathbf{U} - \nabla^2\mathbf{U}\right] = 0; \quad \operatorname{Div}\mathbf{U} = 0;\\
&\mathbf{U}|_{R=1;\ 0\leqslant X\leqslant l/d} = 0; \ \theta|_{R=1;\ 0\leqslant X\leqslant l/d} = 1; \ \mathrm{U}_1 = 1;\\
&\theta_{\text{ж}1} = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{7.4}$$

В решение задачи (7.4) должны войти следующие критерии:

$$\frac{q_F d}{\lambda_{\text{ж}}\Delta t_0} = f(X, u_1 d/\nu, u_1 d/a_{p\text{ж}}) \tag{7.5}$$

или $\mathrm{Nu}_0 = f(X, \mathrm{Re}, \mathrm{Pe})$.

Уравнение (7.5) является подтверждением закона Ньютона — Рихмана для теплоотдачи в трубах. Действительно, из этого уравнения следует, что местное значение плотности теплового потока q_F прямо пропорционально начальному температурному напору $\Delta t_0 \equiv t_F - t_{\text{ж}1}$:

$$q_F = \frac{\lambda_{\text{ж}}}{d} f(X, u_1 d/\nu, u_1 d/a_{p\text{ж}})(t_F - t_{\text{ж}1}). \tag{7.6}$$

Коэффициент пропорциональности следует рассматривать в качестве коэффициента теплоотдачи α_0, отнесенного к начальному температурному напору: $q_F = \alpha_0(t_F - t_{\text{ж}1})$. Расчет теплоотдачи в теплообменных аппаратах удобно выполнять, пользуясь коэффициентом теплоотдачи α, отнесенным к местному температурному напору в любом сечении трубы на расстоянии x от входа: $\Delta t(x) = t_F(x) - {}^{\text{f}}\overline{t_{\text{ж}}}(x)$, где ${}^{\text{f}}\overline{t_{\text{ж}}}$ — средняя по сечению трубы калориметрическая температура потока жидкости на любом расстоянии x от входа: $\overline{t_{\text{ж}}}(x) = 2/(u_1 r_0^2)\int_0^1 u_x(r, x) rt(r, x)dr$. Поэтому уравнение подобия (7.5) целесообразно преобразовать так, чтобы оно содержало местный температурный напор Δt. Умножив и поделив левую часть уравнения (7.5) на Δt, получим

$$\mathrm{Nu}(\Delta t/\Delta t_0) = f(X, \mathrm{Re}, \mathrm{Pe}), \tag{7.7}$$

где $\mathrm{Nu} \equiv q_F d/(\lambda_{\text{ж}}\Delta t)$ — критерий Нуссельта, вычисленный по местному температурному напору Δt. Отношение $\Delta t/\Delta t_0$, как это следует из уравнений (7.4), зависит от критериев X, Pe и Re:

$$\Delta t/\Delta t_0 = f_1(X, \mathrm{Re}, \mathrm{Pe}). \tag{7.8}$$

Подставив уравнение (7.8) в уравнение (7.7), получим

$$\mathrm{Nu} = f_2(X, \mathrm{Re}, \mathrm{Pr}). \tag{7.9}$$

Вывод уравнения (7.9) можно рассматривать в качестве доказательства закона Ньютона — Рихмана, но для местного температурного напора. Действительно, из уравнения (7.9) следует

$$q_F = \alpha (t_F - {}^{l}\bar{t}_{\text{ж}}), \tag{7.10}$$

где $\alpha \equiv (\lambda_{\text{ж}}/d) f_1 (X, \mathrm{Re}, \mathrm{Pe})$ — коэффициент теплоотдачи, отнесенный к местному температурному напору Δt.

При расчетах теплопередачи в теплообменных аппаратах обычно используют среднее по длине трубы значение коэффициента теплоотдачи ${}^{l}\bar{\alpha}$. Эту величину вводят таким образом, чтобы для средних значений ${}^{l}\bar{q}_F$ и ${}^{l}\overline{\Delta t}$ выполнялся закон Ньютона — Рихмана

$${}^{l}\bar{q}_F = {}^{l}\bar{\alpha}\,{}^{l}\overline{\Delta t}. \tag{7.11}$$

Здесь

$${}^{l}\bar{q}_F \equiv (1/l)\int_0^l q_F(x)\,dx \quad \text{и} \quad {}^{l}\overline{\Delta t} \equiv (1/l)\int_0^l \Delta t(x)\,dx. \tag{7.12}$$

Необходимо подчеркнуть, что среднее значение коэффициента теплоотдачи ${}^{l}\bar{\alpha} = {}^{l}\bar{q}_F/{}^{l}\overline{\Delta t}$, вообще говоря, не равно его среднеинтегральному значению ${}^{l}\bar{\alpha} \neq (1/l)\int_0^l \alpha\,dx$.

Найдем выражения для средних величин ${}^{l}\bar{q}_F$ и ${}^{l}\overline{\Delta t}$. Для этого уравнение (7.6) усредним по l:

$${}^{l}\bar{q}_F = (\lambda_{\text{ж}}/d)\,\Delta t_0\,(1/l)\int_0^l f(x/d, \mathrm{Re}, \mathrm{Pe})\,dx = \frac{\lambda_{\text{ж}}\Delta t_0}{d} f_3(L, \mathrm{Re}, \mathrm{Pe}). \tag{7.13}$$

Аналогичное усреднение по l выполним для местного температурного напора (7.8): ${}^{l}\overline{\Delta t} = \Delta t_0 f_4 (L, \mathrm{Re}, \mathrm{Pr})$. Разделив уравнения (7.13) на последнее уравнение и преобразовав их, получим выражение закона Ньютона — Рихмана для средних значений плотности теплового потока и температурного напора: ${}^{l}\bar{q} = (\lambda_{\text{ж}}/d) f_5 (L, \mathrm{Re}, \mathrm{Pr})\,{}^{l}\overline{\Delta t}$. Таким образом, средний по l коэффициент теплоотдачи равен ${}^{l}\bar{\alpha} = (\lambda_{\text{ж}}/d) f_5 (L, \mathrm{Re}, \mathrm{Pr})$, а уравнение подобия в этом случае имеет следующий вид:

$${}^{L}\overline{\mathrm{Nu}} \equiv {}^{l}\bar{q}d/({}^{l}\overline{\Delta t}\lambda_{\text{ж}}) = f_5(L, \mathrm{Re}, \mathrm{Pr}). \tag{7.14}$$

Рассмотрим критерии подобия для второго процесса теплоотдачи, когда на стенке трубы поддерживается постоянная плотность теплового потока, а необходимо определить $t_F(x)$.

Для преобразования уравнений (7.2) к безразмерному виду в качестве масштаба температуры введем некоторую конечную положительную величину ϑ_0. Тогда $\vartheta = \vartheta_0\Theta$. Преобразования величин $\mathbf{u}$, r, x сохраняются без изменений [см. уравнение (7.3)]. После преобразования уравнения (7.2) получим

$$\left.\begin{aligned}
&\vartheta_F/\vartheta_0 = \theta|_{R=1}; \quad \frac{u_1 d}{a_{\text{ржж}}}(\mathbf{u}, \operatorname{grad}\theta) - \nabla^2\theta = 0;\\
&\operatorname{rot}[(\mathbf{u}, \operatorname{grad})\mathbf{u}\,(u_1 d/\nu) - \nabla^2\mathbf{u}] = 0; \quad \operatorname{div}\mathbf{u} = 0;\\
&\mathbf{u}|_{R=1;\ 0\leqslant X\leqslant L} = 0; \quad 2(\partial\theta/\partial R)|_{R=1-0} = q_F d/(\lambda_{\text{ж}}\vartheta_0);\\
&\mathbf{u}|_{X=0;\ 0\leqslant R\leqslant 1} = 1; \quad \theta|_{X=0;\ 0\leqslant R\leqslant 1} = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{7.15}$$

Решение задачи (7.15) содержит следующие безразмерные величины:

$$\vartheta_F/\vartheta_0 = \varphi_1 (X, \text{Re}, \text{Pe}, q_F d/ (\lambda_ж \vartheta_0)). \quad (7.16)$$

Однако температура поверхности трубы ϑ_F не может зависеть от произвольного масштаба ϑ_0. Поэтому безразмерные величины, содержащие ϑ_0, должны входить в решение задачи в виде отношения $\frac{\vartheta_F/\vartheta_0}{q_F d/(\lambda_ж \vartheta_0)} = \frac{\vartheta_F \lambda_ж}{q_F d}$, которое не содержит ϑ_0. Следовательно, уравнение (7.16) принимает вид

$$\vartheta_F \lambda_ж/ (q_F d) = \varphi_2 (X, \text{Re}, \text{Pe}). \quad (7.17)$$

Левая часть этого уравнения является обратной величиной критерия Нуссельта Nu_0, в котором коэффициент теплоотдачи $\alpha_0 = q_F/\vartheta_F$ отнесен к начальному температурному напору: $\vartheta_F = t_F - t_{ж1}$. Но, в отличие от уравнения (7.5), начальный температурный напор здесь содержит искомую величину t_F, которая изменяется вдоль трубы. При этом плотность теплового потока q_F — величина заданная.

Переходить к местному температурному напору $t_F - \overline{t}_ж$ в уравнении (7.17) нецелесообразно, так как при заданной плотности теплового потока на стенке трубы необходимо определять температуру этой стенки t_F. Эту величину удобнее определить непосредственно из уравнения (7.17), минуя вычисления коэффициента теплоотдачи. Поэтому левую часть уравнения (7.17) следует рассматривать в качестве безразмерной температуры: $\theta_q \equiv \vartheta_F \lambda_ж/ (q_F d)$.

Уравнение (7.17) усреднять по длине нецелесообразно, так как для надежной работы канала реактора средняя температура стенки не имеет существенного значения. Наиболее важно в этих условиях найти наибольшую местную температуру, которая может вызвать разрушение стенки. Наряду с величиной θ_q удобно ввести безразмерную температуру $\theta_F = (t_F - t_{ж1})/(t_{ж2} - t_{ж1})$. Здесь $t_{ж2}$ — средняя по сечению температура жидкости на выходе из трубы $(x = l)$: $t_{ж2} = \frac{2}{u_1 r_0^2} \int_0^{r_0} u_x (l, r)\, rt (lr)\, dr$.

Для определения связи между θ_q и θ_F воспользуемся уравнением баланса тепла для потока жидкости в трубе: $(\pi d^2/4) u_1 c_{pж} (t_{ж2} - t_{ж1}) = q_F \pi d l$. Если из последнего соотношения найти $q_F d$ и подставить эту величину в выражение для θ_q, то после преобразований получим $\theta_q = \theta_F L/4\text{Pe} = \varphi_2 (X, \text{Re}, \text{Pe})$. Следовательно, уравнение подобия для θ_F будет иметь вид

$$\theta_F L = \varphi_3 (X, \text{Re}, \text{Pe}). \quad (7.18)$$

Использование безразмерной температуры θ_F имеет ряд преимуществ по сравнению с θ_q. Действительно, критерий θ_F содержит продольный перепад температуры в потоке жидкости $\delta t_ж = t_{ж2} - t_{ж1}$. Величина $\delta t_ж$ определяется значениями скорости u_1, теплоемкости жидкости $c_{pж}$ и диаметром трубы d при заданных q_F и l. Следовательно, критерий θ_F уже учитывает влияние указанных величин на температуру стенки t_F (x), поэтому зависимость θ_F от критериев Re и Pe в уравнении (7.18) более слаба, чем зависимость θ_q от тех же критериев в уравнении (7.17). Это обстоятельство позволяет несколько понизить точность измерения величин u_1, ν и $a_{pж}$, из которых состоят числа Рейнольдса и Пекле.

Заметим, что безразмерную величину θ_F можно получить и непосредственно из уравнений (7.2), если в качестве масштаба температуры принять продольный перепад температуры $\delta t_ж$ в потоке жидкости.

Критерии подобия для теплоотдачи жидкостей, имеющих $\text{Pr} \ll 1$, $\text{Pr} \sim 1$ и $\text{Pr} \gg 1$. Рассмотрим условия подобия для процесса теплоотдачи в трубах при течении жидких металлов, которые имеют весьма малые числа Прандтля ($\text{Pr} \ll 1$). Выше было показано, что в этом случае толщина теплового пограничного слоя значительно превышает толщину гидродинамического слоя ($k \gg \delta$) (см. § 6.5).

В применении к турбулентному потоку жидкости, имеющей $\text{Pr} \ll 1$, это означает, что $\text{Pe} \ll \text{Re}$ и что неравномерное распределение температуры охватывает

практически все сечение потока, а неравномерное распределение скорости сосредоточено главным образом в сравнительно тонком пристеночном слое. В этом слое силы вязкого трения в жидкости значительно превышают действие сил инерции. Однако основное изменение температуры происходит вдали от стенки трубы, в ядре потока. Здесь действие сил вязкости значительно меньше, чем действие сил инерции. Поэтому в области основного изменения температуры в потоке действием сил вязкости можно пренебречь. Следовательно, при $\mathrm{Pr} \ll 1$ число Рейнольдса выпадает из рассмотрения, а найденные уравнения подобия для процесса теплоотдачи в трубах принимают следующий вид:

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{Nu}_0 &= f_1(X, \mathrm{Pe}); \\ \mathrm{Nu} &= f_2(X, \mathrm{Pe}); \\ \theta_q &= f_3(X, \mathrm{Pe}); \\ \theta_F &= f_4(X, \mathrm{Pe}); \\ {}^L\overline{\mathrm{Nu}} &= f_5(L, \mathrm{Pe}). \end{aligned}\right\} \qquad (7.19)$$

Экспериментальные исследования теплоотдачи расплавленных металлов подтверждают эти соображения (см. § 7.4).

Когда в трубе протекает жидкость с числом Прандтля порядка единицы ($\mathrm{Pr} \approx 1$), то $\nu \approx a$. Поэтому оба теплофизических параметра одинаково влияют на теплоотдачу, а определяющие критерии подобия Re и Pe в уравнения подобия входят в виде произведения RePe или $\mathrm{RePr}^{0,5}$. Наконец, для предельного случая, связанного с весьма большим значением числа Прандтля ($\mathrm{Pr} \gg 1$), $\nu \gg a$. При этом температуропроводность $a_{\text{рж}}$, характеризующая конвективный теплообмен в потоке, выпадает из рассмотрения и подобие определяется двумя критериями X и Re или X и RePr^0. Таким образом, определяющие критерии можно записать в следующей приближенной форме: X и RePr^n, где $n \to 1$ при $\mathrm{Pr} \to 0$; $n \approx 0{,}5$ при $\mathrm{Pr} \approx 1$ и $n \to 0$, когда $\mathrm{Pr} \to \infty$. Следовательно, приближенное уравнение подобия принимает вид $\mathrm{Nu} \approx f(X, \mathrm{RePr}^n)$.

§ 7.2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ТЕПЛООТДАЧИ В ТРУБАХ И КАНАЛАХ ПРИ ТУРБУЛЕНТНОМ ТЕЧЕНИИ ЖИДКОСТЕЙ

Дифференциальное уравнение Фурье — Остроградского для турбулентного течения жидкости в трубе. Турбулентный режим течения жидкости отличается от ламинарного наличием незатухающих пульсаций скорости $\mathbf{u}'$ и температуры t', которые носят неупорядоченный, хаотический характер (рис. 7.3). Если пульсации не затухают с течением времени, а средняя скорость сохраняет постоянное значение, то турбулентный поток называют *стационарным в среднем.*

Турбулентные пульсации скорости и температуры вызывают дополнительные процессы переноса количества движения и тепла. Турбулентный перенос количества движения поперек потока жидкости вызывает появление дополнительных напряжений трения. Их называют *напряжениями Рейнольдса.* Действие этих напряжений учитывают введением *турбулентной вязкости* $\nu_т$, которая зависит от скорости потока, его размеров, вязкости жидкости, координат точки и направления на нее и поэтому не является физическим параметром.

Турбулентный перенос тепла поперек потока жидкости улучшает теплоотдачу. Этот эффект учитывают путем введения *коэффициента турбулентной температуропроводности* $a_т$, который также не является физическим параметром, потому что зависит от тех же величин, что и $\nu_т$, а также от теплопроводности и теплоемкости жидкости.

При помощи турбулентной температуропроводности $a_т$ можно записать дифференциальное уравнение Фурье — Остроградского для распределения температуры

в стационарном и стабилизированном в среднем турбулентном потоке однородной жидкости в трубе:

$$\overline{{}^{\tau}u_x}(r)\frac{\partial \overline{{}^{\tau}t}(x_0, r)}{\partial x}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r\left(a_{\text{рж}}+a_{\text{гт}}\right)\frac{\partial \overline{{}^{\tau}t}(x, r)}{\partial r}\right]+\frac{\partial}{\partial x}\left[\left(a_{\text{рж}}+a_{\text{хт}}\right)\frac{\partial \overline{{}^{\tau}t}(x, r)}{\partial x}\right]. \quad (7.20)$$

В этом уравнении $\overline{{}^{\tau}t}(x, r)$ — средняя во времени температура жидкости в точке с координатами x и r; $a_{\text{гт}}$ и $a_{\text{хт}}$ — турбулентная температуропроводность соответственно поперек потока и вдоль его; $\overline{{}^{\tau}u_x}(r)$ — средняя во времени величина осевой скорости жидкости в точке, которая находится на расстоянии r от оси трубы.

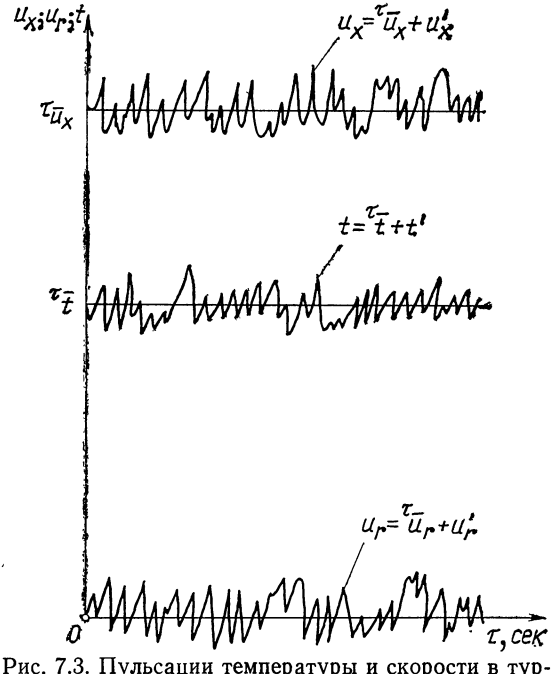


Рис. 7.3. Пульсации температуры и скорости в турбулентном неизотермическом потоке жидкости

Величина $\overline{{}^{\tau}u_x}(r)$ зависит от r и не зависит от x. Такое распределение скорости устанавливается на некотором расстоянии x от входа в трубу (рис. 7.4). Величину $x_{\text{гидр}}$ называют *начальным*, или *входным*, *участком гидродинамической стабилизации*, а поток жидкости в сечениях $x \geqslant x_{\text{гидр}}$ — *стабилизированным*. Следовательно, уравнение (7.20) записано для стабилизированного потока. Оно содержит четыре неизвестные величины: $\overline{{}^{\tau}t}$, $\overline{{}^{\tau}u_x}$, $a_{\text{гт}}$ и $a_{\text{хт}}$.

Распределение скорости $\overline{{}^{\tau}u_x}$ по сечению стабилизированного потока однородной жидкости в трубе в настоящее время изучено достаточно подробно [28]. Поэтому зависимость $\overline{{}^{\tau}u_x}(r)$ следует рассматривать в качестве заданной. Вторым членом в правой части уравнения (7.20) обычно пренебрегают (подробнее см. ниже). Поэтому величина продольной турбулентной температуропроводности $a_{\text{хт}}$ выпадает из рассмотрения.

Для определения поперечной турбулентной температуропроводности $a_{\text{гт}}$ воспользуемся законом Фурье—Остроградского для вектора конвективного теплообмена в однородной жидкости:

$$\mathbf{q} = -\lambda_{\text{ж}} \operatorname{grad} t + c_{\text{рж}} t_{\text{ж}} \mathbf{u}. \quad (7.21)$$

В турбулентном потоке мгновенные значения каждой из величин $\mathbf{q}$, t и $\mathbf{u}$ можно представить в виде суммы, состоящей из среднего во времени значения $\overline{{}^{\tau}\mathbf{q}}$, $\overline{{}^{\tau}t}$ и $\overline{{}^{\tau}\mathbf{u}}$ турбулентной пульсации $\mathbf{q}'$, t' и u'_x. Следовательно, $\mathbf{q} = \overline{{}^{\tau}\mathbf{q}} + \mathbf{q}'$; $t = \overline{{}^{\tau}t} + t'$; $\mathbf{u} = \overline{{}^{\tau}\mathbf{u}} + \mathbf{u}'$. Подставив эти выражения в уравнение (7.21) и сделав соответствующие преобразования, получим $\overline{{}^{\tau}\mathbf{q}} + \mathbf{q}' = -\lambda_{\text{ж}} \operatorname{grad} (\overline{{}^{\tau}t} + t') + c_{\text{рж}} (\overline{{}^{\tau}t}\,\overline{{}^{\tau}\mathbf{u}} + \overline{{}^{\tau}t\mathbf{u}'} + t'\overline{\mathbf{u}} + t'\mathbf{u}')$. Последнее уравнение усредним по времени τ. Средние значения пульсационных составляющих исчезнут, поэтому получим

$$\overline{{}^{\tau}q} = -\lambda_{\text{ж}} \operatorname{grad} \overline{{}^{\tau}t} + c_{\text{рж}}\,\overline{{}^{\tau}t}\,\overline{{}^{\tau}\mathbf{u}} + c_{\text{рж}}\,\overline{{}^{\tau}t'\mathbf{u}'}. \quad (7.22)$$

Сравнивая уравнения (7.21) и (7.22), приходим к заключению, что уравнение для усредненного вектора конвективного теплообмена (7.22) содержит член $c_{\text{рж}}\,\overline{{}^{\tau}t'\mathbf{u}'}$,

который учитывает дополнительный перенос тепла, возникающий в турбулентном потоке в результате действия турбулентных пульсаций скорости и температуры.

Следовательно, среднее значение вектора турбулентного переноса тепла равно

$$\overline{\mathbf{q}}_{\text{т}} = c_{\text{рж}}\,\overline{t'\,\mathbf{u}'}. \tag{7.23}$$

Запишем это уравнение для турбулентного переноса тепла поперек потока жидкости в трубе:

$$\overline{q}_{r\text{т}} = c_{\text{рж}}\,\overline{t'u_r'}. \tag{7.24}$$

По аналогии с законом Био-Фурье введем в рассмотрение турбулентную теплопроводность $\lambda r_{\text{т}}$ в радиальном направлении:

$$q_{r\text{т}} \equiv -\lambda_{r\text{т}}\,\overline{\partial t}/\partial r. \tag{7.25}$$

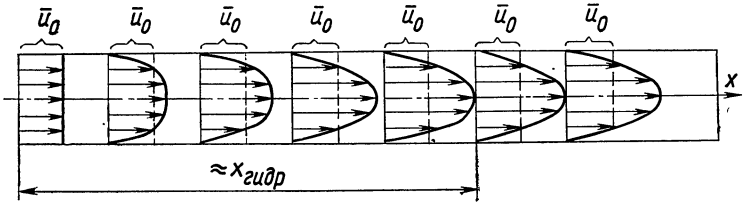


Рис. 7.4. Гидродинамическая стабилизация потока жидкости в трубе

Необходимо заметить, что уравнение (7.25) не является законом, а величина $\lambda_{r\text{т}}$ не является физическим параметром. Сравнивая уравнения (7.24) и (7.25), находим следующее выражение для турбулентной температуропроводности поперек потока:

$$a_{r\text{т}} = -\frac{\overline{t'u_r'}}{\partial \overline{t}/\partial r}. \tag{7.26}$$

В соответствии с предложением Прандтля величина турбулентной пульсации t' прямо пропорциональна градиенту усредненной температуры поперек потока:

$$t' \approx l_r\,\partial \overline{t}/\partial r. \tag{7.27}$$

Величина l_r — такое расстояние между двумя слоями жидкости r и $r + l$, на протяжении которого конечные объемы жидкости («турбулентные моли») переносят тепло или количество движения поперек потока. При этом предполагается, что запасы тепла или количества движения в турбулентных молях сохраняются неизменными при их перемещении на расстояние l_r.

Подставив уравнение (7.27) в уравнение (7.26) и сделав соответствующие преобразования, получим

$$a_{r\text{т}} = -\overline{l_r u_r'}. \tag{7.28}$$

Выполним аналогичный расчет для турбулентного трения в потоке. Усредняя по времени дифференциальные уравнения Навье — Стокса, получаем дополнительные члены, которые характеризуют дополнительные напряжения, вызванные турбулентным переносом количества движения поперек потока. В частности, турбулентное напряжение трения $\tau_{\text{т}}$ имеет следующий вид:

$$\tau_{\text{т}} = -\rho_{\text{ж}}\,\overline{u_x' u_r'}. \tag{7.29}$$

По аналогии с законом Ньютона для вязкого трения жидкостей введем коэффициент турбулентной вязкости:

$$\tau_{\text{т}} \equiv \mu_{r\text{т}}\,d\overline{u_x(r)}/dr. \tag{7.30}$$

Последнее уравнение не является законом, а величина μ_{rT} не является физическим параметром. Сравнивая уравнения (7.30) и (7.29), находим

$$\nu_{rT} = -\frac{\overline{u_x' u_r'}}{d\bar{u}_x/dr}. \tag{7.31}$$

В соответствии с предположением Прандтля величина турбулентной пульсации u_x' прямо пропорциональна градиенту усредненной скорости поперек потока:

$$u_x' \approx l_r \frac{d\bar{u}_x}{dr}, \tag{7.32}$$

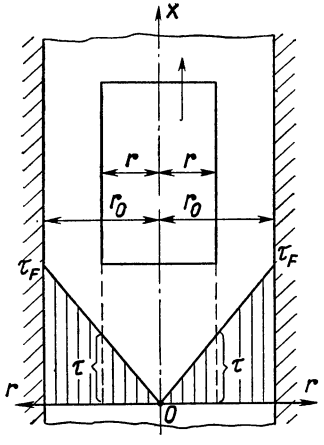


Рис. 7.5. Распределение касательных напряжений в стабилизированном потоке жидкости в трубе

где l_r имеет тот же смысл, что и в формуле (7.27). Подставив формулу (7.32) в формулу (7.31), получим

$$\nu_{rT} = -\overline{l_r u_r'}. \tag{7.33}$$

Из сопоставления уравнений (7.33) и (7.29) следует, что коэффициенты турбулентной температуропроводности и вязкости имеют одинаковое значение:

$$a_{rT} = \nu_{rT} \text{ или } \mathrm{Pr}_T = 1. \tag{7.34}$$

Необходимо подчеркнуть, что равенство $\mathrm{Pr}_T = 1$ есть следствие предположения о том, что запасы тепла и количества движения в турбулентных молях сохраняются неизменными в процессе их перемещения на пути l_r.

Таким образом, определение турбулентной температуропроводности a_{rT} сводится к вычислению турбулентной вязкости ν_{rT}. Последнее выполнить нетрудно, если известно распределение скорости $\bar{u}_x(r)$ по сечению трубы.

Для стабилизированного потока жидкости в трубе перепад давления Δp затрачивается только на преодоление сил трения в потоке. Поэтому для цилиндрической области потока с радиусом r $\Delta p \pi r^2 = 2\pi r \tau_r$. Если $r = r_0$, то $\Delta p \pi r_0^2 = 2\pi r_0 \tau_F$.

Поделив первое уравнение на второе, получим уравнение для линейного распределения касательных напряжений в стабилизированном потоке (рис. 7.5): $\tau_r/\tau_F = r/r_0$. В свою очередь, $\tau = -\rho(\nu + \nu_{rT}) d\bar{u}_x/dr = \rho\nu(1 + \nu_{rT}/\nu) d\bar{u}/dy$, где $y = r_0 - r$ — расстояние от стенки трубы. Подставив последнее уравнение в предыдущее, найдем выражение для безразмерной турбулентной вязкости, обусловленной радиальным турбулентным переносом количества движения:

$$\frac{\nu_{rT}}{\nu} = \frac{R}{d\varphi/d\eta} - 1, \tag{7.35}$$

где $R \equiv r/r_0$ — безразмерный радиус; $\varphi = \bar{u}_x \sqrt{\rho/\tau_F}$ — безразмерная скорость $\eta \equiv (y/\nu)\sqrt{\tau_F/\rho}$ — безразмерное расстояние от стенки трубы.

Экпериментальные исследования [28] распределения скоростей в турбулентном потоке в трубах указывают на то, что безразмерная скорость φ — функция безразмерного расстояния η от стенки трубы, т. е. что $\varphi = \varphi(\eta)$. В качестве примера зависимости $\varphi(\eta)$ приведем следующую формулу Райхардта [29]:

$$\varphi = 5{,}75 \lg\left\{(1 + 0{,}4\eta)\frac{1{,}5(1+R)}{1+2R^2}\right\} + 7{,}8\left(1 - e^{-\eta/11} - \frac{\eta}{11} e^{-0{,}33\eta}\right). \tag{7.36}$$

Безразмерная турбулентная температуропроводность зависит от безразмерного радиуса, а также от чисел Рейнольдса и Прандтля:

$$\frac{a_{r\,т}}{a_{р\,ж}} = \frac{a_{rт}}{\nu_{rт}} \frac{\nu_{rт}}{\nu} \frac{\nu}{a_{р\,ж}} = \frac{(\nu_{rт}/\nu)\,\mathrm{Pr}}{\mathrm{Pr}_т}. \tag{7.37}$$

Из уравнения (7.34) следует, что $\mathrm{Pr}_т = 1$. Измерения скорости $\overline{{}^{\tau}u_x}$ в турбулентном потоке указывают на то, что $\frac{\overline{{}^{\tau}u_x}}{u_0} = f_1\left(\frac{u_0 d}{\nu}, \frac{r}{r_0}\right) = f_1(R, \mathrm{Re})$. Следовательно, $\nu_{r\,т}/\nu = f_2(\mathrm{Re}, R)$. Поэтому $a_{r\,т}/a_{р\,ж} = f_3(\mathrm{Re}, \mathrm{Pr}, R)$.

Тепловая стабилизация в потоке жидкости. Тепловая стабилизация в потоке жидкости наблюдается, если поле избыточной температуры $\vartheta(x, r) = t_F(x) - t(x, r)$ остается подобным самому себе в различных сечениях потока, т. е. если распределение $\vartheta(x, r)$ автомодельно по x.

Экспериментальные исследования теплоотдачи в трубах приводят к выводу, что явление тепловой стабилизации наблюдается на некотором расстоянии $x_{\text{тепл}}$ от входа. Величину $x_{\text{тепл}}$ называют *начальным участком тепловой стабилизации*, а теплоотдачу в сечениях $x \geqslant x_{\text{тепл}}$ — *стабилизированной*. Физический смысл этого явления заключается в том, что при $x \geqslant x_{\text{тепл}}$ условия входа жидкости в трубу перестают оказывать заметное влияние на поле температуры в потоке, которое формируется под действием «ближайших» граничных условий, поддерживаемых на стенке трубы. В этом смысле явление тепловой стабилизации в потоке жидкости аналогично регулярному тепловому режиму в твердых телах.

Рассмотрим условия автомодельности поля $\vartheta \equiv t_F - t$ вдоль турбулентного потока однородной жидкости, когда на стенке трубы поддерживается постоянная температура $t_F = \mathrm{const} > t_ж$. В этом случае дифференциальное уравнение (7.20) и граничное условие принимают следующий вид:

$$u_x(r)\frac{\partial\vartheta}{\partial x} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r(a_{р\,ж}+a_{rт})\frac{\partial\vartheta}{\partial r}\right] + \frac{\partial}{\partial x}\left[(a_{р\,ж}+a_{xт})\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\right];\ \vartheta|_{r=r_0} = 0. \tag{7.38}*$$

Условие автомодельности ϑ по x $\vartheta(r_1, x)/\vartheta(r_2, x) \neq f(x)$ выполняется, если поле $\vartheta(r, x)$ представить в виде произведения двух функций $\vartheta_x(x)$ и $\vartheta_r(r)$, каждая из которых зависит только от одного аргумента:

$$\vartheta = \vartheta_x \vartheta_r. \tag{7.39}$$

Подставив уравнение (7.39) в уравнение (7.38), получим после преобразований

$$\frac{1}{\vartheta_x}\frac{d\vartheta_x}{dx} = \frac{1}{r u_x(r)\vartheta_r}\frac{d}{dr}\left[r(a_{р\,ж}+a_{xт})\frac{d\vartheta_r}{dr}\right] + \frac{1}{u_x(r)\vartheta_x}\frac{d}{dx}\left[(a_{р\,ж}+a_{xт})\frac{d\vartheta_x}{dx}\right]. \tag{7.40}$$

Из уравнения (7.40) следует, что переменные ϑ_x и ϑ_r разделяются только при условии, если вторым членом в правой части этого уравнения можно пренебречь. Это соображение является математическим выражением того факта, что тепловая стабилизация в потоке жидкости может наблюдаться только при условии, если изменения полной теплопроводности вдоль потока малы по сравнению с ее изменениями поперек потока. Пренебрегая вторым членом правой части уравнения (7.40), получаем

$$\frac{1}{\vartheta_x}\frac{d\vartheta_x}{dx} = \frac{1}{r u_x(r)\vartheta_r}\frac{d}{dr}\left[r(a_{р\,ж}+a_{rт})\frac{d\vartheta_r}{dr}\right] = \mathrm{const} \equiv -m. \tag{7.41}$$

Из последнего уравнения находим $\vartheta_x \sim \exp(-mx)$. Следовательно, автомодельное по x поле температуры в потоке жидкости при $t_F = \mathrm{const}$ имеет вид

$$\vartheta = \vartheta_z \exp(-mx). \tag{7.42}$$

---

* Для упрощения записи знак усреднения во времени здесь и дальше опускается.

Функция $\vartheta_r(r)$ и величина m определяются из уравнения $\frac{1}{ru_x(r)\vartheta_r}\frac{d}{dr}\left[r(a_{p\text{ж}}+a_{r\text{т}})\frac{d\vartheta_r}{dr}\right]=-m$ и граничного условия $\vartheta|_{r=r_0}=0$. Нетрудно доказать, что стабилизированный коэффициент теплоотдачи $\alpha_{0\text{стаб}}=q_F/(t_F-t_{\text{ж}1})$, отнесенный к начальному температурному напору, зависит от расстояния от входа в трубу: $\alpha_{0\text{стаб}}\sim\exp(-mx)$, что неудобно при выполнении расчетов теплопередачи. Стабилизированный коэффициент теплоотдачи $\alpha_{\text{стаб}}=q_F/(t_F-{}^{f}\overline{t_{\text{ж}}})$, отнесенный к местному температурному напору, от x не зависит. Следовательно, уравнения подобия в длинных трубах, где происходит тепловая стабилизация, получают более простой вид:

$$\left.\begin{aligned}\mathrm{Nu}_{\text{стаб}}&=\Phi_1(\mathrm{Re},\mathrm{Pr});\\ {}^{L}\overline{\mathrm{Nu}}_{\text{стаб}}&=\Phi_2(\mathrm{Re},\mathrm{Pr}).\end{aligned}\right\}\qquad(7.43)$$

Это свойство стабилизированного коэффициента теплоотдачи $\alpha_{\text{стаб}}$ делает его использование более удобным, чем $\alpha_{0\text{стаб}}$. Заметим, что величину m в уравнении (7.42) можно рассматривать в качестве темпа стабилизированного изменения ϑ вдоль потока. Величина m связана с критерием Нуссельта простым соотношением: $\mathrm{Nu}_{\text{стаб}}=(1/4)\mathrm{Pe}dm$. Следовательно, измерив величину m, можно вычислить значение стабилизированного коэффициента теплоотдачи $\alpha_{\text{стаб}}$. Заметим также, то при $t_F=\text{const}$ среднее по x значение коэффициента теплоотдачи ${}^{x}\overline{\alpha}$ не совпадает с $\alpha_{\text{стаб}}$ даже в весьма длинных трубах [17].

Рассмотрим условия автомодельности поля $\vartheta\equiv t_F-t$ вдоль турбулентного потока однородной жидкости, когда на стенке трубы поддерживается постоянная плотность теплового потока ($q_F=\text{const}$). Подставив условие автомодельности по x $t(x,r)=t_F(x)-\vartheta_x(x)\vartheta_r(r)$ — в граничное условие $\lambda_{\text{ж}}\frac{dt}{dr}\Big|_{r_0-0}=q_F=\text{const}$, получим $\lambda_{\text{ж}}\vartheta_x\frac{d\vartheta_r}{dr}\Big|_{r_0-0}=q_F=\text{const}$. Из последнего соотношения следует, что при $q_F=\text{const}$ условие автомодельности будет выполнено, если принять $\vartheta_x=1$. Тогда

$$t(x,r)=t_F(x)-\vartheta_r(r).\qquad(7.44)$$

Подставив уравнение (7.44) в уравнение (7.38), получим

$$\frac{dt_F(x)}{dx}=-\frac{1}{u_x(r)\,r}\frac{d}{dr}\left[r(a_{p\text{ж}}+a_{r\text{т}})\frac{d\vartheta_r}{dr}\right]-\frac{1}{u_x(r)}\frac{d}{dx}\left[(a_{p\text{ж}}+a_{x\text{т}})\frac{d\vartheta_x}{dx}\right].$$

В последнем уравнении переменные разделяются при условии, если членом $\frac{d}{dx}\left[(a_{p\text{ж}}+a_{x\text{т}})\frac{d\vartheta_x}{dx}\right]$, т. е. изменением теплопроводности вдоль потока, можно пренебречь. Выполнив это, получим

$$\frac{dt_F(x)}{dx}=-\frac{1}{ru_x(r)}\frac{d}{dr}\left[r(a_{p\text{ж}}+a_{r\text{т}})\frac{d\vartheta_r}{dr}\right]=\text{const}\equiv m.\qquad(7.45)$$

Из уравнения (7.45) находим уравнение для автомодельного по x поля температуры для потока жидкости в трубе при постоянной тепловой нагрузке на стенке:

$$t(x,r)=mx-\vartheta_r(r).\qquad(7.46)$$

Функция $\vartheta(r)$ и величина m определяются из уравнения (7.45) и граничного условия $\lambda_{\text{ж}}\frac{d\vartheta_r}{dr}\Big|_{r_0-0}=q_F$. Стабилизированный коэффициент теплоотдачи $\alpha_{0\text{стаб}}=q_F/\Delta t_0$, отнесенный к начальному температурному напору, также зависит от x: $\alpha_{0\text{стаб}}=q_F/(mx-t_{\text{ж}1})$, в то время как стабилизированый коэффициент теплоотдачи

$\alpha_{\text{стаб}} = \dfrac{q_F}{[t_F(x) - \overline{t}_{\text{ж}}(x)]} = q_F/\overline{\vartheta}$, отнесенный к местному температурному напору, от x не зависит.

При наличии тепловой стабилизации (q_F = const) уравнения подобия для безразмерных температур θ_q и θ_F стенки трубы при постоянных физических параметрах жидкости принимают более простой вид:

$$\theta_q = F_1(\mathrm{Re}, \mathrm{Pe}) + \frac{4}{\mathrm{Pe}} X; \quad \theta_F L = F_2(\mathrm{Re}, \mathrm{Pe}) + X. \tag{7.47}$$

Приближенный аналитический метод расчета стабилизированной теплоотдачи в круглой трубе. Рассмотрим выражение числа Нуссельта Nu для стабилизированной теплоотдачи в трубе при постоянном тепловом потоке на стенке:

$$\mathrm{Nu} \equiv \frac{q_0}{t_c - \overline{t}} \frac{2r_0}{\lambda} \equiv \frac{q_0 2r_0}{\lambda} \frac{1}{\vartheta_c}, \tag{7.48}$$

где $t_c - \overline{t} = \vartheta_c$ — местная величина температурного напора в любом сечении потока; $t_c - \overline{t}$ — местное значение температуры стенки и средней температуры жидкости соответственно. Определим выражение для ϑ_c, решая дифференциальное уравнение конвективного переноса тепла при наличии в потоке внутренних тепловыделений:

$$v \frac{\partial t}{\partial x} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r(a + a_{\text{т}r}) \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial x}(a + a_{\text{т}x}) \frac{\partial t}{\partial x} + \frac{q_V}{c_p \rho}, \tag{7.49}$$

где $a_{\text{т}r}$ и $a_{\text{т}x}$ — турбулентная температуропроводность для переноса тепла соответственно в радиальном и продольном направлениях.

Граничные условия

$$-\lambda \partial t\,(r = r_0, x)/\partial r = q_0; \; \partial t\,(r = 0, x)/\partial r = 0. \tag{7.50}$$

Уравнение для средней температуры жидкости (условие теплового баланса)

$$q_0 2\pi r_0 + 2\pi \int_0^{r_0} q_V r dr = v_0 c_p \rho \frac{d\overline{t}}{dx} \pi r_0^2, \tag{7.51}$$

где

$$\overline{t} = \frac{2}{v_0 r_0^2} \int_0^{r_0} v t r dr, \tag{7.52}$$

откуда

$$dt/dx = 2\left(q_0 + \frac{1}{r_0} \int_0^{r_0} q_V r dr\right) \Big/ (v_0 c_p r_0), \tag{7.53}$$

где

$$v_0 = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} v r dr. \tag{7.54}$$

При наличии тепловой стабилизации

$$t = \overline{t}(x) + \dot{\vartheta}(r). \tag{7.55}$$

Подставив соотношение (7.55) в уравнения (7.49), (7.50), имеем, учитывая условия (7.53) и пренебрегая изменением продольной теплопроводности:

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dr} r(a + a_{\text{т}}) \frac{d\dot{\vartheta}}{dr} + \frac{q_V}{c_p \rho} = \frac{v}{v_0} 2 \frac{q_0 + \frac{1}{r_0} \int_0^{r_0} q_V r dr}{c_p \rho r_0}; \tag{7.56}$$

$$-\lambda d\vartheta\ (r = r_0)/dr = q_c;\ d\vartheta\ (r = 0)/dr = 0. \tag{7.57}$$

Вводя $R \equiv r/r_0$, $U = v/v_0$, получаем

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dR}R\left(1+\frac{a_т}{a}\right)\frac{d\vartheta}{dR}+\frac{q_V r_0^2}{\lambda}=U2r_0\frac{q_c+r_0\int\limits_0^1 q_V\,RdR}{\lambda}; \tag{7.58}$$

$$-d\vartheta\ (R = 1)/dR = q_0 r_0/\lambda;\ d\vartheta\ (R = 0)/dR = 0. \tag{7.59}$$

Решение уравнения (7.58) с учетом (7.59) можно получить в квадратурах:

$$\frac{\vartheta}{q_0\,2r_0/\lambda}=\frac{1}{\mathrm{Nu}}=2\int\limits_0^1\frac{\left(\int\limits_0^R URdR\right)^2}{R\,(1+a_т/a)}dR-\frac{r_0}{q_c}\int\limits_0^1\frac{\int\limits_0^R URdR}{R\,(1+a_т/a)}\times$$

$$\times\left(\int\limits_0^R q_V\,RdR-\int\limits_0^1 q_V\,RdR\cdot 2\int\limits_0^R URdR\right). \tag{7.60}$$

Если в уравнении (7.60) положить $q_V = 0$ (тепловыделения отсутствуют), $a_т/a = \mathrm{Pr}\,(\nu_т/\nu)(1/\mathrm{Pr}_т)$, то можно получить выражение известного интеграла Лайона [29]:

$$\mathrm{Nu}=\left[2\int\limits_0^1\frac{\left[\int\limits_0^R URdR\right]^2 dR}{R\left(1+\dfrac{\mathrm{Pr}}{\mathrm{Pr}_т}\dfrac{\nu_т}{\nu}\right)}\right]^{-1}, \tag{7.61}$$

который был использован его автором для расчета теплоотдачи расплавленных металлов.

В качестве примера определим число Нуссельта при ламинарном течении жидкости в трубе и постоянной мощности внутренних тепловыделений $q_V = \mathrm{const}$. В этом случае $a_т = 0$; $U = 2(1 - R^2)$. Вместо уравнения (7.60) получим

$$1/\mathrm{Nu} = 11/48 + (1/32)(q_V r_0/q_0). \tag{7.62}$$

Из уравнения (7.62) следует, что наличие внутренних источников тепла постоянной мощности приводит к уменьшению числа Нуссельта, т. е. ухудшает теплоотдачу.

В качестве второго примера рассмотрим теплоотдачу в трубе при $q_V = \mathrm{const}$ и турбулентном течении жидкости, которая имеет сколь угодно малое число Прандтля ($\mathrm{Pr} \to 0$) и большое число Рейнольдса ($U \to 1$).

В этом случае уравнение (7.60) принимает следующий вид:

$$1/\mathrm{Nu} = 1/8, \tag{7.63}$$

т. е. в этом случае внутренние источники тепла не оказывают влияния на теплоотдачу.

Если число Рейнольдса не слишком велико, а $q_V = 0$, $\mathrm{Pr} = 0$, то при $3\cdot 10^4 \leqslant \mathrm{Re} \leqslant 3{,}3\cdot 10^6$ число Нуссельта $\mathrm{Nu}_0 \approx 7$, а как показывают расчеты, в области $2400 \leqslant \mathrm{Re} \leqslant 3{,}3\cdot 10^6$ число $\mathrm{Nu}_0 \approx 7{,}24 - 49/\mathrm{Re}^{0{,}428}$.

Рассмотрим теплоотдачу в круглой трубе при постоянной температуре стенки и $q_V = 0$. Если пренебречь изменением продольной теплопроводности, то дифференциальное уравнение конвективного теплообмена можно записать в следующем виде:

$$v\frac{\partial t}{\partial x}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\,(a+a_т)\frac{\partial t}{\partial r}. \tag{7.64}$$

Граничные условия

$$t\,(r_0, x) = t_0;\ \partial t\ (r = 0)/\partial r = 0, \tag{7.65}$$

и уравнение, определяющее среднюю температуру жидкости,

$$2\pi\lambda\,(\partial t\,(r=r_0)/\partial r)r_0 = (\partial\bar{t}/\partial x)\pi r_0^2 v_0 c_p. \tag{7.66}$$

При наличии тепловой стабилизации

$$t = \bar{t}\,(x) + \vartheta\,(r). \tag{7.67}$$

Подставив соотношение (7.67) в (7.64), (7.65) с учетом (7.66), получим после преобразований ($R = r/r_0$, $U = v/v_0$)

$$U\frac{\partial t\,(R=1)}{\partial R} = \frac{1}{R}\frac{d}{dR}\left[R\left(1+\frac{a_т}{a}\right)\frac{d\vartheta}{dR}\right]; \tag{7.68}$$

$$\vartheta(1)=\vartheta_0\equiv t_0-\bar{t};\quad d\vartheta(0)/dR=0. \tag{7.69}$$

Решение уравнений (7.68), (7.69) с учетом тождества (7.5) можно получить в квадратурах:

$$\vartheta=\frac{\partial t\,(1)}{\partial R}\left\{\int_0^R\frac{\int_0^R URdR}{R\,(1+a_т/a)}\,dR-\int_0^1\frac{\int_0^R URdR}{R\,(1+a_т/a)}\,dR+2\int_0^1\frac{\left(\int_0^R URdR\right)^2}{R\,(1+a_т/a)}\,dR\right\}. \tag{7.70}$$

Так как

$$\mathrm{Nu}\equiv\frac{\lambda\partial t\,(R=1)/\partial R}{\vartheta\,(R=1)}\,\frac{2}{\lambda}, \tag{7.71}$$

то после подстановки значения $\vartheta\,(R=1)$ из уравнения (7.70) имеем

$$\frac{1}{\mathrm{Nu}}=\int_0^1\frac{\left(\int_0^R URdR\right)^2}{R\,(1+a_т/a)}\,dR. \tag{7.72}$$

Итак, сравнивая теплоотдачу при постоянном тепловом потоке, постоянной температуре стенки и при одинаковой гидродинамике [уравнения (7.72) и (7.61)], можно заключить, что стабилизированная теплоотдача при первом роде граничных условий в два раза интенсивнее, чем при втором.

Приближенный аналитический метод расчета стабилизированной теплоотдачи в плоском канале. Если в плоском канале на его поверхностях заданы одинаковые тепловые потоки, то, очевидно, пользуясь понятием гидравлического диаметра, при расчете стабилизированной теплоотдачи можно применять формулы для круглой трубы. При разных тепловых потоках такой подход вряд ли целесообразен.

Выражение чисел Нуссельта для стабилизированной в плоском канале теплоотдачи представляется уравнениями

$$\left.\begin{aligned}\mathrm{Nu}_1&=[q_1'/(t_{c1}-\bar{t})]\,(2\delta/\lambda)=(q_1\,2\delta/\lambda)\,(1/\vartheta_1);\\ \mathrm{Nu}_2&=[q_2/(t_{c2}-\bar{t})]\,(2\delta/\lambda)=(2\delta/\lambda)\,q_2\,(1/\vartheta_2).\end{aligned}\right\} \tag{7.73}$$

Определим выражения для ϑ_1 и ϑ_2, решая дифференциальное уравнение конвективного переноса тепла при наличии в потоке внутренних тепловыделений q_V:

$$v\partial t/\partial x=\frac{\partial}{\partial y}(a+a_т)\frac{\partial t}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial x}(a+a_{тх})\frac{\partial t}{\partial x}+\frac{q_V}{c_p\rho}. \tag{7.74}$$

При граничных условиях

$$-\lambda\partial t\,(y=0)/\partial y = q_1;\quad \lambda\partial t\,(y=\delta)/\partial y = q_2 \tag{7.75}$$

для средней температуры жидкости $\bar{t}$ имеем уравнение теплового баланса

$$q_1 + q_2 + \int_0^{\delta} q_V\, dy = v_0 c_p \rho\, (d\bar{t}/dx)\, \delta. \tag{7.76}$$

При наличии тепловой стабилизации

$$t = \bar{t} + \vartheta\ (r). \tag{7.77}$$

Подставив соотношение (7.77) в уравнения (7.74), (7.75), получим при учете (7.76) и пренебрежении изменением продольной теплопроводности

$$\frac{d}{dy}(a + a_т)\frac{d\vartheta}{dy} + \frac{q_V}{c_p \rho} = \frac{v}{v_0}\frac{q_1 + q_2 + \int_0^{\delta} q_V\, dy}{c_p \rho \delta} \tag{7.78}$$

для

$$-\lambda d\vartheta\ (y = 0)/dy = q_1;\ \lambda d\vartheta\ (y = \delta)/dy = q_2. \tag{7.79}$$

Вводя $Y = y/\delta$, $U = v/v_0$, получаем

$$\frac{d}{dY}\left(1 + \frac{a_т}{a}\right)\frac{d\vartheta}{dY} + \frac{q_V \delta^2}{\lambda} = U\delta\frac{q_1 + q_2 + \delta\int_0^1 q_V\, dY}{\lambda}; \tag{7.80}$$

$$-\frac{d}{dY}\vartheta\,(Y=0) = \frac{q_1\delta}{\lambda};\quad \frac{d\vartheta\,(Y=1)}{dY} = \frac{q_2\delta}{\lambda}. \tag{7.81}$$

Решение уравнения (7.80) с учетом (7.81) и тождества $\int_0^1 \vartheta U dY = 0$ можно получить в квадратурах:

$$\vartheta = \int_0^1 \left(\int_0^Y U dy - 1\right)\frac{\int_0^Y \left(\delta\frac{q_1 + q_2 + \delta\int_0^1 q_V dY}{\lambda} U - \frac{q_V\delta^2}{\lambda}\right)dY - \frac{q_1\delta}{\lambda}}{1 + a_т/a}\,dY + \int_0^Y \frac{\int_0^Y \left(\delta\frac{q_1 + q_2 + \delta\int_0^1 q_V dY}{\lambda} U - \frac{q_V\delta^2}{\lambda}\right)dY - \frac{q_2\delta}{\lambda}}{1 + a_т/a}\,dY. \tag{7.82}$$

Подставляя (7.82) в выражения для чисел Нуссельта (7.73) имеем решение задачи:

$$\frac{1}{\mathrm{Nu}_1} \equiv \frac{q_1 2\delta}{\lambda}\frac{1}{\vartheta\,(Y=0)} \equiv \frac{1}{2}\int_0^1 \frac{\left(\int_0^Y U dY - 1\right)^2}{1 + a_т/a} + \frac{1}{2}\frac{q_2}{q_1}\int_0^1 \frac{\int_0^Y U dY - 1}{1 + a_т/a}\int_0^Y U dY dY +$$

$$+ \frac{1}{2}\frac{\delta}{q_1}\left[\int_0^1 q_V\, dY \int_0^1 \left(\int_0^Y U dY \frac{\int_0^Y U dY - 1}{1 + a_т/a}\right)dY - \int_0^1 \left(\int_0^Y q_V\, dY \frac{\int_0^Y U dY - 1}{1 + a_т/a}\right)dY\right]; \tag{7.83}$$

$$\frac{1}{\mathrm{Nu}_2}=\frac{q_2 2\delta}{\lambda}\frac{1}{\vartheta\,(Y=1)}=\frac{1}{2}\int_0^1\frac{\left(\int_0^Y UdY\right)^2}{1+a_т/a}dY+\frac{1}{2}\frac{q_2}{q_1}\int_0^1\frac{\int_0^Y UdY-1}{1+a_т/a}\int_0^Y UdYdY+$$

$$+\frac{1}{2}\frac{\delta}{q_2}\left[\int_0^1 q_V dY\int_0^1\frac{\left(\int_0^Y UdY\right)^2}{1+a_т/a}dY-\int_0^1\frac{\int_0^Y q_V dY\int_0^Y UdY}{1+a_т/a}dY\right]. \qquad (7.84)$$

Так как распределение скоростей симметрично относительно центральной плоскости, то имеет место соотношение

$$\int_0^1\frac{\left(\int_0^Y UdY-1\right)^2}{1+a_т/a}dY\equiv\int_0^1\frac{\left(\int_0^Y UdY\right)^2}{1+a_т/a}dY. \qquad (7.85)$$

Интеграл Лайона для плоского канала получается, если в уравнении (7.83) принять $q_2=0$ или в уравнении (7.84) $q_1=0$, $a_т/a=(\mathrm{Pr}/\mathrm{Pr}_т)(\nu_т/\nu)$, $q_V=0$, т. е.

$$\mathrm{Nu}_1\equiv\mathrm{Nu}_2=\mathrm{Nu}=\left[2\int_0^1\frac{\left(\int_0^Y UdY\right)^2}{1+(\mathrm{Pr}/\mathrm{Pr}_т)(\nu_т/\nu)}\right]^{-1}. \qquad (7.86)$$

Если $q_1\equiv q_2$, $q_V=0$, то после подстановки этих условий в уравнения (7.83) или (7.84) получим

$$\frac{1}{\mathrm{Nu}_1}=\frac{1}{\mathrm{Nu}_2}=\int_0^1\frac{\left(\int_0^Y UdY\right)^2}{1+a_т/a}dY-\frac{1}{2}\int_0^1\frac{\int_0^Y UdY}{1+a_т/a}dY. \qquad (7.87)$$

В качестве примера определим число Нуссельта при ламинарном течении жидкости в плоском канале и наличии внутренних источников тепла постоянной мощности ($q_V=\mathrm{const}$). В этом случае [29]

$$a_т=0;\ U=6\,(Y-Y^2). \qquad (7.88)$$

Вместо уравнений (7.83) и (7.84) получим:

$$\frac{1}{\mathrm{Nu}_1}=\frac{13}{70}-\frac{9}{140}\frac{q_2}{q}+\frac{3}{280}\frac{\delta q_V}{q_1}; \qquad (7.89)$$

$$\frac{1}{\mathrm{Nu}_2}=\frac{13}{70}-\frac{9}{140}\frac{q_1}{q_2}+\frac{3}{280}\frac{\delta q_V}{q_2}. \qquad (7.90)$$

Из (7.89), (7.90) следует, что наличие внутренних источников тепла постоянной мощности приводит к уменьшению числа Нуссельта, т. е. ухудшает теплоотдачу. Далее, увеличение теплового потока на одной из поверхностей улучшает теплоотдачу на другой поверхности, так как уменьшается обратное число Нуссельта — безразмерный перепад температуры. Однако перепад температуры может оказаться величиной отрицательной, т. е. средняя температура потока может быть выше температуры стенки.

В качестве второго примера рассмотрим теплоотдачу в плоском канале при $q_1=$ $=\mathrm{const}$, $q_2=\mathrm{const}$, $q_V=\mathrm{const}$ и турбулентном течении жидкости, которая имеет

сколь угодно малое число Прандтля ($\mathrm{Pr} \to 0$) и большое число Рейнольдса ($U \to 1$). В этом случае уравнения (7.83) и (7.84) принимают следующий вид:

$$1/\mathrm{Nu}_1 = 1/6 - (1/12)(q_2/q_1); \tag{7.91}$$

$$1/\mathrm{Nu}_2 = 1/6 - (1/12)(q_1/q_2), \tag{7.92}$$

т. е. в этом случае внутренние источники тепла не оказывают влияния на стабилизированную теплоотдачу.

Рассмотрим стабилизированную теплоотдачу в плоском канале при постоянной температуре стенки и $q_V = 0$. Если пренебречь изменением продольной теплопроводности, то дифференциальное уравнение конвективного теплообмена и граничные условия можно записать в следующем виде:

$$\frac{v\partial t}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y}(a + a_т)\frac{\partial t}{\partial y}; \tag{7.93}$$

$$(\partial t\,(0)/\partial y) = 0,\ t\,(\delta/2) = t_0. \tag{7.94}$$

Соотношение для среднекалориметрической температуры $\bar{t}$

$$\lambda \frac{\partial t\,(\delta/2)}{\partial y} = v_0 c_p \rho \frac{\partial t}{\partial x}\frac{\delta}{2}. \tag{7.95}$$

При наличии тепловой стабилизации

$$t = \bar{t}\,(x) + \vartheta\,(y). \tag{7.96}$$

Подставив соотношение (7.96) в (7.93), (7.94) с учетом (7.95), имеем после преобразований $\left(Y = \frac{y}{\delta/2},\ U = v/v_0\right)$

$$U\frac{dt\,(Y=1)}{dY} = \frac{d}{dY}\left(1 + \frac{a_т}{a}\right)\frac{d\vartheta}{dY}; \tag{7.97}$$

$$\vartheta\,(1) = \vartheta_0 \equiv t_0 - \bar{t};\ d\vartheta\,(0)/dY = 0.$$

Решение уравнения (7.97) с учетом граничных условий и тождества

$$\int_0^1 U\vartheta dY \equiv 0 \tag{7.98}$$

можно получить в квадратурах:

$$\vartheta = \frac{dt\,(Y=1)}{dY}\left\{\int_0^Y \frac{\int_0^Y U dY}{1 + a_т/a}\,dY - \int_0^1 \frac{\int_0^Y U dY}{1 + a_т/a}\,dY + \int_0^1 \frac{\left(\int_0^Y U dY\right)^2}{1 + a_т/a}\,dY\right\}. \tag{7.99}$$

Число Нуссельта можно представить в виде

$$\mathrm{Nu} = \frac{\lambda dt\,(Y=1)/dY}{\vartheta\,(1)}\frac{4}{\lambda}. \tag{7.100}$$

Подставив значение $\vartheta(1)$ из уравнения (7.99) в соотношение (7.100), получим интеграл Лайона для стабилизированной теплоотдачи в плоском канале при граничных условиях первого рода

$$\frac{1}{\mathrm{Nu}} = \frac{1}{4}\int_0^1 \frac{\left(\int_0^Y U dY\right)^2}{1 + a_т/a}\,dY. \tag{7.101}$$

В качестве примера рассмотрим теплоотдачу при ламинарном течении в плоском канале (первый род граничных условий, $q_V = 0$). В этом случае распределение скоростей удовлетворяет уравнению (начало координат в центре канала)

$$U = 3\,(1 - Y)^2, \tag{7.102}$$

$a_т = 0$ и число Нуссельта при ламинарном течении жидкости в плоском канале и постоянной температуре стенки

$$1/\mathrm{Nu} = 17/35. \tag{7.103}$$

Число Нуссельта при постоянных и равных тепловых потоках на обеих поверхностях плоского канала получим, если в уравнениях (7.89) или (7.90) положим $q_V = 0$, $q_1 = q_2$, т. е. $1/\mathrm{Nu}_1 = 1/\mathrm{Nu}_2 = 17/140$ или $(\mathrm{Nu})_{q=\mathrm{const}} = 4\,(\mathrm{Nu})_{t_0=\mathrm{const}}$. Если $q_2 = 0$, то $(\mathrm{Nu})_{q=\mathrm{const}} = (34/13)(\mathrm{Nu})_{t_0=\mathrm{const}}$.

Приближенный аналитический метод расчета стабилизированной теплоотдачи в кольцевом канале. При постоянных тепловых потоках на стенках кольцевого канала стабилизированная теплоотдача характеризуется двумя числами Нуссельта:

$$\mathrm{Nu}_1 = \frac{q_1}{t_1 - \bar{t}}\,\frac{2\,(r_2 - r_1)}{\lambda} \equiv \frac{q_1 r_1}{\lambda}\,2\,\frac{R_2 - 1}{\vartheta\,(1)}; \tag{7.104}$$

$$\mathrm{Nu}_2 = \frac{q_2}{t_2 - \bar{t}}\,\frac{2\,(r_2 - r_1)}{\lambda} \equiv \frac{q_2 r_1}{\lambda}\,2\,\frac{R_2 - 1}{\vartheta\,(R_2)}, \tag{7.105}$$

где $R_2 = r_2/r_1$.

Определим выражения ϑ_1 и ϑ_2, решая дифференциальное уравнение конвективного переноса тепла при наличии в потоке внутренних тепловыделений:

$$v\,\frac{\partial t}{\partial x} = \frac{1}{r}\,\frac{\partial}{\partial r} r\,(a + a_т)\,\frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial x}\,(a + a_{тx})\,\frac{\partial t}{\partial x} + \frac{q_V}{c_p \rho} \tag{7.106}$$

при граничных условиях

$$-\lambda\,(\partial t\,(r_1)/\partial r) = q_1;\ \lambda\,(\partial t\,(r_2)\partial r) = q_2, \tag{7.107}$$

уравнения для среднекалориметрической температуры потока $\bar{t}$

$$q_1 2\pi r_1 + q_2 2\pi r_2 + 2\pi \int_{r_1}^{r_2} q_V r\,dr = v_0\,c_p \rho\,\frac{d\bar{t}}{dx}\,\pi\,(r_2^2 - r_1^2) \tag{7.108}$$

и тепловой стабилизации

$$t = \bar{t} + \vartheta(r). \tag{7.109}$$

Решение задачи (7.106)—(7.109) в безразмерном виде можно представить следующим образом:

$$\vartheta = \int_1^{R_2}\left(\frac{2\int_1^R URdR}{R_2^2 - 1} - 1\right)\left[\int_1^R\left(2\,\frac{q_1 r_1}{\lambda}\,\frac{1 + (q_2/q_1)\,R_2 + (r_1/q_1)\int_1^{R_2} q_V\,RdR}{R_2^2 - 1}\,U - \frac{q_V r_1^2}{\lambda}\right)\times\right.$$

$$\left.\times RdR - \frac{q_1 r_1}{\lambda}\right]\frac{dR}{R\,(1 + a_т/a)} + \int_1^R\left[\int_1^R\left(2\,\frac{q_1 r_1}{\lambda}\,\frac{1 + (q_2/q_1)\,R + (r_1/q_1)\int_1^{R_2} q_V\,RdR}{R_2^2 - 1}\,U - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{r_1^2 q_V}{\lambda}\right) RdR - \frac{q_1 r_1}{\lambda}\right]\frac{dR}{R\,(1 + a_т/a)}, \tag{7.110}$$

где $R = \dfrac{r}{r_1}$; $R_2 = \dfrac{r_2}{r_1}$; $U = \dfrac{v}{v_0}$.

Подставляя (7.110) в уравнения (7.104) и (7.105), получаем уравнения для расчета стабилизированной теплоотдачи в кольцевом канале:

$$\frac{1}{\mathrm{Nu}_1}\equiv\frac{\vartheta(1)}{(q_1 2r_1/\lambda)(R_2-1)}=\frac{1}{2(R_2-1)}\int_1^{R_2}\left(\frac{2\int_1^R URdR}{R_2^2-1}-1\right)^2\frac{dR}{R(1+a_\mathrm{T}/a)}-$$

$$-\frac{R_2(q_2/q_1)}{(R_2^2-1)(R_2-1)}\int_1^{R_2}\left(1-\frac{2\int_1^R URdR}{R_2^2-1}\right)\frac{\int_1^R URdR}{R(1+a_\mathrm{T}/a)}dR+$$

$$+\frac{r_1}{q_1}\frac{\int_1^{R_2}q_V RdR}{(R_2^2-1)(R_2-1)}\int_1^R\left(\frac{2\int_1^R URdR}{R_2^2-1}-1\right)\frac{\int_1^R URdR}{R(1+a_\mathrm{T}/a)}dR-$$

$$-\frac{r_1}{2(R_2-1)q_1}\int_1^{R_2}\left(\frac{2\int_1^R URdR}{R_2^2-1}-1\right)\frac{\int_1^R q_V RdR}{R(1+a_\mathrm{T}/a)}dR; \qquad (7.111)$$

$$\frac{1}{\mathrm{Nu}_2}\equiv\frac{\vartheta(R_2)}{2q_2(R_2-1)r_1/\lambda}=\frac{2R_2}{(R_2^2-1)(R_2-1)}\int_1^{R_2}\frac{\left(\int_1^R URdR\right)^2}{R(1+a_\mathrm{T}/a)}dR-$$

$$-\frac{q_1}{q_2}\frac{1}{(R_2-1)}\frac{1}{R_2^2-1}\int_1^R\frac{\int_1^R URdR}{R(1+a_\mathrm{T}/a)}\left(1-\frac{2\int_1^R URdR}{R_2^2-1}\right)dR+$$

$$+2\frac{r_1}{q_2}\frac{\int_1^{R_2}q_V RdR}{(R_2-1)(R_2^2-1)^2}\int_1^{R_2}\frac{\left(\int_1^R URdR\right)^2dR}{R(1+a_\mathrm{T}/a)}dR-$$

$$-\frac{r_1}{(R_2-1)(R_2^2-1)}\frac{1}{q_2}\int_1^{R_2}\frac{\int_1^R URdR\int_1^R q_V RdR}{R(1+a_\mathrm{T}/a)}dR. \qquad (7.112)$$

Интеграл Лайона для кольцевого канала получается, если в уравнении (7.111) положить $q_2\equiv 0$ или в уравнении (7.112) $q_1\equiv 0$; тогда при $q_V=0$ (тепло подводится только через одну из поверхностей)

$$\mathrm{Nu}_1=\frac{2(R_2-1)}{\int_1^{R_2}\left(\frac{2\int_1^R URdR}{R_2^2-1}-1\right)^2\frac{dR}{R(1+a_\mathrm{T}/a)}}; \qquad (7.113)$$

$$\mathrm{Nu}_2=\frac{(R_2^2-1)^2(R_2-1)}{2R_2}\left\{\int_1^{R_2}\frac{\left(\int_1^R URdR\right)^2dR}{R(1+a_\mathrm{T}/a)}\right\}^{-1}. \qquad (7.114)$$

В качестве примера рассмотрим стабилизированную теплоотдачу в турбулентном потоке при больших числах Рейнольдса и $q_V = \text{const}$. В этом случае $U \to 1$ и уравнения (7.111) и (7.112) принимают следующий вид:

$$\frac{1}{\mathrm{Nu}_1} = \frac{1}{2(R_2-1)(R_2^2-1)^2}\left(\frac{R_2^4-1}{4} - 2R_2^2\frac{R_2^2-1}{2} + R_2^4 \ln R_2\right) - \frac{q_2}{q_1}\frac{R_2}{2(R_2^2-1)^2(R_2-1)}\left(\frac{R_2^4-1}{4} - \frac{R_2^4-1}{2} + R_2^2 \ln R_2\right); \quad (7.115)$$

$$\frac{1}{\mathrm{Nu}_2} = \frac{R_2}{2(R_2^2-1)^2(R_2-1)}\left[\frac{R_2^4-1}{4} - (R_2^2-1) + \ln R_2\right] - \frac{q_1}{q_2}\frac{1}{R_2-1}\frac{1}{R_2^2-1}\frac{1}{2}\left(-\frac{R_2^4-1}{4} + R_2^2 \ln R_2\right), \quad (7.116)$$

т. е. в этом случае внутренние источники тепла постоянной мощности не оказывают влияния на теплоотдачу.

Рассмотрим стабилизированную теплоотдачу в кольцевом канале при постоянной температуре внутренней стенки ($q_V = 0$), внешняя стенка адиабатическая ($q_2 = 0$). Если пренебречь изменением продольной теплопроводности, то дифференциальное уравнение конвективного теплообмена и граничные условия могут быть представлены в следующем виде:

$$v\frac{\partial t}{\partial x} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} r(a + a_\text{т})\frac{\partial t}{\partial r}; \quad (7.117)$$

$$\frac{\partial t(r_2)}{\partial r} = 0; \quad t(r_1) = t_1. \quad (7.118)$$

Соотношение для среднекалориметрической температуры $\bar{t}$:

$$2\pi r_1 \lambda \left|\frac{\partial t(r_1)}{dr}\right| = v_0 c_p \rho \frac{d\bar{t}}{dx}\pi(r_2^2 - r_1^2). \quad (7.119)$$

При наличии тепловой стабилизации

$$t = \bar{t}(x) + \vartheta(r). \quad (7.120)$$

Решение (7.117)—(7.120) получается в виде следующего уравнения:

$$\frac{1}{\mathrm{Nu}} = \frac{\vartheta(1)}{2(R_2^2-1)\dfrac{\partial t(R=1)}{\partial R}} = \frac{1}{(R_2^2-1)(R_2-1)}\int_1^{R_2}\frac{\left(\int_1^R URdR\right)^2}{(1 + a_\text{т}/a)R}dR. \quad (7.121)$$

При больших числах Рейнольдса ($U \to 1$)

$$\frac{1}{\mathrm{Nu}} = \frac{1}{4(R_2^2-1)(R_2-1)}\left[\frac{R_2^4-1}{4} - (R_2^2-1) + \ln R_2\right]; \quad (7.122)$$

найдем отношение $(\mathrm{Nu})_{q=\text{const}}/(\mathrm{Nu})_{t=\text{const}}$, пользуясь уравнениями (7.122) и (7.115), где $q_2 = 0$, т. е.

$$\frac{(\mathrm{Nu})_{q=\text{const}}}{(\mathrm{Nu})_{t=\text{const}}} = \frac{R_2^2-1}{2}\frac{(R_2^4-1)(1/4) - (R_2^2-1) + \ln R_2}{(R_2^4-1)/4 - 2R_2^2(R_2^2-1)/2 + R_2^4 \ln R_2}.$$

Термогидродинамическая аналогия. Рейнольдс высказал предположение о том, что механизмы турбулентного переноса тепла и переноса количества движения поперек потока жидкости в трубе аналогичны. Эта гипотеза позволяет установить зависимость между теплоотдачей и гидравлическим сопротивлением при турбулентном течении жидкости в трубах.

Существует несколько вариантов использования этой аналогии. Так, уравнение $a_{rт} = \nu_{rт}$ или $Pr_т = 1$ по существу является наиболее общим следствием гипотезы Рейнольдса. Приведем одну из простейших модификаций термогидродинамической аналогии. Результаты измерений средних во времени полей температуры t и скорости u_x в стабилизированных турбулентных потоках жидкостей с $Pr \approx 1$ приводят к заключению, что функции $\vartheta(r) \equiv t - t_F$ и $u_x(r)$ «похожи» одна на другую. Действительно, обе функции сравнительно слабо изменяются в ядре течения и резко изменяются около стенок канала (рис. 7.6). Поэтому естественно предположить, что эти функции аналогичны друг другу, т. е. связаны преобразованием аналогии

$$\vartheta(r) = A_{\vartheta,u}\, u_x(r), \tag{7.123}$$

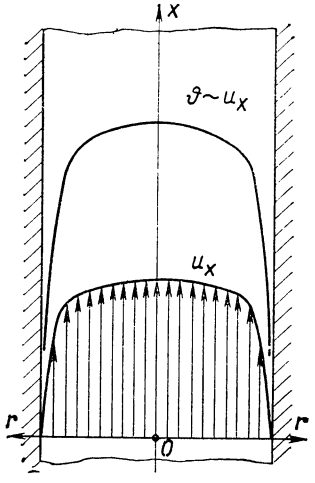


Рис. 7.6. Распределение средних во времени температуры и скорости поперек турбулентного потока жидкости в канале

где $A_{\vartheta.u}$ — константа аналогии. Эта размерная величина не зависит от радиуса r.

Воспользуемся соотношением (7.123) для определения критерия Нуссельта на стенке канала, площадь поперечного сечения которого f_0. Пусть

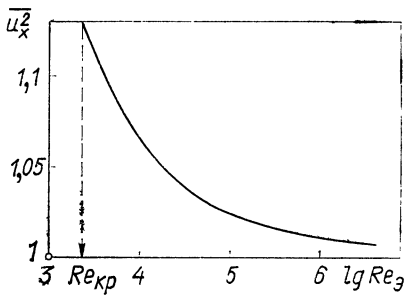


Рис. 7.7. Зависимость среднего значения квадрата безразмерной скорости от числа Рейнольдса при турбулентном стабилизированном течении в эквивалентной трубе

$$\mathrm{Nu} \equiv q_F d_э / (\lambda_ж^f \bar{\vartheta}), \tag{7.124}$$

где

$$^f\bar{\vartheta} = \frac{1}{u_0 f_0} \int_0^{f_0} u_x \vartheta\, df. \tag{7.125}$$

Подставив равенство (7.123) в уравнение (7.125), получим

$$^f\bar{\vartheta} = \frac{A_{\vartheta;\,u}}{u_0 f_0} \int_0^{f_0} u_x^2\, df = A_{\vartheta;\,u} u_0 \frac{\int_0^{f_0} (u_x/u_0)^2\, df}{f_0} = A_{\vartheta;\,u} u_0^f \overline{U}_x^2, \tag{7.126}$$

где $^f\overline{U}_x^2$ — среднее по сечению трубы значение квадрата безразмерной скорости $U_x \equiv u_x/u_0$. Для определения тепловой нагрузки q_F на стенке канала воспользуемся законом Био—Фурье:

$$q_F = -\lambda_ж \frac{\partial \vartheta}{\partial n}\bigg|_{n=-0}.$$

Подставив выражение (7.126) в последнее уравнение, получим

$$q_F = \lambda_{ж} A_{Ф;\, u} \frac{\partial u_x}{\partial n}\Big|_{n=-0}. \qquad (7.127)$$

Для определения градиента скорости на стенке канала воспользуемся законом Ньютона для вязкого трения: $\tau_F = \mu \frac{\partial u_x}{\partial n}\Big|_{n=-0}$. Из этого соотношения находим $(\partial u_x/\partial n)|_{n=-0} = \tau_F/\mu$. Выражение для градиента скорости подставим в уравнение (7.127). Тогда получим

$$q_F = \lambda_{ж} A_{Ф;\, u} \tau_F/\mu. \qquad (7.128)$$

Касательное напряжение на стенке канала

$$\tau_F = \Delta p f_0 (\Pi l) = (1/8)\xi(\mathrm{Re}_э) u_0^2 \rho,$$

где $\xi(\mathrm{Re}_э)$ — коэффициент сопротивления трения в эквивалентной круглой трубе. Подставив последнее соотношение для τ_F в уравнение (7.128), получим

$$q_F = \frac{A_{Ф;\, u}}{8} \frac{\lambda_{ж}}{\nu} \xi(\mathrm{Re}_э) u_0^2. \qquad (7.129)$$

Используя уравнения (7.129) и (7.126), нетрудно вычислить критерий Нуссельта:

$$\mathrm{Nu}_{\text{стаб}} = (1/8)\xi(\mathrm{Re}_э)\mathrm{Re}_э [\overline{U_x^2}]^{-1}. \qquad (7.130)$$

Зависимость $\overline{U_x^2} \equiv 2\int_0^1 u_x^2 R dR = f(\mathrm{Re}_э)$ представлена на рис. 7.7.

Формула (7.129), являющаяся одним из результатов использования термогидродинамической аналогии, дает приближенные значения критерия Нуссельта для жидкостей, число Прандтля которых мало отличается от единицы.

§ 7.3. РАСЧЕТ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ И ТЕПЛООТДАЧИ В КАНАЛАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКВИВАЛЕНТНОГО ДИАМЕТРА

Метод эквивалентной трубы. Идея метода эквивалентной трубы заключается в замене расчета канала расчетом эквивалентной трубы, которая имеет такое же гидравлическое сопротивление, такую же длину l, и в ней протекает такая же жидкость и с той же скоростью, что и в канале. Метод эквивалентной трубы можно использовать при достаточно больших числах Рейнольдса, когда распределение скорости в турбулентном ядре течения можно приближенно рассматривать в качестве равномерного и когда толщина гидродинамического пограничного слоя $\delta_г$, на который приходится основная доля изменения скорости от нуля на стенке до скорости в турбулентном ядре, пренебрежимо мала по сравнению как с радиусом кривизны периметра сечения ρ в любой его точке, так и с длиной нормали Δn также в любой точке периметра. Под длиной нормали здесь подразумевается расстояние от точки периметра, в которой восстановлена нормаль, до точки пересечения этой нормали с периметром. (Сечение представляет собой замкнутую односвязную область.) Следовательно, метод эквивалентной трубы можно использовать при выполнении сильных неравенств

$$\delta_г \ll \rho;\ \delta_г \ll \Delta n, \qquad (7.131)$$

которые выражают необходимые условия применимости описываемого метода. (Достаточность этих условий остается недоказанной.)

Исходя из этих предпосылок найдем диаметр эквивалентной трубы, полагая, что в канале и трубе имеется стационарный и стабилизированный в среднем турбулентный поток.

Вычислим гидравлическое сопротивление канала, который имеет живое сечение $\mathcal{F}$, смоченный периметр П и поток, в котором удовлетворяет перечисленным требованиям и условиям (7.131):

$$\Delta p = \tau_0 \Pi l / \mathcal{F}. \tag{7.132}$$

Толщину гидродинамического слоя $\delta_г$ определим так, чтобы значение τ_0 (среднее по периметру касательное напряжение на стенке канала) можно было вычислить по простой формуле

$$\tau_0 = \mu \frac{\partial \overline{u_x}\,(n=+0)}{\partial n} = \frac{\mu u_0}{\delta_г}. \tag{7.133}$$

Здесь принято

$$\frac{\partial \overline{u_x}\,(n=+0)}{\partial n} = \frac{u_0}{\delta_г}. \tag{7.134}$$

С учетом (7.134) гидравлическое сопротивление канала (7.132) принимает следующий вид:

$$\Delta p = \frac{\mu u_0 \Pi l}{\delta_г \mathcal{F}}. \tag{7.135}$$

Так как наибольшее изменение скорости происходит в тонком пограничном слое, то для поля скорости в канале справедливо следующее приближенное соотношение:

$$\overline{u}_x \approx f_1(n, u_0, \nu, \delta_г). \tag{7.136}$$

Подставив (7.136) в (7.134), найдем

$$\delta_г \approx f_2(u_0, \nu).$$

После преобразования последнего соотношения к безразмерному виду получим $u_0\delta_г/\nu = \text{const}$, или

$$\delta_г \sim \nu/u_0. \tag{7.137}$$

Определив теперь диаметр эквивалентной трубы так, чтобы выполнялись условия

$$u_0 = u_{0э};\ l = l_э;\ \mu = \mu_э;\quad \rho = \rho_э;\ \Delta p = \Delta p_э, \tag{7.138}$$

получим

$$\Delta p_э = \frac{\mu_э u_{0э} \Pi_э l_э}{\mathcal{F}_э \delta_{г.э}} = \frac{4\mu_э u_{0э} \pi d_э l_э}{\pi d_э^2 \delta_{г.э}}. \tag{7.139}$$

Сравнивая (7.135) с (7.139) и учитывая условие (7.138), находим

$$\mu u_0 \Pi l/(\mathcal{F}\delta_г) = 4\mu u_0 l/(d_э \delta_{гэ}).$$

Следовательно, диаметр эквивалентной трубы равен

$$d_э = (4\mathcal{F}/\Pi)(\delta_г/\delta_{гэ}). \tag{7.140}$$

Учитывая, что $\nu/u_0 = \nu_э/u_{0э}$, из (7.137) получим $\delta_г \approx \delta_{г.э}$ и вместо (7.140) найдем обычно применяемое выражение для эквивалентного диаметра:

$$d_э \approx 4\mathcal{F}/\Pi. \tag{7.141}$$

Нетрудно вычислить эквивалентный диаметр для каналов с различной формой поперечного сечения. Так, для каналов с кольцевым сечением $d_э = d_2 - d_1$.

Для каналов, образованных в промежутках между стержнями, расположенными по вершинам равностороннего треугольника при диаметре стержня d и шаге их расположения x,

$$d_э = d\left[\frac{2\sqrt{3}}{\pi}\left(\frac{x}{d}\right)^2 - 1\right].$$

Для канала, поперечное сечение которого — квадрат со стороной a, $d_э = a$.

Оценка границ области применимости метода эквивалентной трубы. Приближенная оценка границ области применимости метода эквивалентной трубы заключается в проверке неравенств (7.131) для всех точек сечения периметра каждого конкретного канала.

Для того чтобы эту проверку было удобно выполнить, вычислим толщину гидродинамического слоя $\delta_г$. Для этого сопоставим уравнение (7.139) с уравнением Дарси:

$$\Delta p = \frac{4\mu u_0 l}{d_э \delta_г} = \lambda (\mathrm{Re}_э) \frac{l}{d_э} \frac{\rho u_0^2}{2}.$$

Из последнего соотношения находим следующее выражение для толщины гидродинамического слоя:

$$\delta_г = 8d_э/[\mathrm{Re}_э \lambda (\mathrm{Re}_э)]. \qquad (7.142)$$

Необходимо найти такой диапазон изменения числа Рейнольдса $\mathrm{Re}_э$, в котором неравенства (7.131) выполняются для всех или для большинства точек смоченного периметра П.

В качестве простейшего примера рассмотрим условия применимости этого метода для расчета гидравлического сопротивления кольцевого сечения. Применив для коэффициента сопротивления закон Блазиуса, получим

$$\delta_г = \frac{8d_э}{\mathrm{Re}_э (0{,}316/\mathrm{Re}_э^{0{,}25})} = \frac{8(d_2 - d_1)}{0{,}316\mathrm{Re}_э^{0{,}75}} \ll \frac{d_1}{2} \left(\text{или} \ll \frac{d_2 - d_1}{2} \right).$$

Следовательно, имеем два неравенства:

$$50\mathrm{Re}_э^{-0{,}75} (d_2/d_1 - 1) \ll 1 \text{ и } 50\mathrm{Re}_э^{-0{,}75} \ll 1.$$

Отсюда получаем

$$\mathrm{Re}_э^{0{,}75} \gg 50 (d_2/d_1 - 1) \text{ и } \mathrm{Re}^{0{,}75} \gg 50. \qquad (7.143)$$

Пусть некоторая величина $\varkappa$ значительно превышает единицу: $\varkappa \gg 1$. Тогда вместо (7.143) имеем:

$$\mathrm{Re}_э^{0{,}75} \geqslant 50\varkappa; \quad \mathrm{Re}_э^{0{,}75} \geqslant 50 (d_2/d_1 - 1)\varkappa$$

или

$$\mathrm{Re}_э \geqslant (\varkappa 50)^{4/3}; \ \mathrm{Re}_э \geqslant [\varkappa 50 (d_2/d_1 - 1)]^{4/3}.$$

Приняв значение $\varkappa = 30$, получим

$$\mathrm{Re}_э \geqslant (30 \cdot 50)^{4/3} \approx 17\,000; \qquad (7.144)$$

$$\mathrm{Re}_э \geqslant [30 \cdot 50 (d_2/d_1 - 1)]^{4/3} \approx 17\,000 (d_2/d_1 - 1)^{4/3}. \qquad (7.145)$$

Из соотношений (7.144) и (7.145) следует, что пользоваться описанным методом можно только при сравнительно высоких числах Рейнольдса. Если указанные соотношения не выполняются, т. е. число Рейнольдса в кольцевом канале меньше $\mathrm{Re}_э$, к которым приводят неравенства (7.144) и (7.145), то метод эквивалентной трубы дает ошибки. В этом случае хорошие результаты получаются при использовании метода, предложенного В. С. Осмачкиным*.

Первоначально рассчитывают гидравлическое сопротивление в этом канале при ламинарном режиме и для него определяют диаметр эквивалентной круглой трубы, а затем этот диаметр используют для расчета сопротивления канала при турбулентном режиме для не слишком больших (по сравнению с $\mathrm{Re}_{экр}$) чисел Рейнольдса.

Расчет теплоотдачи при течении жидкостей в каналах с некруглым поперечным сечением. Рассмотрим необходимые условия применения $d_э$ для расчета теплоотдачи в каналах с некруглым поперечным сечением.

---

* Частное сообщение.

Сначала определим коэффициент теплоотдачи α и температуру стенки t_F в канале, который имеет сечение f, периметр П и длину l (рис. 7.8). Рассмотрим наиболее простой случай, когда на поверхности F канала поддерживается постоянная плотность теплового потока $q_F = \text{const}$. По каналу течет стационарный стабилизированный поток однородной жидкости, имеющей число Прандтля не меньше единицы ($\text{Pr} \geqslant 1$). При этом наряду с гидродинамической стабилизацией имеется также и тепловая. Пусть распределение скорости $u_x(y, z)$ таково, что во всех точках периметра П выполняются условия (7.131) малости толщины гидродинамического слоя δ. Так как жидкость имеет $\text{Pr} \geqslant 1$, то толщина k теплового слоя не превосходит толщину гидродинамического δ. Поэтому во всех точках периметра выполняются условия малости толщины теплового пограничного слоя:

$$\left.\begin{aligned} k &\ll \Delta n; \\ k &\ll R. \end{aligned}\right\} \tag{7.146}$$

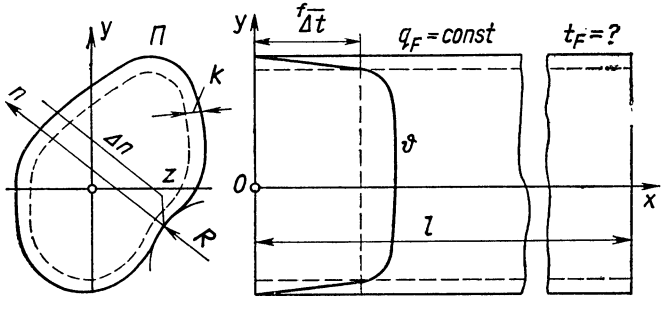


Рис. 7.8. К расчету теплоотдачи в канале с некруглым поперечным сечением

Таким образом, толщину k можно рассматривать в качестве приблизительно постоянной величины на всей поверхности нагрева канала. Если величину k определить, пользуясь соотношением

$$\left.\frac{\partial \vartheta}{\partial n}\right|_{n=+0} = \frac{\overline{\Delta t}^f}{k}, \tag{7.147}$$

то для коэффициента теплоотдачи α и температуры стенки t_F будут справедливы следующие выражения:

$$\alpha = \lambda_{ж}/k; \quad t_F = \overline{t}^f_{ж} + q_F k/\lambda_{ж}, \tag{7.148}$$

где $\overline{t}^f_{ж} = (1/u_0 f)\int_0^f u_x(y, z)\,df$ — средняя калориметрическая температура жидкости в любом сечении потока; $\overline{\Delta t}^f = t_F - \overline{t}^f_{ж}$ — местный температурный напор также в любом сечении потока.

Таким образом, решение поставленной задачи сводится к определению толщины теплового слоя k и средней температуры $\overline{t}^f_{ж}$. Последнюю величину нетрудно определить из баланса тепла для участка канала длиной x:

$$\overline{t}^f_{ж} = t_{ж1} + \frac{\Pi q_F x}{u_0 c_{рж} f}. \tag{7.149}$$

Подставив уравнение (7.149) в уравнение (7.148), получим

$$t_F = t_{ж1} + \Pi q_F x/(u_0 c_{рж} f) + q_F k/\lambda_{ж}. \tag{7.150}$$

Из уравнения (7.147) получаем

$$k = {}^{f}\overline{\Delta t} \Big/ \left.\frac{\partial \vartheta}{\partial n}\right|_{n=+0}, \tag{7.151}$$

а из уравнения Фурье — Остроградского и условий однозначности для рассматриваемой задачи находим следующую систему определяющих параметров для стабилизированного поля избыточной температуры:

$$t - t_{ж1} = \varphi_1 (y, z, u_x, a_{рж}, l_1, l_2, \ldots, l_m) + \Pi q_F x/(u_0 c_{рж} f). \tag{7.152}$$

Из уравнений (7.149) и (7.152) следует:

$$t - {}^{f}\bar{t}_{ж} = \varphi_1 (y, z, u_x, a_{рж}, l_1, l_2, \ldots, l_m). \tag{7.153}$$

Но $u_x = \varphi_2 (n, \delta, \nu, u_0)$, поэтому для условий $k \ll \Delta n$ и $k \ll R$ имеем $t - {}^{f}\bar{t}_{ж} = \varphi_3 (n, \delta, \nu, u_0, k, a_{рж})$. Местный температурный напор

$${}^{f}\Delta\bar{t} = t_F - {}^{f}\bar{t}_{ж} = \varphi_4 (\delta, \nu, u_0, k, a_{рж}). \tag{7.154}$$

Градиент температуры в потоке жидкости на стенке канала

$$\left.\frac{\partial t}{\partial n}\right|_{n=-0} = \varphi_5 (\delta, \nu, u_0, k, a_{рж}). \tag{7.155}$$

Подставив уравнения (7.154) и (7.155) в уравнение (7.151), получим

$$k = \varphi_6 (\delta, \nu, u_0, k, a_{рж}). \tag{7.156}$$

Приведем это уравнение к безразмерному виду. Тогда

$$k = \frac{a_{рж}}{u_0} \varphi_7 \left(\frac{\nu}{a_{рж}}, \frac{\delta u_0}{\nu} \right). \tag{7.157}$$

Выше было показано, что для рассматриваемых условий $\delta u_0/\nu \approx$ const. Кроме того, значение числа Прандтля здесь задано ($\mathrm{Pr} \geqslant 1$).

Пусть эквивалентная круглая труба имеет диаметр $d_э$ и длину $l_э = l$. На ее поверхности поддерживается постоянная плотность теплового потока $q_{Fэ} = q_F$, а в трубе протекает такая же жидкость, как и в канале ($\mathrm{Pr}_э = \mathrm{Pr} \geqslant 1$; $a_{рж.э} = a_{рж}$; $\nu_э = \nu$; $c_{рж.э} = c_{рж}$); скорости течения в обоих случаях одинаковы ($u_{0э} = u_0$).

Пусть толщина гидродинамического слоя мала по сравнению с радиусом эквивалентной трубы: $\delta_э \ll d_э/2$, так как $\mathrm{Pr} \geqslant 1$, то $k \ll d_э/2$. Следовательно, в эквивалентной трубе выполняются неравенства (7.146) и соотношение (7.157). Так как все члены в правой части уравнения (7.157) для канала и эквивалентной трубы имеют одинаковое значение, то

$$k \approx k_э. \tag{7.158}$$

Определим диаметр эквивалентной трубы так, чтобы температуры стенки канала и трубы имели одинаковое значение: $t_F = t_{Fэ}$. Для трубы

$$t_{Fэ} = t_{ж1} + 4q_{Fэ}x/(u_{0э} c_{рж.э}\, d_э) + q_{Fэ} k_э/\lambda_{ж.э}. \tag{7.159}$$

Сравнивая последнее соотношение с уравнением (7.150), находим $d_э = 4f/\Pi$. Из соотношений (7.158) и (7.148) следует, что неравенства (7.146) и соотношение $\mathrm{Pr} \geqslant 1$ являются необходимыми условиями для применения $d_э$ при расчете теплоотдачи в каналах.

Аналогичные результаты получают и для другого характерного процесса теплоотдачи, когда на поверхности F канала поддерживается постоянная температура $t_F =$ = const. В этом случае величину $d_э$ следует определять из условия одинаковости средних тепловых потоков: ${}^{l}\bar{q}_F = q_{Fэ}$.

При расчете теплоотдачи в каждом конкретном канале необходимо проверить, выполняются ли неравенства (7.146) на всем или почти на всем смоченном периметре.

Для этого определяют толщину теплового слоя по формуле

$$k = d_э/\mathrm{Nu}_э, \text{ или } k/d_э = 1/\mathrm{Nu}_э. \qquad (7.160)$$

Так как $k \ll d_э/2$, то $d_э/\mathrm{Nu} \ll d_э/2$. Следовательно, условие применимости эквивалентного диаметра для расчета теплоотдачи имеет следующий вид:

$$\mathrm{Nu}_{стаб} \gg 2. \qquad (7.161)$$

При ламинарном стабилизированном течении жидкости в трубе $\mathrm{Nu}_{стаб} = 4{,}37$ (при $q_F = \mathrm{const}$) или $\mathrm{Nu}_{стаб} = 3{,}67$ (при $t_F = \mathrm{const}$). Следовательно, в этих случаях использовать $d_э$ для расчета теплоотдачи в каналах не представляется возможным.

При турбулентном стабилизированном течении неметаллических жидкостей $\mathrm{Nu}_{стаб} = 0{,}021\ \mathrm{Re}^{0,8}\ \mathrm{Pr}^{0,43} \gg 2$. Для $\mathrm{Pr} = 1$ $0{,}021\mathrm{Re}^{0,08} \gg 2$ или $0{,}021\mathrm{Re}^{0,8} \gg 40$. Таким образом, $\mathrm{Re} \geqslant 12500$.

При турбулентном стабилизированном течении расплавленных металлов ($\mathrm{Pr} \sim 0{,}01$ и $k > \delta$) $\mathrm{Nu}_{стаб} \approx 4{,}5 + 0{,}014\ (\mathrm{RePr})^{0,8}$. Для $\mathrm{Pr} = 10^{-2}\mathrm{Nu} = 4{,}5 + 0{,}014\ (\mathrm{Re}/100)^{0,8} \gg 40$. Следовательно, $\mathrm{Re} \geqslant 1{,}82 \cdot 10^6$. Поэтому использовать d для расчета теплоотдачи при течении расплавленных металлов в каналах в обычных условиях, когда $\mathrm{Re} \sim 10^4 \div 10^5$, нельзя.

Необходимо заметить, что расчет гидравлического сопротивления при течении расплавленных металлов в каналах следует проводить так же, как и при течении неметаллических жидкостей.

Изложенные соображения о границах применения эквивалентного диаметра можно рассматривать в качестве приближенных условий своеобразной автомодельности полей температуры и скорости в стабилизированном потоке жидкости по отношению к форме и размерам поперечного сечения этого потока.

§ 7.4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕПЛООТДАЧИ В ТРУБАХ И КАНАЛАХ ПРИ ТУРБУЛЕНТНОМ ТЕЧЕНИИ ЖИДКОСТЕЙ

Простейшая экспериментальная методика исследования локальной теплоотдачи в трубах. Для определения зависимости между критериями в уравнениях подобия необходимо производить измерения всех величин, которые содержат критерии. В настоящее время известны различные методы измерения теплоотдачи в трубах [21].

На рис. 7.9 показана принципиальная схема простейшей экспериментальной установки для измерения теплоотдачи от стенки трубы к потоку неметаллической жидкости, когда на стенке трубы поддерживается примерно постоянная плотность теплового потока ($q_F = \mathrm{const}$). Насос *12* подает рабочую жидкость через расходомер *9* во входную камеру *2*. Здесь жидкость, пройдя успокоительную решетку, попадает в рабочий участок, выполненный в виде трубы *4*, по стенкам которой проходит электрический ток. Выделяющееся здесь тепло нагревает жидкость. Из рабочего участка поток направляется в смеситель *5*, где жидкость перемешивается и ее температура выравнивается. Затем жидкость проходит через камеру *7* и попадает в холодильник *11*; здесь она охлаждается до первоначальной температуры. Регулирование скорости жидкости в трубе *4* производится перепускным вентилем *10*. На стенке трубы *4* установлены термопары *8*, измеряющие температуру $t_F(x)$. В камерах *3* и *7* имеются две (или более) термопары *1* и *6*, которые измеряют продольный перепад температуры $\delta = t_{ж2} - t_{ж1}$ в потоке. Кроме того, в камере *3* помещена еще одна термопара, измеряющая температуру жидкости $t_{ж1}$ перед трубой *4*.

Для проверки правильности работы установки расход тепла, вычисленный по показаниям электроприборов, включенных в цепь рабочего участка, сопоставляют с расходом тепла, вычисленным по нагреву жидкости в рабочем участке.

Описанную схему измерения теплоотдачи в трубе можно использовать и для изучения теплоотдачи расплавленных металлов [31]. Однако в этом случае часть электрического тока будет проходить через поток металла, что вызовет появление источников тепла в рабочей жидкости. Это обстоятельство необходимо учитывать при обработке результатов измерений. На рис. 7.10 показана принципиальная схема рабочего участка установки для измерения теплоотдачи в трубе, на стенке которой поддерживается примерно постоянная температура (t_F = const). Рабочий участок трубы *1* окружен рубашкой *3*, в которую через патрубок *2* подается пар. Паровое пространство разделено перегородками на отдельные камеры *4*. Пар конденсируется на трубе *1*, а конденсат стекает в камеры *4*. Взвешиванием определяется количество конденса-

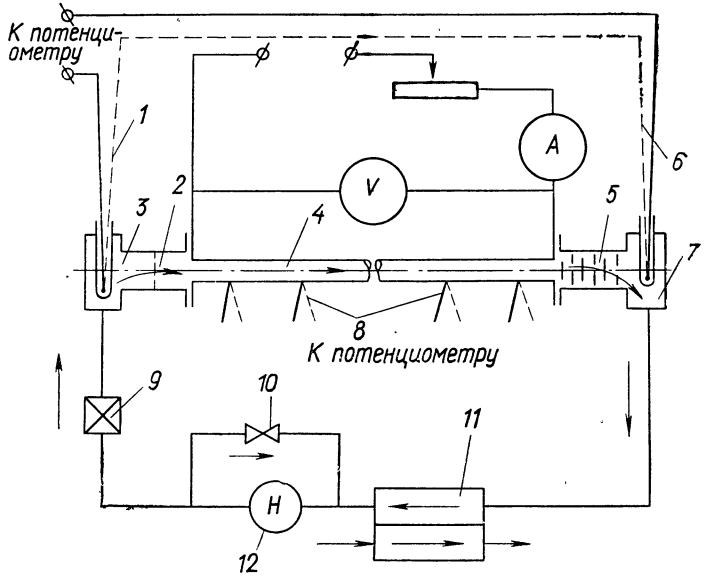


Рис. 7.9. Принципиальная схема простейшей экспериментальной установки для измерения теплоотдачи в трубе при q_F=const

та, образующегося в единицу времени в каждой из камер *4*. Зная расход конденсата, нетрудно определить и расход тепла через каждый из отрезков, на которые разделена поверхность трубы *1*.

Теплоотдача в трубах и каналах при развитом турбулентном течении неметаллических жидкостей. Для расчета среднего по длине коэффициента конвективной теплоотдачи в трубе или в канале можно пользоваться уравнением М. А. Михеева [23]:

$$\overline{{}^{L}\mathrm{Nu}}_f = 0{,}021\,\mathrm{Re}_f^{0{,}8}\,\mathrm{Pr}_f^{0{,}43}\,(\mathrm{Pr}_f/\mathrm{Pr}_w)^{0{,}25}. \qquad (7.162)$$

Это уравнение обобщает результаты измерений теплоотдачи, выполненных различными авторами при развитом турбулентном течении жидкостей, когда кипение отсутствует: $t_F < t_H$ и $\mathrm{Re}_f \geqslant 10^4$. Уравнение (7.162) справедливо для теплоотдачи неметаллических жидкостей, число Прандтля которых заключено в интервале $0{,}6 \leqslant \mathrm{Pr}_f \leqslant 700$. Кроме того, число Прандтля этих жидкостей уменьшается с увеличением температуры, т. е. $(\partial \mathrm{Pr}/\partial t)_p \leqslant 0$. Поэтому использовать уравнение (7.162) для расчета теплоотдачи в области термодинамического кризиса не представляется возможным. Погрешность расчета теплоотдачи по уравнению (7.162) составляет примерно $\pm 5\%$, если плотность теплового потока на поверхности нагрева не превышает $q_F \leqslant 0{,}5 \cdot 10^6$ *вт/м*^{2} для капельных жидкостей и $q_F \leqslant 0{,}1 \cdot 10^6$ *вт/м*^{2} для газов. В результате дополнительных исследований было установлено, что формулой (7.162) можно пользоваться для расчета теплоотдачи к потоку воды и при более высоких значе-

ниях плотности теплового потока ($q_F \leqslant 4 \cdot 10^6$ *вт/м*^{2}); при этом погрешность возрастает до $\pm 10\%$. Индексы f и w в уравнении (7.162) указывают, что теплофизические параметры жидкости выбраны соответственно при средней температуре потока $^l\bar{t} = (1/2)(t_{ж1} + t_{ж2})$ или при средней температуре стенки $^l\bar{t}_F = (1/l)\int_0^l t_F dx$.

Зависимость теплофизических параметров жидкости от температуры учитывается множителем $(\mathrm{Pr}_f/\mathrm{Pr}_w)^{0,25}$, найденным опытным путем. Если теплофизические параметры жидкости в заданном интервале температур линейно зависят от температуры, о анализ условий подобия для процесса теплоотдачи в этом случае приводит к появлению новых критериев [17]:

$$\frac{\lambda_{жf}}{\lambda_{жw}}; \frac{\mu_f}{\mu_w}; \frac{c_{pжf}}{c_{pжw}}; \frac{\rho_{жf}}{\rho_{жw}}. \qquad (7.163)$$

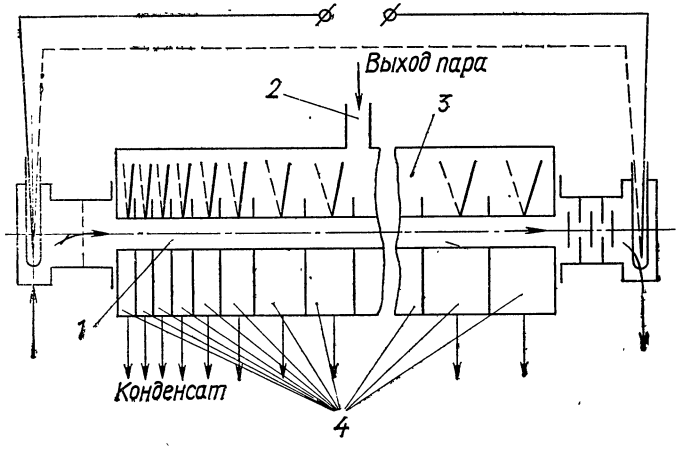


Рис. 7.10. Принципиальная схема рабочего участка установки для измерения теплоотдачи в трубе при $t_F = \mathrm{const}$

Множитель $(\mathrm{Pr}_f/\mathrm{Pr}_w)^{0,25}$ указывает на то, что эти критерии могут входить в расчетное уравнение в следующем сочетании: $\frac{(\mu_f/\mu_w)\,(c_{pжf}/c_{pжw})}{(\rho_{жf}/\rho_{жw})\,(\lambda_{жf}/\lambda_{жw})}$. Уравнение (7.162) справедливо примерно в следующем интервале изменения критериев (7.163): $1 \leqslant \lambda_{жf}/\lambda_{жw}$; μ_f/μ_w; $c_{pжf}/c_{pжw}$; $\rho_{жf}/\rho_{жw} \leqslant 1{,}5$.

Формула (7.162) пригодна для расчета теплоотдачи как в трубах, так и в каналах с фасонным поперечным сечением. В последнем случае в качестве характерного размера вводят эквивалентный диаметр $d_э = 4f/П$, где П — смоченный периметр . Возможность применения $d_э$ ограничивается условием $k \ll \Delta n$; R, которое должно выполняться во всех или почти во всех точках периметра П. При этом расчетное значение коэффициента теплоотдачи не превышает его истинного значения.

Необходимо отметить также, что уравнение (7.162) обобщает результаты измерения теплоотдачи в трубах и каналах с гладкими стенками. Поэтому использование его для расчета теплоотдачи при наличии шероховатостей на стенках приводит к некоторому занижению $^l\bar{\alpha}$ по сравнению с его истинным значением. Уравнение (7.162) позволяет определить стабилизированное среднее значение коэффициента теплоотдачи $^l\bar{\alpha} = {}^l\bar{q}_F/(^l\bar{t}_F - {}^l\bar{t}_ж)$, где $^l\bar{q}_F = (1/l)\int_0^l q_F dx$; $^l\bar{t}_F = (1/l)^l \int_0^l t_F\,dx$; $^l\bar{t}_ж = (1/2)(t_{ж1} + t_{ж2})$. Поэтому формула справедлива для длинных труб и каналов, имеющих $l/d_э \geqslant 50$.

Для расчета средней теплоотдачи в коротких трубах с $l/d_э < 50$ результаты вычислений по формуле (7.162) необходимо помножить на поправочный коэффициент

$\varepsilon_l = \varepsilon_l$ ($l/d_э$, $\mathrm{Re}_э$), который учитывает влияние длины короткой трубы на теплоотдачу (рис. 7.11) [32].

Теплоотдача в коротких трубах зависит от условий входа жидкости в трубу или канал. Однако это влияние обычно не распространяется далее $(15 \div 20) d_э$*. Поэтому

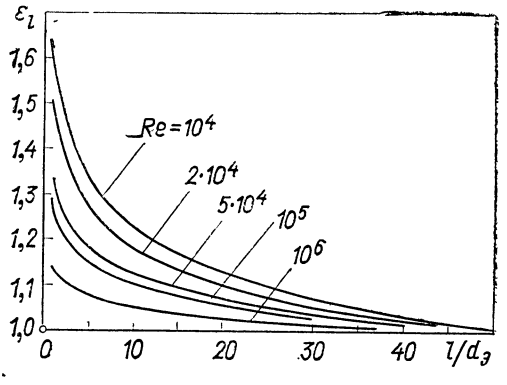


Рис. 7.11. Поправочный коэффициент, учитывающий влияние длины короткой трубы на теплоотдачу

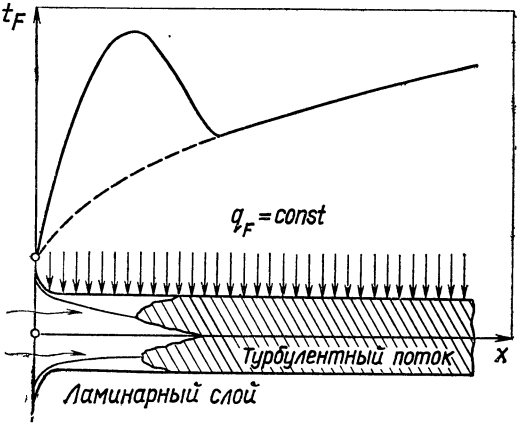


Рис. 7.12. Распределение температуры стенки на начальном участке трубы с плавным входом

для коротких труб и каналов приведенное значение поправочного коэффициента ε_l справедливо при различных условиях входа, если $15 \leqslant l/d_э \leqslant 50$. Для более коротких труб и каналов, имеющих $l/d_э \leqslant 15$, указанное значение ε_l справедливо только в том случае, если входная кромка канала острая. Необходимо заметить, что плавный вход в трубу при фиксированной плотности теплового потока на стенке $q_F = \mathrm{const}$ может привести к ее перегреву в результате образования ламинарного пограничного слоя (рис. 7.12).

Для расчета средней теплоотдачи в изогнутых трубах (рис. 7.13) результаты вычислений по формуле (7.162) необходимо умножить на поправочный коэффициент $\varepsilon_\varphi = 1 + 1{,}77 + (d/R)(\varphi/2\pi)$, где R — радиус поворота трубы; $0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi$ — угол поворота; d — внутренний диаметр трубы.

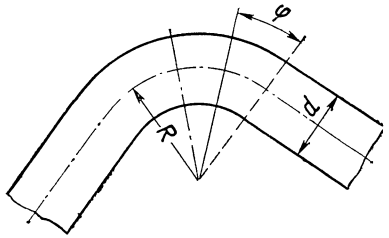


Рис. 7.13. К расчету теплоотдачи в изогнутых трубах

Для расчета средней теплоотдачи к потоку газов в уравнении (7.162) следует принять $(\mathrm{Pr}_f/\mathrm{Pr}_w) = 1$. Для воздуха, имеющего $\mathrm{Pr} \approx 0{,}72$, расчетная формула принимает следующий вид:

$$^{L}\overline{\mathrm{Nu}}_f = 0{,}018\,\mathrm{Re}_f^{0{,}8}. \qquad (7.164)$$

Уравнение (7.162) можно использовать как для определения средней температуры стенки канала $^{l}\bar{t}_F$, если задана плотность теплового потока $q_F = \mathrm{const}$, так и для определения среднего теплового потока $^{l}\bar{q}_F$, если задана средняя температура стенки $^{l}\bar{t}_F$.

Во многих случаях необходимо располагать местными значениями коэффициентов теплоотдачи α, плотности теплового потока q_F и температуры стенки. Прибли-

* Если поток жидкости закручен вокруг ее оси, то «винтовые» возмущения потока распространяются более чем на $20 d_э$.

женный расчет местных характеристик теплоотдачи в трубах можно выполнить, пользуясь также уравнением (7.162).

Определив распределение средних значений ${}^{x}\bar{t}_F$ или ${}^{x}\bar{q}_F$, нетрудно вычислить и распределение локальных значений t_F или q_F. Другой вариант расчета основан на предположении, что формула (7.162) описывает также и местные характеристики теплообмена. В этом случае уравнение следует записать в иной форме: $\mathrm{Nu}_{ж} = 0{,}021\mathrm{Re}_{ж}^{0,8}\ \mathrm{Pr}_{ж}^{0,4}\ (\mathrm{Pr}_{ж}/\mathrm{Pr}_{w})^{0,25}$ или

$$q_F(x)d_э/\{\lambda_{ж}[t_F(x) - t_{ж}(x)]\} = 0{,}021\ (u_{ух}d_э/\nu_{ж})^{0,8}\ \mathrm{Pr}_{ж}^{0,43}(\mathrm{Pr}_{ж}/\mathrm{Pr}_{w})^{0,25}, \quad (7.165)$$

где $q_F(x)$, $t_F(x)$ и $t_{ж}(x)$ —плотность теплового потока, температура стенки* и температура жидкости** в сечении трубы (или канала), находящемся на расстоянии x от входа, а $\lambda_{ж}$, $\nu_{ж}$, $\mathrm{Pr}_{ж}$ и Pr_{w} отнесены к $t_{ж}(x)$ и $t_F(x)$ соответственно.

Следует отметить, что уравнение (7.162) носит приближенный характер и требует экспериментальной проверки. Однако до получения более надежных данных это уравнение можно использовать для второго варианта расчета местных характеристик теплоотдачи в трубах и каналах. Сопоставляя результаты двух вариантов расчета, следует остановиться на наиболее «тяжелом».

Для расчета локальных значений коэффициента теплоотдачи можно использовать также и следующие формулы [33]:

$$\left.\begin{aligned} &\mathrm{Nu}_{ж} = 0{,}0274C_x\mathrm{Re}_{ж}^{0,8}\ \mathrm{Pr}_{ж}^{0,36}\ (\mathrm{Pr}_{ж}/\mathrm{Pr}_{w})^{0,11}; \\ &C_x \equiv 1 + (2{,}76 - 0{,}44\lg\mathrm{Re}_{ж})[(d/x)^{0,6} - (1/15)^{0,6}]. \end{aligned}\right\} \quad (7.166)$$

Эти формулы, полученные в результате исследования местной теплоотдачи при течении воды в круглой трубе, справедливы при $2\cdot10^4 \leqslant \mathrm{Re}_{ж} \leqslant 1{,}3\cdot10^5$; $2 \leqslant \mathrm{Pr}_{ж} \leqslant 12$; $1 \leqslant \mathrm{Pr}_{ж}/\mathrm{Pr}_{w} \leqslant 6{,}5$; $0{,}45 \leqslant x/d \leqslant 80$ и $q_F \leqslant 3{,}3\cdot10^6$ *вт/м*^{2}. Возможность применения этой формулы для расчета теплоотдачи других жидкостей требует проверки. Поэтому уравнение (7.162) сохраняет смысл обобщенного соотношения, которое следует использовать для расчета теплоотдачи любых неметаллических жидкостей в указанных выше условиях.

Приведенные расчетные формулы справедливы только для стационарного в среднем турбулентного потока. В связи с этим интересны результаты исследования теплоотдачи от стенки трубы к нестационарному турбулентному потоку, который имеет периодические колебания средней по сечению скорости. При некоторой частоте колебаний этого потока коэффициент теплоотдачи достигает максимального значения, которое на 80% превышает соответствующее значение ${}^{l}\bar{\alpha}$ в спокойном, непульсирующем турбулентном потоке. При этом наблюдается сравнительно небольшое увеличение гидравлического сопротивления трубы.

Расчет теплоотдачи в трубах при ламинарном течении жидкостей следует проводить по уравнениям, полученным в работе [30].

Теплоотдача расплавленных металлов. Расплавленные металлы нашли применение в качестве теплоносителей благодаря их термической стойкости и сравнительно высокому значению коэффициента теплоотдачи. Кроме того, расплавленные металлы обладают двумя особенностями, которые существенно отличают их от так называемых «обычных» теплоносителей (неметаллических жидкостей, газов и паров). Первая из них заключается в том, что расплавленные металлы имеют весьма высокую температуропроводность по сравнению с кинематической вязкостью, т. е. малые по сравнению с единицей значения числа Прандтля ($a \gg \nu$ и $\mathrm{Pr} \ll 1$). В результате этой особенности толщина теплового пограничного слоя в потоке жидкого металла значительно превышает толщину гидродинамического слоя, и теплопроводность в турбулентном потоке жидкого металла дает существенный вклад в поперечный пе-

---

* Если по периметру канала температура стенки изменяется, то t_F — средняя величина по периметру в сечении x.

** $t_{ж}(x)$ — средняя по сечению f температура жидкости на расстоянии x от входа.

ренос тепла не только в пристенном слое, но и в турбулентном ядре потока, где вязкость не оказывает заметного влияния на структуру потока. Поэтому число Рейнольдса в турбулентном потоке металла сравнительно слабо влияет на теплоотдачу, а критерий Нуссельта определяется главным образом числом Пекле (Pe = ReRr). По этой же причине турбулентная температуропроводность здесь не равна турбулентной вязкости: $a_т \neq \nu_т$ и $Pr_т \neq 1$.

Вторая особенность расплавленных металлов, которая проявляется при использовании их в качестве теплоносителей, заключается в возможности появления термического сопротивления контакта между жидким металлом и твердой поверхностью нагрева. Физическая природа этого эффекта в настоящее время еще недостаточно ясна.

Для расчета наименьшего значения средней стабилизированной теплоотдачи при турбулентном течении расплавленных металлов в длинных трубах с круглым сечением можно использовать следующую формулу [29]:

$$\overline{Nu}_f = 3{,}3 + 0{,}014\,(Re\,Pr)_f^{0{,}8}. \qquad (7.167)$$

Эта формула справедлива для $Re_f = 10^4 \div 10^6$; $Pr_f = 10^{-2} \div 30 \cdot 10^{-3}$; $Pe_f = 3 \cdot 10^2 \div 30 \cdot 10^3$ и $L \geqslant 30$ при плотности теплового потока $q_F \leqslant 2 \cdot 10^6$ *вт/м²*.

Для определения теплоотдачи в короткой трубе, имеющей $L \leqslant 30$, результаты расчета по формуле (7.167) необходимо умножить на поправочный коэффициент ε_l, учитывающий увеличение теплоотдачи в начальном участке: $\varepsilon_l = 1{,}72/L^{0{,}16}$. Условия входа жидкого металла в канал, видимо, оказывают сравнительно слабое влияние на интенсивность теплоотдачи в начальном участке.

Для оценки наибольшего возможного значения местной стабилизированной теплоотдачи при турбулентном течении расплавленных металлов в длинных трубах с круглым сечением обычно используют полученную теоретическим путем формулу [31]:

$$Nu_{стаб} = 7 + 0{,}025\,(RePr)^{0{,}8}. \qquad (7.168)$$

Эта формула является приближенной интерполяцией (с погрешностью $\pm 10\%$) результатов вычислений критерия $Nu_{стаб}$ по уравнению (7.61). При выполнении этих вычислений принималось, что термическое сопротивление контакта между металлом и поверхностью нагрева отсутствует, турбулентная температуропроводность равна турбулентной вязкости, $Pr_т = 1$, и распределение средней во времени скорости в турбулентном потоке жидкости в трубе подчиняется закономерностям, определенным экспериментальным путем И. И. Никурадзе [28].

Вычисления были выполнены для $Re = 4 \cdot 10^3 \div 3 \cdot 10^6$; $Pr = 10^{-3} \div 10^{-1}$ и $Pe = 4 \div 3 \cdot 10^5$.

Экспериментальные исследования теплоотдачи расплавленных металлов проводились многими авторами [29, 31]. Результаты большинства этих исследований располагаются между значениями Nu, к которым приводят вычисления по формулам, поэтому последние можно рассматривать в качестве верхней и нижней границ стабилизированной теплоотдачи расплавленных металлов при турбулентном течении в круглых трубах. Причины указанной неоднозначности, по-видимому, заключаются в трудностях исследования этого процесса, а также в различных значениях термического сопротивления контакта в различных экспериментальных установках. Поэтому первое ограничение, принятое Лайоном относительно отсутствия термического сопротивления контакта, приводит к наиболее высоким значениям теплоотдачи.

Второе предположение о том, что $a_{r\,т} = \nu_{r\,т}$ и $Pr_т = 1$, несколько завышает расчетное значение Nu и не соответствует действительности. В результате измерений поля температуры в турбулентном потоке металла, выполненных рядом авторов [29], а также в результате теоретических оценок значения турбулентного числа Прандтля [31] можно предположить, что при $Pr \ll 1$ $Pr_т > 1$, т. е. $a_{r\,т} < \nu_{r\,т}$. Однако достаточно надежные закономерности для расчета $Pr_т$ в настоящее время еще не найдены.

Третье предположение Лайона об использовании данных И. И. Никурадзе приводит к ошибочному выражению свободного члена в формуле (7.168). Выше показано, что свободный член в уравнении $Nu = Nu_0 (Re) + f (Re, Pe)$ можно представить в виде формулы $Nu_0 = 7{,}24 - 49/Re^{0{,}428}$, из которой следует, что $Nu_0 \approx 7$ только при $Re \geqslant 3 \cdot 10^4$; при $Re < 3 \cdot 10^4$ значение Nu_0 заметно уменьшается и при $Re = 2400$ достигает 5,48, что составляет 78% значения $Nu_0 = 7$.

Глава 8. ТЕПЛООТДАЧА ПРИ КИПЕНИИ ЖИДКОСТЕЙ

§ 8.1. МЕХАНИЗМ ТЕПЛООТДАЧИ ПРИ КИПЕНИИ ЖИДКОСТЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ НАГРЕВА

Особенности механизма теплоотдачи при кипении. *Кипением* называют такое испарение жидкости, при котором появление пара сопровождается образованием новых поверхностей раздела между фазами в объеме жидкости. В энергетических реакторах может происходить *объемное*, *поверхностное или смешанное* кипение.

При объемном кипении пузыри пара могут зарождаться в любой точке объема жидкости; процесс может протекать без подвода тепла извне; кипящая жидкость может быть изотермической. Объемное кипение возникает в жидкости, нагретой выше температуры насыщения $t > t_н$ (например, при быстром снижении ее давления p до $p < p_н$).

При поверхностном кипении пузыри пара могут зарождаться только на поверхности нагрева; процесс может протекать только при подводе тепла к кипящей жидкости через поверхность нагрева; температура смачивающей жидкости резко увеличивается в слое, который прилегает к поверхности нагрева.

При смешанном кипении процесс происходит как в объеме, так и на поверхности нагрева.

Кипение возможно только при наличии зародышей паровой фазы. Рассмотрим механизм процесса теплоотдачи при поверхностном кипении смачивающей неметаллической жидкости.

Различают два режима поверхностного кипения: пузырьковый и пленочный.

Пузырьковый режим характеризуется образованием на поверхности нагрева большого количества отдельных пузырьков пара, которые отрываются от нее после достижения некоторого размера. Эти пузыри разрушают вязкий подслой жидкости, прилегающий непосредственно к поверхности и создающий главное термическое сопротивление для конвективной теплоотдачи неметаллических жидкостей. Поэтому теплоотдача при пузырьковом режиме кипения весьма интенсивна; например, для H_2O при $p = 1$ *ата* $\alpha \leqslant 5 \cdot 10^4$ *вт/(м²·° С)* и $q_F \leqslant 1{,}25 \cdot 10^6$ *вт/м²*.

Пленочный режим кипения характеризуется наличием на поверхности пленки пара, которая обволакивает эту поверхность и отделяет ее от жидкости. Интенсивность теплоотдачи при пленочном режиме кипения по своему значению на порядок меньше, чем при пузырьковом.

Для пояснения механизма теплоотдачи при кипении удобно ввести в рассмотрение массовую скорость образования паровой фазы G_F, *кг/(м²·ч)*, на поверхности нагрева и наибольшую возможную массовую скорость G_* удаления пара от поверхности нагрева при данных условиях пузырькового кипения. Величина G_F определяется плотностью теплового потока q_F, количеством работающих центров парообразования, давлением и физическими свойствами жидкости в вязком подслое. Величина G_* определяется условиями, внешними по отношению к вязкому подслою: подъемной силой пузырей пара, скоростью течения жидкости вне подслоя, а в некоторых случаях формой и размерами объема кипящей жидкости и расположением поверхности нагрева в поле силы тяжести.

Развитым пузырьковым кипением называют такой процесс интенсивного образования пузырей пара на поверхности нагрева, при котором скорость генерации пара в вязком подслое мала по сравнению с наибольшей возможной скоростью удаления пара ($G_F < G_*$). В этом случае интенсивность разрушения вязкого подслоя пузырями не зависит от максимально возможной скорости G_* отвода пара. Поэтому и теплоотдача здесь не зависит от скорости и характера движения кипящей жидкости в объеме, а также от его формы и размеров. При повышении плотности теплового потока q_F возрастает количество образующихся пузырей пара, которые разрушают вязкий подслой и увеличивают теплоотдачу. Ясно, что при этом увеличивается и скорость G_F образования паровой фазы.

При дальнейшем увеличении q_F $G_F \to G_*$. Когда эти величины сравниваются и далее первая начинает превышать вторую ($G_F \geqslant G_*$), около поверхности нагрева образуется слой с повышенным паросодержанием. Этот слой затрудняет поступление жидкости к поверхности нагрева, т. е. затрудняет охлаждение последней. Поэтому при зафиксированной плотности теплового потока q_F температура поверхности повышается, а остатки жидкости в двухфазном слое испаряются и поверхность нагрева покрывается сплошной пленкой пара. Наступает пленочный режим кипения. Описанное явление называют *первым кризисом теплоотдачи* при поверхностном кипении. Соответствующее значение плотности теплового потока обозначают $q_{F\,кр_1}$.

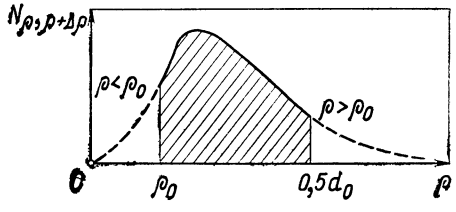


Рис. 8.1. Вероятное распределение числа зародышей паровой фазы по их размерам

Второй кризис теплоотдачи возникает при переходе кипения из пленочного режима в пузырьковый. Соответствующее значение плотности теплового потока обозначают $q_{F\,кр_2}$.

Таким образом, величина $q_{F\,кр_1}$ зависит от скорости отвода пара от поверхности нагрева, а следовательно, от скорости течения кипящей жидкости, формы и размеров объема кипящей жидкости и других факторов, внешних по отношению к вязкому подслою.

Зарождение, развитие и отрыв пузырей пара от поверхности нагрева. Пузыри могут развиваться только из зародышей паровой фазы — *центров парообразования*. При малом количестве этих зародышей кипение затруднено. Так, воду при нормальном давлении удается перегреть почти до 200° С, если число зародышей сведено к минимально возможному.

Механизм образования и природы зародышей в настоящее время изучены недостаточно подробно. Однако известно, что в качестве зародышей могут служить:

1) пузырьки газа, выделенного из поверхности нагрева;

2) пузырьки пара, возникшие в результате случайного скопления быстрых молекул в перегретой жидкости;

3) неровности поверхности нагрева.

Опыт с перегревом воды до 200° С был проведен с каплей очищенной воды, которую взвесили в нагретом вазелиновом масле. В такой системе количество зародышей было минимальным.

На поверхности нагрева возникают зародыши различных размеров. Вероятно, что для заданных условий кипения имеется устойчивый в среднем спектр распределения зародышей по их размерам. Возможный вид этого спектра показан на рис. 8.1. Здесь $N_{\rho;\,\rho+\Delta\rho}$ — среднее по времени число зародышей, имеющих радиус в интервале от ρ до $\rho + \Delta\rho$ и возникающих в единицу времени на единице поверхности нагрева. Аналогичный по форме спектр был получен в результате измерений числа и размера пузырей пара, находящихся на поверхности нагрева [34].

Необходимо различать зародыши двух видов: *жизнеспособные и нежизнеспособные*.

Жизнеспособные зародыши, возникнув, развиваются в пузыри пара, а нежизнеспособные после возникновения быстро погибают и пузырей не образуют. Радиус жизнеспособных зародышей ρ превышает некоторую характерную величину ρ_0, которую называют *радиусом критического зародыша*. Таким образом, для жизнеспособных зародышей $\rho > \rho_0$. Размеры нежизнеспособных зародышей удовлетворяют другому условию: $\rho < \rho_0$.

Существование двух видов зародышей объясняется следующими причинами. На поверхности зародыша, т. е. на границе раздела между жидкостью и паром, протекают два противоположных процесса: испарение жидкости и конденсация пара. В жизнеспособных зародышах скорость испарения больше скорости конденсации, а в нежизнеспособных — наоборот. В свою очередь, соотношение между скоростями испарения и конденсации зависит от радиуса зародыша. Это происходит потому, что радиус зародыша определяет давление пара в зародыше.

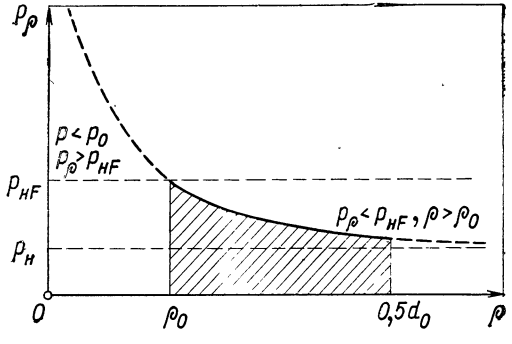


Рис. 8.2. Область существования жизнеспособных зародышей паровой фазы

В соответствии с законом Лапласа при наличии равновесия между фазами имеем $p_\rho = p_ж + 2\sigma/\rho$, где p_ρ — давление пара в зародыше; $p_ж$ — давление жидкости около зародыша; σ — коэффициент поверхностного натяжения. Величина σ характеризует работу, которую необходимо затратить для образования единицы новой поверхности раздела фаз. По формуле Бачинского $\sigma \sim (\rho_1 - \rho_2)^4$. Для воды (в $н/м^2$) $\sigma = 7{,}14 \cdot 10^{-2} [(\rho_1 - \rho_2)/1000]^4$. Здесь ρ_1 и ρ_2 — плотность жидкости и пара, $кг/м^3$.

Приближенно давление жидкости около зародыша $p_ж$ равно давлению насыщенного пара $p_н$ над плоской свободной поверхностью жидкости, залитой в сосуд. Разница между этими величинами обусловлена весом столба жидкости, которым в большинстве случаев можно пренебречь. Поэтому $p_ж \approx p_н$ и

$$p_\rho = p_н + 2\sigma/\rho. \qquad (8.1)$$

Таким образом, из закона Лапласа следует, что при заданных давлении жидкости и коэффициенте поверхностного натяжения давление пара в зародыше p_ρ существенно зависит от его радиуса ρ. Пусть радиус зародыша таков, что давление пара в нем равно давлению насыщения $p_{нF}$ данной жидкости при температуре на поверхности нагрева t_F. В таком зародыше процессы испарения и конденсации находятся в равновесии. Следовательно, зародыш является нейтральным и его радиус равен ρ_0. Если ρ настолько мал ($\rho < \rho_0$), что $p_\rho > p_{нF}$, то скорость конденсации в этом пузырьке больше скорости испарения, и он гибнет. Если ρ настолько велик ($\rho > \rho_0$), что $p < p_{нF}$, то скорость конденсации меньше скорости испарения, и зародыш развивается и превращается в пузырь пара (рис. 8.2).

Необходимо отметить, что вероятность появления при кипении на поверхности нагрева зародыша, имеющего точно заданный размер, в том числе и ρ_0, равна нулю.

Радиус нейтрального зародыша ρ_0 может быть оценен из условия термодинамического равновесия между паром и жидкостью, свободная поверхность которой имеет радиус кривизны ρ. При наличии термодинамического равновесия между паровой и жидкой фазами в нейтральном зародыше имеется насыщенный пар. Температура насыщения $t_{0н}$ этого пара равна температуре окружающей его жидкости. Так как радиус нейтрального зародыша значительно меньше толщины вязкого подслоя, то можно принять, что температура жидкости, окружающей зародыш, приблизительно равна температуре поверхности нагрева t_F. Давление насыщенного пара в этом зародыше является однозначной функцией от температуры насыщения: $p_{0\rho} =$

$= p_{0\rho}(t_F)$, если радиус кривизны ρ_0 зафиксирован. Давление перегретой жидкости около поверхности нагрева приближенно равно давлению насыщенного пара $p_н$ над плоской свободной поверхностью, где имеется насыщенный пар с температурой $t_н$. Это приближение справедливо в том случае, если вес столба жидкости над поверхностью нагрева невелик. В свою очередь, $p_н = p_н(t_н)$. Значение ρ_0 определим при помощи закона Лапласа:

$$p_{\rho 0}(t_F) = p_н(t_н) + 2\sigma/\rho_0. \qquad (8.2)$$

Давление насыщенного пара $p_{0\rho}(t_F)$ над искривленной поверхностью раздела фаз меньше, чем давление насыщенного пара $p_н(t_F)$ над плоской поверхностью при одинаковой температуре насыщения t_F. Это влияние кривизны поверхности раздела учитывает формула Томсона (Кельвина)

$$p_{\rho 0}(t_F) = p_н(t_F) - [\rho_2/(\rho_1 - \rho_2)](2\sigma/\rho_0). \qquad (8.3)$$

Подставив уравнение (8.3) в уравнение (8.2) и заметив, что $t_F = t_н + \Delta t$, получим

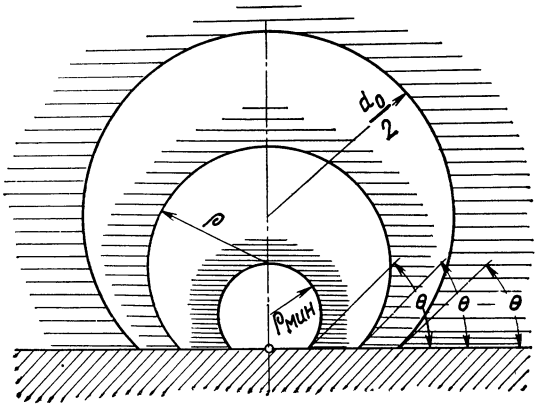


Рис. 8.3. Упрощенная схема образования пузыря пара из жизнеспособного зародыша

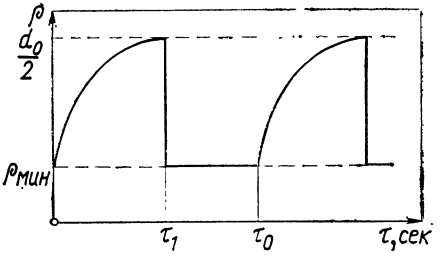


Рис. 8.4. Схема периодического в среднем процесса развития пузыря пара и его отрыва от поверхности нагрева

$$p_н(t_н + \Delta t) - p_н(t_н) - [\rho_2/(\rho_1 - \rho_2)](2\sigma/\rho_0) = 2\sigma/\rho_0, \qquad (8.4)$$

или

$$[p_н(t_н + \Delta t) - p_н(t_н)]\Delta t/\Delta t = (2\sigma/\rho_0)[\rho_1/(\rho_1 - \rho_2)]. \qquad (8.5)$$

В свою очередь, $[p_н(t_н + \Delta t) - p_н(t_н)]/\Delta t \approx (\partial p/\partial T)_н = (r_н\rho_1\rho_2)/[T_н(\rho_1 - \rho_2)]$. (8.6)
Подставив соотношение (8.6) в уравнение (8.5), получим
$r_н\rho_1\rho_2\Delta t/[T_н(\rho_1 - \rho_2)] \approx (2\sigma/\rho_0)[\rho_1/(\rho_1 - \rho_2)]$. Следовательно,

$$\rho_0 = 2\sigma T_н/r_н\rho_2\Delta t. \qquad (8.7)$$

Для воды при $p_н = 1$ *атм*, $t_н = 100°$ С и $t_F = 125°$ С $\rho_0 \approx 1{,}3\cdot 10^{-3}$ *мм*, а при $p_н = 100$ *атм* $\rho_0 \approx 0{,}12\cdot 10^{-3}$ *мм*.

Если в каком-то месте на поверхности нагрева возник зародыш, имеющий $\rho > \rho_0$, то здесь начнет образовываться пузырь пара (рис.8.3). Но так как теплопроводность жидкости $\lambda_ж$ значительно больше теплопроводности пара ($\lambda_п \ll \lambda_ж$), то почти все тепло от поверхности нагрева будет передаваться к жидкости и начнет перегревать ее пристенный слой. Перегретая жидкость испаряется в пузырь, диаметр которого быстро увеличивается; затем под действием различных причин пузырь отрывается от поверхности нагрева и на его место притекает менее нагретая жидкость. При отрыве пузырь имеет диаметр d_0. В результате роста и отрыва пузырей пара вязкий подслой жидкости интенсивно разрушается, т. е. турбулизуется. Это и приводит к весьма интенсивной теплоотдаче. После отрыва пузыря на его месте, по-видимому, остается небольшое количество пара, которое служит зародышем для развития

следующего пузыря. Этот повторяющийся процесс носит случайный (статистический) характер. Однако в среднем его можно рассматривать в качестве периодического процесса, а период образования пузыря τ_0, отрывной диаметр пузыря d_0 и диаметр зародыша 2ρ — как среднестатистические величины. При таком условии зависимость от времени диаметра пузыря d, находящегося на поверхности нагрева, можно качественно представить в виде схемы, изображенной на рис. 8.4. Для воды при кипении в нормальных термодинамических условиях $\tau_0 \approx 2 \cdot 10^{-2}$ *сек*. Примерно половина этого времени затрачивается на образование парового пузыря с отрывным диаметром d_0 из зародыша $2\rho_0$. Другая половина затрачивается на перегрев новых порций жидкости, притекшей на место оторвавшегося пузыря. Отрыв пузыря пара от поверхности нагрева происходит под действием различных причин: можно наблюдать, например, как смывание пузыря вынужденным потоком жидкости, так и его отрыв под действием подъемной силы. Иногда пузыри пара резко отделяются от вертикальной поверхности нагрева и некоторое время перемещаются в горизонтальном направлении поперек вертикального потока жидкости. Механизм отрыва пузырей от поверхности нагрева существенно зависит от обстановки, в которой протекает процесс кипения. Наиболее прост механизм отрыва парового пузыря от горизонтальной поверхности нагрева, обращенной вверх под действием подъемной силы.

В этом случае естественно предположить, что d_0 зависит от θ, σ, $\rho_1 - \rho_2$. Здесь θ — угол смачивания. Следовательно, $d_0 = f(\theta, \sigma, \rho_1 - \rho_2)$. Приводя эту систему параметров к безразмерному виду, получаем

$$d_0 = \varphi(\theta) \sqrt{\sigma/(\rho_1 - \rho_2)}. \tag{8.8}$$

Опытным путем найдено, что для смачивающих жидкостей, которые имеют $0 < \theta < 90°$, функция $\varphi(\theta)$ приближенно равна $\varphi(\theta) \approx 0{,}02\theta$. Для воды $\theta \approx 50°$ и

$$d_0 = 2{,}67 \sqrt{\left(\frac{\rho_1 - \rho_2}{1000}\right)^3}. \tag{8.9}$$

Для воды при $p = 1$ *атм* $d_0 = 2{,}5$ *мм* и $\rho_0 = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ *мм*. Отношение $d_0/2\rho_0 = 2{,}5/(21{,}3 \cdot 10^{-3}) \approx 10^3$.

Таким образом, диаметр парового пузыря возрастает примерно на три порядка за весьма короткий промежуток времени его пребывания на поверхности нагрева. Такой взрывоподобный процесс роста парового пузыря оказывает сильное воздействие на вязкий подслой жидкости, что и приводит к увеличению интенсивности теплообмена.

После отрыва от поверхности нагрева при кипении в большом объеме пузырь поднимается под действием подъемной силы. Подъем пузыря происходит медленно и занимает значительно больше времени, чем его развитие от 2ρ до d_0 на поверхности нагрева. Поэтому, несмотря на то, что пузырь пара попадает в области слабо перегретой жидкости, во время подъема он увеличивает свой размер за счет испарения жидкости по крайней мере на порядок по сравнению с его отрывным диаметром d_0.

Необходимо отметить, что основное количество пара ($\approx$95% для H_2O) производится во время испарения жидкости в пузыри при их подъеме и только незначительная часть ($\approx$5% для H_2O) пара образуется во время развития пузырей на поверхности нагрева.

Влияние некоторых факторов на интенсивность теплоотдачи и ее кризис при поверхностном пузырьковом кипении в большом объеме. *Влияние температурного напора.* Если зафиксировать род жидкости и давление насыщения, то для увеличения температурного напора $\Delta t = t_F - t_н$ необходимо повысить температуру поверхности нагрева t_F. При этом радиус нейтральных зародышей ρ_0 уменьшается, так как $\rho_0 \approx \sigma T_н/[(r_н \rho_2 (t_F - t_н)]$. При уменьшении ρ_0 увеличивается количество жизнеспособных зародышей, приходящихся на единицу поверхности нагрева (см. рис. 8.1 и 8.2). Поэтому увеличивается количество пузырей пара, которые разрушают вязкий

подслой. Следовательно, увеличение температурного напора приводит к интенсификации процесса теплоотдачи при поверхностном кипении.

На рис. 8.5 в координатах $\lg \alpha$, $\lg \Delta t$ показан характер зависимости коэффициента теплоотдачи от температурного напора для пузырькового кипения воды в большом объеме при давлении 1 *атм*. Из рисунка видно, что при малых значениях температурного напора, когда $\Delta t < 5°$ С, увеличение Δt оказывает слабое влияние на α. Этот режим кипения называют *конвективным*, так как здесь количество возникающих пузырей пара недостаточно для интенсивного разрушения вязкого подслоя. Поэтому теплоотдача при конвективном режиме кипения подчиняется законам естественной конвекции жидкости.

При дальнейшем увеличении температурного напора ($\Delta t > 5°$ С) наступает *развитый пузырьковый* режим кипения. Здесь коэффициент теплоотдачи уже существенно зависит от температурного напора. Если при $\Delta t = 5°$ С в рассматриваемом слу-

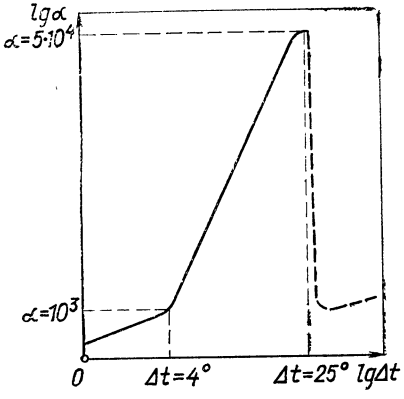


Рис. 8.5. Характер зависимости коэффициента теплоотдачи от температурного напора при пузырьковом кипении воды в большом объеме ($P_н = 1$ *атм*)

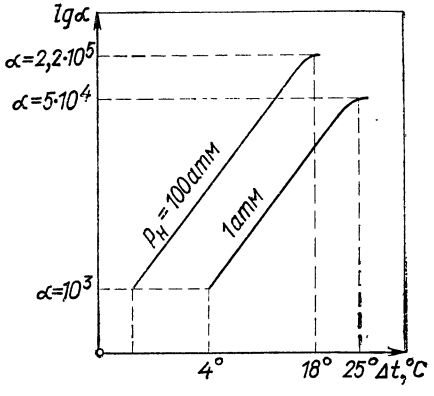


Рис. 8.6. Характер зависимости коэффициента от температурного напора при пузырьковом кипении воды в большом объеме

чае кипения воды коэффициент теплоотдачи равен $\alpha \approx 10^3$ *вт*/(*м*^{2}·° С), то при увеличении Δt до 25° С коэффициент теплоотдачи возрастает до $\alpha \approx 5 \cdot 10^4$ *вт*/(*м*^{2}·° С), т.е. в 50 раз. Для сравнения заметим, что такое же возрастание интенсивности теплоотдачи при турбулентном течении воды в трубе можно получить путем увеличения скорости вынужденного потока примерно в $50^{1/0,8} = 132$ раза, а это, в свою очередь, приведет к увеличению мощности, затрачиваемой на перекачивание жидкости, в $132^3 = 2{,}3 \cdot 10^6$ раз.

При $\Delta t = 25°$ С скорость генерации пара на поверхности нагрева несколько превышает максимально возможную скорость отвода этого пара при пузырьковом кипении, которая обусловлена гидродинамическим состоянием потока жидкости. Поэтому возникает *пленочный режим* поверхностного кипения: поверхность нагрева отделяется от жидкости пленкой пара.

Из-за сравнительно низкой теплопроводности пара теплоотдача при пленочном режиме кипения резко снижается. При кипении воды коэффициент теплоотдачи при пленочном кипении снижается примерно в 50 раз по сравнению с пузырьковым (при нормальном давлении). Если плотность теплового потока q_F поддерживается неизменной (например, на поверхности тепловыделяющих элементов в энергетических ядерных реакторах), то переход к пленочному режиму кипения приводит к резкому увеличению температуры t_F охлаждаемой поверхности, в результате чего эта поверхность может выйти из строя. Если температура поверхности нагрева поддерживается неизменной, то возникновение пленочного режима кипения приводит к резкому снижению количества передаваемого тепла.

Таким образом, появление кризиса теплоотдачи при кипении жидкости на поверхности нагрева приводит к аварийным последствиям.

Влияние коэффициента поверхностного натяжения. Так как радиус нейтрального зародыша ρ_0 прямо пропорционален коэффициенту поверхностного натяжения $\rho_0 \sim \sigma$, то увеличение последнего при прочих постоянных условиях приводит к сокращению числа жизнеспособных зародышей паровой фазы. Следовательно, с увеличением σ коэффициент теплоотдачи уменьшается.

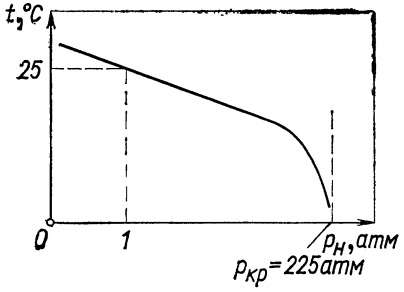


Рис. 8.7. Характер зависимости критического температурного напора от давления насыщения при кипении воды в большом объеме

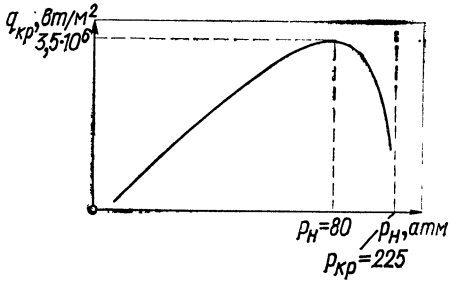


Рис. 8.8. Зависимость плотности критического теплового потока от давления при кипении в большом объеме

Влияние давления насыщения. При постоянной величине температурного напора увеличение давления насыщения $p_н$ приводит к уменьшению множителя $\sigma T_н / r_н \rho_2$. Следовательно, ρ_0 при этом уменьшается, а интенсивность теплоотдачи возрастает (рис. 8.6); в то же время увеличение количества пузырей пара приводит к более раннему кризису теплоотдачи при кипении. Характер зависимости критического тем-

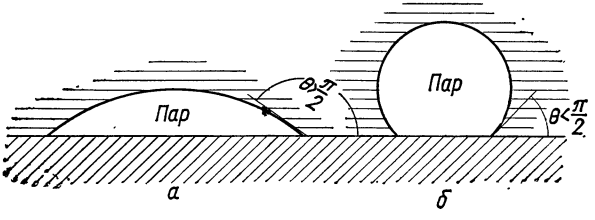


Рис. 8.9. Форма пузыря пара на поверхности нагрева для смачивающей (*а*) и несмачивающей (*б*) жидкостей

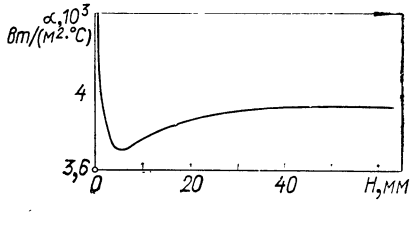


Рис. 8.10. Характер влияния толщины слоя кипящей воды в большом объеме на коэффициент теплоотдачи

пературного напора $\Delta t_{кр1}$ и критической плотности теплового потока $q_{F\,кр1}$ от давления насыщения для воды показан на рис. 8.7 и 8.8 в логарифмических координатах.

Влияние краевого угла θ. Влияние краевого угла θ на интенсивность теплоотдачи при кипении на поверхности нагрева в настоящее время изучено недостаточно подробно. Известно, что увеличение θ (рис. 8.9) приводит к росту коэффициента теплоотдачи при пузырьковом кипении воды (при нормальном давлении). Известно также, что при кипении несмачивающих жидкостей, для которых $\theta > 90°$, наблюдается лишь пленочный режим кипения.

Влияние высоты слоя кипящей жидкости. Высота H слоя жидкости при поверхностном кипении в большом объеме не влияет на интенсивность теплоотдачи, если $H \gg d_0$ (рис. 8.10). При кипении на внешней поверхности горизонтальной трубы интенсивность теплоотдачи сохраняется неизменной до обнажения верхней точки

трубы. Следовательно, характер движения жидкости в большом объеме ($l \gg d_0$) при развитом пузырьковом кипении не оказывает заметного влияния на теплоотдачу.

Влияние шероховатости поверхности нагрева. Увеличение шероховатости поверхности нагрева приводит к появлению новых жизнеспособных зародышей и поэтому интенсифицирует теплоотдачу. Однако при плотности теплового потока $q_F > 0{,}2 \cdot 10^6$ *вт/м*^{2} это влияние практически исчезает.

Влияние окислов на поверхности нагрева. Влияние пленки окислов на поверхности нагрева увеличивает ее шероховатость, но создает дополнительное термическое сопротивление. Поэтому интенсивность теплоотдачи при пузырьковом кипении на окисленных поверхностях при малых плотностях тепловых потоков ($q_F \leqslant 2 \cdot 10^5$ *вт/м*^{2}) выше, чем на очищенных, гладких поверхностях. При $q_F > 2 \cdot 10^6$ *вт/м*^{2} влияние шероховатости перестает сказываться, но термическое сопротивление окислов сохраняется. Поэтому при больших плотностях теплового потока в этих условиях теплоотдача ниже, чем при кипении на чистых, гладких трубах [42].

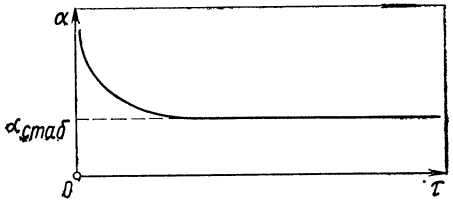


Рис. 8.11. Характер влияния продолжительности кипения на коэффициент теплоотдачи

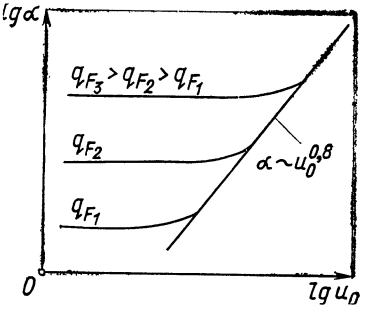


Рис. 8.12. Характер влияния скорости вынужденного течения жидкости на теплоотдачу при пузырьковом кипении

Влияние теплофизических свойств материалов поверхности нагрева. В настоящее время такое влияние исследовано недостаточно. Имеются сведения о том, что при $q_F \geqslant 2 \cdot 10^5$ *вт/м*^{2} теплофизические свойства поверхности нагрева (теплопроводность и температуропроводность) не оказывают влияния на интенсивность теплоотдачи при пузырьковом кипении. Однако эти свойства поверхности нагрева могут оказать некоторое влияние на условия возникновения кризиса теплоотдачи при кипении, так как это явление имеет обычно существенно нестационарный характер.

Влияние продолжительности кипения. Характер влияния продолжительности кипения на интенсивность теплоотдачи при пузырьковом кипении воды на поверхности нагрева, выполненной из отполированной меди, показан на рис. 8.11. Из этого рисунка видно, что с увеличением продолжительности кипения интенсивность теплоотдачи монотонно снижается, асимптотически приближаясь к стабилизированному значению. Это явление можно объяснить наличием большого числа случайных зародышей паровой фазы, которые с течением времени удаляются.

Влияние скорости вынужденного движения кипящей жидкости. Характер этого влияния (рис. 8.12) определяется соотношением интенсивностей разрушения вязкого подслоя как за счет вынужденного течения жидкости, так и вследствие образования и отрыва пузырей пара. При малой скорости вынужденного течения u_0 она не оказывает влияния на интенсивность теплоотдачи, которая определяется здесь главным образом разрушением вязкого подслоя пузырями пара. Это и есть развитый режим пузырькового кипения.

Однако при больших значениях u_0 пузыри пара не успевают развиться и разрушить подслой, так как вынужденный поток жидкости смывает их и теплоотдача здесь подчиняется законам конвективного теплообмена без изменения агрегатного состояния.

Изложенный, далеко не полный обзор влияния различных факторов на теплоотдачу при пузырьковом кипении жидкостей на поверхности нагрева указывает на сравнительно большую сложность явления. Это обстоятельство затрудняет исследование процесса и приводит к тому, что в настоящее время отсутствуют общепринятые безразмерные расчетные уравнения, которые надежно и полно учитывают все многообразие факторов, влияющих на теплообмен при кипении.

§ 8.2. ТЕПЛООТДАЧА И ЕЕ КРИЗИС ПРИ ПУЗЫРЬКОВОМ КИПЕНИИ В БОЛЬШОМ ОБЪЕМЕ

Постановка задачи. Рассмотрим модель процесса теплоотдачи при пузырьковом кипении смачивающей неметаллической жидкости в большом объеме, основанную на анализе работы одного центра парообразования [8.5]. Тепло от поверхности нагрева передается к жидкости, которая перегревается и испаряется в пузырь пара. Последний увеличивает свои размеры, затем отрывается, всплывает и при подъеме продолжает расти (рис. 8.13).

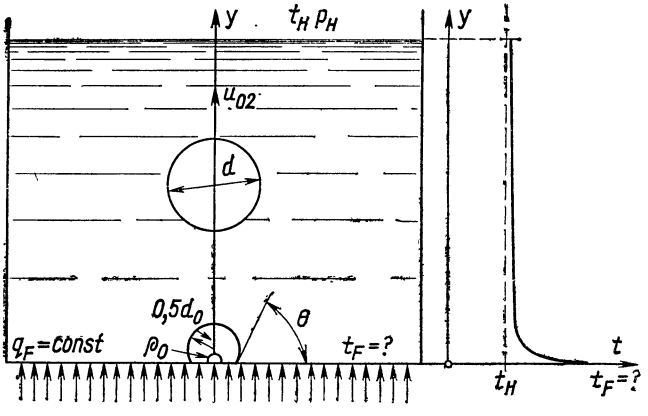


Рис. 8.13. Образование и отрыв пузыря пара при наличии одного центра парообразования

Геометрические условия однозначности указывают, что рассматривается процесс кипения из горизонтальной поверхности нагрева в большом объеме. Это означает, что глубина H слоя кипящей жидкости и размеры поверхности нагрева значительно превышают отрывной диаметр пузыря d_0, поэтому указанные размеры не оказывают влияния на процесс теплоотдачи.

Физические условия задают теплофизические параметры однородной жидкости, которая смачивает поверхность нагрева, краевой угол $\theta < 90°$, а также температуру и давление насыщения ($t_н$, $p_н$). Кроме того, задано распределение по размерам числа зародышей $N_{\rho,\,\rho+\Delta\rho} = f(\rho)$ паровой фазы на поверхности нагрева.

Временные условия указывают, что процесс образования и отрыва пузырей пара является в среднем периодическим и не зависит от начальных условий.

Граничные условия для полей температуры и скорости в жидкости:

на свободной поверхности $t|_{y=H} \approx t_H$ и $\mathbf{u}|_{y=H} \approx 0$;

на поверхности нагрева задана постоянная плотность теплового потока q_F: $-\lambda_{ж}\dfrac{\partial t}{\partial y}\Big|_{y=+0} = q_F$.

Кроме того, на поверхности нагрева имеем $\mathbf{u}|_{y=0} = 0$; на поверхности всплывающего пузыря пара $\dfrac{\partial}{\partial\tau}\left(\rho_2 r_н \dfrac{\pi d^3}{6}\right) = -\lambda_1 \oint\limits_{s=4\pi d^2} \dfrac{dt}{dr}\Big|_{r=d/2+0} dS$.

Это уравнение описывает процесс увеличения пузыря при его подъеме после отрыва от поверхности нагрева. В момент отрыва $d|_{\tau=0} = d_0$.

Если принять, что жидкость прилипает к равномерно поднимающемуся пузырю, который имеет форму шара, то $\mathbf{u}_{x^2+z^2+[y-u_0\tau]^2=d^2/4} = \mathbf{u}_0$. Здесь $\mathbf{u}_0$ — скорость равномерного подъема пузыря, определяемая из условия равновесия между силой его гидравлического сопротивления и подъемной силой: $(\pi d^3/6)(\rho_1 - \rho_2) = \xi\,(u_0 d/\nu_1)(\pi d^2/4)(\rho_1 u_0^2/2)$. В этих условиях необходимо определить среднюю во времени и по поверхности F температуру этой поверхности $\bar{t}_F$ при работе одного центра парообразования:

$$\bar{t}_F = \frac{1}{F\tau_0}\int_0^F df \int_0^{\tau_0} t_F\, d\tau.$$

Если принять, что на границе раздела между жидкостью и поверхностью нагрева отсутствует какое-либо термическое сопротивление, то температура t_F в любой точке поверхности F и в любой момент времени равна температуре $t_1|_{y=0}$ жидкости, которая прилегает к поверхности в этой же точке и в этот же момент времени $t_F = t_1|_{y=0}$. Для определения t_1 необходимо использовать дифференциальные уравнения конвективного теплообмена:

$$\partial t_1/\partial\tau + (\mathbf{u}_1, \operatorname{grad} t_1) - a_1\nabla^2 t_1 = 0;$$

$$\operatorname{rot}\{\partial\mathbf{u}/\partial\tau + (\mathbf{u}_1, \operatorname{grad})\mathbf{u}_1 - \nu\nabla^2\mathbf{u}_1\} = 0.$$

Если в эти уравнения ввести избыточную температуру $\vartheta_1 \equiv t_1 - t_н$, то математическая формулировка задачи принимает следующий вид:

$$\left.\begin{gathered}
\bar{\vartheta}_F = \frac{1}{F\tau_0}\int_0^F df\int_0^\tau \vartheta_1|_{y=+0}\,d\tau \equiv \Delta\bar{t};\\
\partial\vartheta_1/\partial\tau + (\mathbf{u}_1, \operatorname{grad}\vartheta_1) - a_1\nabla^2\vartheta_1 = 0;\\
\operatorname{rot}\{\partial\mathbf{u}_1/\partial\tau + (\mathbf{u}_1, \operatorname{grad})\mathbf{u}_1 - \nu_1\nabla^2\mathbf{u}_1\} = 0;\\
\vartheta|_{y=H} \approx 0;\quad \mathbf{u}_1|_{y=H} \approx 0;\quad \mathbf{u}_1|_{y=0} = 0;\\
-\lambda_1\frac{\partial\vartheta_1}{\partial y}\Big|_{y=+0} = q_F;\\
\frac{\partial}{\partial\tau}(d^3) = \frac{6\lambda_1}{\rho_2 r_н}\int_{S=4\pi d^2}\frac{\partial\vartheta}{dr}\Big|_{r=d/2+0} dS;\\
d|_{\tau=0} = d_0;\\
\mathbf{u}_{x^2+z^2+(y-u_0\tau)^2=d^2/4} = \mathbf{u}_0;\\
\frac{3}{4}\frac{\rho_1-\rho_2}{\rho_1} = \xi\left(\frac{u_0 d}{\nu_1}\right)u_0^2.
\end{gathered}\right\} \qquad (8.10)$$

В уравнениях (8.10) величины q_F, a_1, ν_1, ρ_1, ρ_2 $r_н$, $d_0 = f(\theta)\sqrt{\sigma/(\rho_1-\rho_2)}$ заданы условиями однозначности, а $\Delta\bar{t}$, ϑ_1, u, τ_0, u_0 неизвестны.

Условия подобия. Из уравнений (8.10) находим систему параметров, определяющих средний температурный напор $\Delta\bar{t}$ при работе одного жизнеспособного зародыша паровой фазы:

$$\Delta\bar{t} = f_1(a_1, \nu_1, \lambda_1, (\rho_1-\rho_2)/\rho_1, d_0, q_F, \rho_2, r_н). \qquad (8.11)$$

При пузырьковом кипении в реальных условиях на единице поверхности действуют Z жизнеспособных зародышей:

$$Z=\int_{\rho_0}^{0,5d_0} N_{\rho,\,\rho+\Delta\rho}(\rho)\,d\rho=f_2(\rho_0, d_0).$$

В этом случае средний температурный напор $\Delta\bar{t}$ меньше, чем при работе одного центра парообразования и прочих одинаковых условиях, так как Z зародышей сильнее турбулизуют вязкий подслой, чем один. Это приводит к лучшему охлаждению поверхности нагрева, т. е. к снижению ее температуры, $\bar{t}_F$, что уменьшает температурный напор, если температура насыщения сохраняет свое значение. Поэтому величина $\Delta\bar{t}$ в реальных условиях зависит от Z. Тогда вместо уравнения (8.1) получим $\Delta\bar{t}=f_3(a_1, \nu_1, \lambda_1, \rho_2, r_н(\rho_1-\rho_2)/\rho_1, d_0, q_F, Z)$, или

$$\Delta\bar{t}=f_4(a_1,\ \nu_1,\ \lambda_1,\ \rho_2 r_н(\rho_1-\rho_2)/\rho_1,\quad d_0,\ q_F,\ \rho_0\Delta\bar{t}), \tag{8.12}$$

где $\rho_0\Delta\bar{t}=2\sigma T_н/(r_н\rho_2)$. Величины a_1, ν_1, λ_1, ρ_2, $r_н$, $(\rho_1-\rho_2)\rho_2$, $d_0=f(\theta)\sqrt{\sigma/(\rho_1-\rho_2)}$ и $\rho_0\Delta\bar{t}$ при заданном распределении зародышей по их размерам зависят только от рода кипящей жидкости, давления насыщения $p_н$ и угла смачивания θ. Поэтому уравнение (8.12) можно записать в более простой форме:

$$\Delta t=f_5(\text{род жидкости},\ \theta,\ q_F,\ p_н). \tag{8.13}$$

Если в это уравнение ввести коэффициент теплоотдачи $\bar{\alpha}=q_F/\Delta\bar{t}$, то при заданной величине q_F получим

$$\bar{\alpha}=f_6(\text{род жидкости},\ \theta,\ q_F,\ p_н), \tag{8.14}$$

при заданном температурном напоре

$$\bar{\alpha}=f_7(\text{род жидкости},\ \theta,\ \Delta\bar{t},\ p_н). \tag{8.15}$$

Соотношения типа (8.13)—(8.15) удобно использовать при исследовании теплоотдачи какой-либо одной жидкости.

Для изучения теплоотдачи различных жидкостей целесообразно пользоваться общим соотношением (8.12), которое необходимо привести к безразмерной форме. Это уравнение содержит $n=9$ самостоятельно входящих размерных величин и $k=4$ группы однородных величин с не зависящими друг от друга единицами измерения. Поэтому после преобразования к безразмерному виду получаем $n-k=9-4=5$ следующих критериев подобия:

$$\frac{q_F f(\theta)}{\lambda_1\Delta t}\left(\frac{\sigma}{\rho_1-\rho_2}\right)^{0,5}=f_8\left[\frac{\nu_1}{a_1};\ \frac{q}{\nu^2}\left(\frac{\rho_1-\rho_2}{\rho_1}\right)\left(\frac{\sigma}{\rho_1-\rho_2}\right)^{3/2}f^3(\theta);\right.$$
$$\left.\frac{q_F r_н\rho_2 f^2(\theta)}{T_н\lambda_1(\rho_1-\rho_2)};\ \frac{AT_н\sigma\lambda_1}{f(\theta)a_1(r_н\rho_2)^2}\left(\frac{\rho_1-\rho_2}{\sigma}\right)^{0,5}\right]. \tag{8.16}$$

Из этого уравнения следует, что при пузырьковом кипении в большом объеме прямая пропорциональность между плотностью теплового потока q_F и температурным напором нарушается, т. е. в этих условиях закон Ньютона — Рихмана теряет силу, несмотря на предположение о независимости теплофизических параметров от температуры.

Уравнения подобия (8.16) определяют также и условия кризиса теплоотдачи при кипении. При этом критерий $q_{F\,кр1}r_н\rho_2 f^2(\theta)/[T_н\lambda_1(\rho_1-\rho_2)]$ становится неопределяющим, так как содержит искомую величину — критический тепловой поток $q_{F\,кр1}$, который зависит от условий протекания процесса и не может быть выбран произвольно, если эти условия заданы.

Поэтому указанный неопределяющий критерий в условиях кризиса кипения зависит от трех определяющих критериев, входящих в уравнение (8.16). Следовательно, для определения критической плотности теплового потока $q_{F\,кр1}$ и критического температурного напора получаем два уравнения подобия:

$$\frac{q_{F\,кр1}\, r_н \rho_2 f^2(\theta)}{T_н \lambda_1 (\rho_1 - \rho_2)} = f_9\left[\frac{\nu_1}{a_1};\ \frac{g}{\nu_1^2}\left(\frac{\sigma}{\rho_1-\rho_2}\right)^{3/2} f^3(\theta)\left(\frac{\rho_1-\rho_2}{\rho_1}\right),\right.$$

$$\left.\frac{T_н \sigma \lambda_1}{f(\theta)\, a_1 (r_н \rho_2)^2}\left(\frac{\rho_1-\rho_2}{\sigma}\right)^{0,5}\right]; \qquad (8.17)$$

$$\frac{q_{F\,кр1}}{\lambda_1 \Delta t_{кр1}}\left(\frac{\sigma}{\rho_1-\rho_2}\right)^{0,5} f(\theta) = f_{10}\left[\frac{\nu_1}{a_1};\ \frac{g}{\nu_1^2}\left(\frac{\sigma}{\rho_1-\rho_2}\right)^{3/2} f^3(\theta)\left(\frac{\rho_1-\rho_2}{\rho_1}\right);\right.$$

$$\left.\frac{T_н \sigma \lambda_1}{f(\theta)\, a_1 (r_н \rho_2)^2}\left(\frac{\rho_1-\rho_2}{\sigma}\right)^{0,5}\right]. \qquad (8.18)$$

Если обозначить $\frac{q_F}{\lambda_1 \Delta \bar{t}}\left(\frac{\sigma}{\rho_1-\rho_2}\right)^{0,5} \equiv \overline{Nu}$ (критерий Нуссельта, или обратная величина безразмерного температурного напора); $\nu_1/a_1 \equiv Pr_1$ (критерий Прандтля); $\frac{g}{\nu_1^2}\left(\frac{\sigma}{\rho_1-\rho_2}\right)^{3/2}\left(\frac{\rho_1-\rho_2}{\rho_1}\right) \equiv Ar$ (критерий Архимеда); $\frac{q_F r_н \rho_2}{T_н \lambda_1 (\rho_1-\rho_2)} \equiv K_q$ и $\frac{T_н \sigma \lambda_1}{a_1 (r_н \rho_2)^2} \times \left(\frac{\rho_1-\rho_2}{\sigma}\right)^{0,5} \equiv K$, то уравнения (8.16)—(8.18) можно переписать в следующем виде:

$$\overline{Nu} f(\theta) = f_8[Pr_1,\ Ar f^3(\theta) K_q f^2(\theta),\ K/f(\theta)]; \qquad (8.19)$$

$$K_{q\,кр} f^2(\theta) = f_9[Pr_1,\ Ar f^3(\theta),\ K/f(\theta)]; \qquad (8.20)$$

$$\overline{Nu}_{кр} f(\theta) = f_{10}[Pr_1,\ Ar f^3(\theta),\ K/f(\theta)]. \qquad (8.21)$$

Некоторые результаты экспериментальных исследований теплоотдачи и ее кризиса при пузырьковом кипении в большом объеме. Функциональные связи f_8, f_9 и f_{10} между критериями подобия в уравнениях (8.19)—(8.21) необходимо определять опытным путем. При этом возникает затруднение, связанное с учетом влияния угла смачивания θ на теплоотдачу при пузырьковом кипении. Экспериментальные исследования этого вопроса весьма немногочисленны. Известна лишь одна работа [35], в которой показано, что величина θ существенно влияет на коэффициент теплоотдачи при кипении воды при нормальном давлении. Однако для кипения при высоком давлении, а также для других жидкостей этот вопрос не изучался. Поэтому при обработке результатов измерений теплоотдачи зависимость от краевого угла в уравнениях (8.19) — (8.21) не учитывалась. Это равносильно использованию в качестве характерного линейного размера вместо отрывного диаметра пузыря d_0 величины $\delta \equiv d_0/f(\theta) = \sqrt{\sigma/(\rho_1 - \rho_2)}$.

Далее необходимо заметить, что многие опыты свидетельствуют о слабом влиянии на теплоотдачу при пузырьковом кипении неметаллических жидкостей в большом объеме процессов перемешивания вдали от поверхности нагрева, вызванных подъемом пузырей пара*. Следовательно, критерий Архимеда, который является мерой отношения подъемной силы к силе вязкости, из уравнения (8.19) может быть удален. Однако в уравнениях (8.20) и (8.21) этот критерий следует сохранить, так как переход к пленочному кипению связан с действием подъемных сил, характеризующих «отжим» жидкости от охлаждаемой поверхности.

---

* При пузырьковом кипении расплавленных металлов в большом объеме процессы перемешивания вдали от поверхности нагрева, по-видимому, должны оказывать влияние на теплоотдачу.

Если учесть сказанное, то уравнение (8.19)—(8.21) можно переписать в следующем виде:

$$\overline{\mathrm{Nu}} = f_8\,(\mathrm{Pr_l},\ K_q,\ K); \tag{8.22}$$

$$\overline{K}_{q\mathrm{кр}} = f_9\,(\mathrm{Pr_l},\ K,\ \mathrm{Ar}); \tag{8.23}$$

$$\overline{\mathrm{Nu}}_{\mathrm{кр}} = f_{10}\,(\mathrm{Pr_l},\ K,\ \mathrm{Ar}). \tag{8.24}$$

Результаты измерений теплоотдачи при пузырьковом кипении смачивающих неметаллических жидкостей в большом объеме можно представить в виде следующего уравнения:

$$\overline{\mathrm{Nu}} = 0{,}0825\ \mathrm{Pr_l^{-0{,}50}}\ K_q^{0{,}7} K^{1/3}. \tag{8.25}$$

Если сюда подставим значения критериев подобия, то после вычислений получим выражение для температурного напора:

$$\Delta\bar{t} = \frac{10^3}{6{,}9}\,\frac{\mu_l^{0{,}45}\, C_{pl}^{0{,}12}\, T_{\mathrm{н}}^{0{,}37}\, q_F^{0{,}3}}{\lambda_l^{0{,}75}\,[\rho_2 r_{\mathrm{н}}/(\rho_1-\rho_2)]^{0{,}033}\,(\rho_1/\sigma)^{1/3}}. \tag{8.26}$$

Для коэффициента теплоотдачи имеем

$$\bar{\alpha} = 6{,}9\cdot 10^{-3}\,\frac{\lambda_l^{0{,}75}\, q_F^{0{,}7}\,[\rho_2 r/(\rho_1-\rho_2)]^{0{,}033}(\rho_1/\sigma)^{1/3}}{\mu_l^{0{,}45}\, C_{p_l}^{0{,}12}\, T_{\mathrm{н}}^{0{,}37}}. \tag{8.27}$$

Интересно отметить, что $\bar{\alpha} \approx \lambda_l^{0{,}75}$. Поэтому при кипении органических жидкостей, которые имеют малый по сравнению с водой коэффициент теплопроводности ($\approx(1/6)\lambda_{\mathrm{H_2O}}$), теплоотдача значительно ниже, чем при кипении воды.

Уравнение (8.25) позволяет приближенно оценить влияние краевого угла θ на теплоотдачу при пузырьковом кипении. Сопоставляя выражение (8.25) и (8.19), находим $\overline{\mathrm{Nu}} f(\theta) = 0{,}0825\mathrm{Pr_l^{-0{,}50}}[K_q f^2(\theta)]^{0{,}7}\ [K/f(\theta)]^{1/3}$, или $\overline{\mathrm{Nu}} = 0{,}082\mathrm{Pr_l^{-0{,}50}} K_q^{0{,}7}\ K^{1/3}[f(\theta)]^{0{,}07}$. Если примем $f(\theta) \approx 0{,}02\theta$, то получим $\overline{\mathrm{Nu}} \approx \theta^{0{,}07}$.

В соответствии с уравнением (8.14) соотношение (8.27) без учета влияния угла θ можно переписать в более простой форме:

$$\alpha = f_{11}\,(\text{род жидкости},\ p_{\mathrm{н}}) q_F^{0{,}7}. \tag{8.28}$$

При кипении воды на смачиваемой поверхности и $p \leqslant 100$ *атм* справедливо приближенное соотношение [23] $f_{11}\,(\mathrm{H_2O},\ p_{\mathrm{н}}) \approx 3p_{\mathrm{н}}^{0{,}15}$. Поэтому для воды

$$\bar{\alpha} \approx 3p_{\mathrm{н}}^{0{,}15} q_F^{0{,}7}. \tag{8.29}$$

Из уравнений (8.13) и (8.26) следует: $\Delta\bar{t} = f_{12}\,(\text{род жидкости},\ p_{\mathrm{н}}) q_F^{0{,}3}$. Для воды

$$f_{12}\,(\mathrm{H_2O},\ p_{\mathrm{н}}) \approx (1/3)p_{\mathrm{н}}^{0{,}15};\ \Delta\bar{t} \approx (1/3)p_{\mathrm{н}}^{0{,}15} q_F^{0{,}3}. \tag{8.30}$$

Аналогичные простые расчетные формулы можно получить и для теплоотдачи при кипении других жидкостей.

Результаты измерения плотности критического теплового потока, соответствующей переходу от пузырькового режима кипения к пленочному (первый кризис), можно представить в виде следующего уравнения [36]:

$$K_{q\mathrm{кр1}} = 142\mathrm{Pr_l^{0{,}6}} K^{-0{,}68}\mathrm{Ar}^{0{,}37}. \tag{8.31}$$

Подставив в это уравнение значения критериев подобия и выполнив преобразования, получим

$$q_{F\,\mathrm{кр1}} \approx 4700\,\frac{T_{\mathrm{н}}^{0{,}32}\,\sigma^{0{,}21}\,(\rho_1-\rho_2)^{0{,}48}\,(\rho_2 r)^{0{,}36}\,\lambda_l^{0{,}4}}{\rho_l^{0{,}31}\, C_{p_l}^{0{,}08}\,\mu_l^{0{,}14}}. \tag{8.32}$$

Приближенную оценку влияния краевого угла θ на критическую плотность теплового потока $q_{F\,\text{кр1}}$ получим, если сопоставим уравнения (8.20) и (8.21). В результате вычислений найдем $q_{F\text{кр1}} \approx \theta^{-0,21}$.

Гидродинамическая теория кризиса пузырькового кипения в большом объеме [37]. Гидродинамическая теория кризиса пузырькового кипения в большом объеме смачивающих неметаллических жидкостей основана на следующих упрощениях:

1) кризис кипения определяется в основном условиями движения жидкости и пара в двухфазном пограничном слое;

2) турбулизация в этом слое настолько интенсивна, что молекулярные вязкости жидкости μ_1 и пара μ_2 не оказывают заметного влияния на возникновение кризиса;

3) силы инерции в потоке пара значительно превышают силы инерции в струях жидкости, которые почти не поступают на поверхность нагрева после возникновения кризиса;

4) размеры поверхности нагрева достаточно велики по сравнению с размерами пузырей и пленок пара и поэтому не оказывают влияния на условия возникновения кризиса.

Из первого упрощения следует, что значение $q_{F\text{кр1}}$ определяется чисто гидродинамическими характеристиками двухфазного слоя и, в частности, определенным значением средней скорости пара $u_{2\text{кр}}$. Последняя зависит от действия подъемной силы, а также сил вязкости, давления, поверхностного натяжения и инерции. В соответствии со вторым упрощением вязкости μ_1 и μ_2 выпадают из рассмотрения. Градиент давления является следствием гидродинамической обстановки протекания процесса и не может быть задан наперед. Действие подъемной силы отражает величина $\rho_1 - \rho_2$, а действие силы поверхностного натяжения — σ.

В соответствии с третьим ограничением необходимо учесть силы инерции в потоке пара, т. е. ρ_2. Таким образом, «критическая» скорость пара определяется тремя величинами: $u_{2\text{кр}} = \varphi(\rho_1 - \rho_2,\ \sigma,\ \rho_2/g)$. Приводя это уравнение к безразмерному виду, получаем $\dfrac{u_{2\text{кр}}\sqrt{\rho_2}}{\sqrt[4]{\sigma(\rho_1-\rho_2)}} = \text{const}$.

Средняя скорость паровой фазы $u_{2\text{кр}}$ имеет такой же порядок величины, как и скорость парообразования, т. е. $u_{2\text{кр}} \sim \dfrac{q_{F\text{кр}}}{\rho_2 r_\text{н}}$. Подставив последнее соотношение в предыдущее, получим

$$q_{F\,\text{кр}} / [r_\text{н}\sqrt{\rho_2}\sqrt[4]{\sigma(\rho_1-\rho_2)}] = \text{const} = k. \tag{8.33}$$

Сопоставление этой формулы с результатами измерения $q_{F\text{кр1}}$ при кипении в большом объеме различных жидкостей позволяет сделать вывод о том, что приведенный приближенный анализ вскрывает наиболее существенные черты кризиса теплоотдачи при кипении, хотя и не учитывает всех возможных факторов, влияющих на него. При этом величина k_1 для данной жидкости почти не зависит от давления.

Если принять в качестве среднего значения для первого кризиса $k_1 = 0{,}16$ и для второго $k_2 = (1/6)k_1$, то получим следующие формулы для оценки плотностей критических тепловых потоков для первого и второго кризисов кипения [42]:

$$q_{F\,\text{кр1}} \approx 1800 r_\text{н}\sqrt{\rho_2}\sqrt[4]{\sigma(\rho_1-\rho_2)}; \tag{8.34}$$

$$q_{F\,\text{кр2}} \approx 300 r_\text{н}\sqrt{\rho_2}\sqrt[4]{\sigma(\rho_1-\rho_2)}. \tag{8.35}$$

Формулы (8.31) и (8.33) дают примерно одинаковые значения критических тепловых потоков, несмотря на то, что их получили исходя из различных предпосылок. В связи с этим интересно отметить, что уравнение (8.33) получено в работе Зубера из анализа условий устойчивости пленки пара на поверхности нагрева.

Современный обзор результатов исследования критических тепловых потоков при вынужденном течении жидкостей внутри труб представляет работа Тонга [38].

Глава 9. ТЕПЛООТДАЧА ПРИ КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ ЖИДКОСТЕЙ

§ 9.1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ТЕПЛООТДАЧИ ПРИ ПЛЕНОЧНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ НА ВЕРТИКАЛЬНОЙ ПЛАСТИНЕ

Особенности механизма теплоотдачи при пленочной конденсации паров неметаллических жидкостей. Рассмотрим особенности механизма теплоотдачи при конденсации пара неметаллических жидкостей на твердых поверхностях. Процесс конденсации пара на поверхности может протекать при выполнении двух условий: имеется отвод тепла через поверхность конденсации; на этой поверхности имеются центры конденсации, т. е. зародыши жидкой фазы (мелкие капли, пылинки, заряды). Различают два вида конденсации на поверхности.

Пленочная конденсация наблюдается на смачиваемых поверхностях, когда конденсат, образовавшийся на твердой поверхности, стекает по ней под действием каких-либо сил (например, силы тяжести) в виде сплошной пленки. Этот вид конденсации наиболее часто встречается в теплообменных аппаратах.

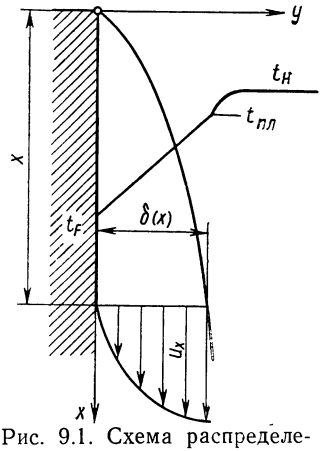


Рис. 9.1. Схема распределения температуры в пленке конденсата

Капельная конденсация происходит на несмачиваемых поверхностях, при этом конденсат образуется на твердой поверхности в виде отдельных капель, которые под действием каких-либо сил удаляются с поверхности. Капельная конденсация обычно наблюдается в конденсаторах ртутного пара.

Для некоторых случаев характерна *смешанная* конденсация, когда на одних частях поверхности устанавливается пленочный режим, а на других — капельный.

В результате измерений установлено, что при пленочной конденсации неметаллических паров интенсивность теплоотдачи примерно на порядок ниже, чем при капельной. Причина этого явления заключается в том, что пленка конденсата имеет сравнительно большое термическое сопротивление, которое в основном и определяет интенсивность теплоотдачи при пленочной конденсации неметаллических паров*.

Теплоотдача при пленочной конденсации в настоящее время изучена значительно подробнее, чем при капельной. На рис. 9.1 показана схема распределения температуры при пленочной конденсации. Насыщенный пар, имеющий температуру $t_н$, конденсируется на внешней поверхности пленки конденсата, который стекает вниз под действием силы тяжести. Температура этой поверхности пленки $t_{пл}$ несколько отличается от температуры насыщения $t_н$. Разница температур $t_н - t_{пл}$ обусловлена конечной скоростью перемещения молекул пара из его объема к поверхности пленки.

Тепло, которое выделяется при образовании жидкой фазы, передается через пленку конденсата путем теплопроводности и конвекции к твердой поверхности, имеющей температуру $t_F < t_{пл} < t_н$. Поэтому в пленке наблюдается перепад температуры $t_{пл} - t_F$. Часть этого тепла «смывается» пленкой вниз.

Так как $t_F < t_н$, то конденсат в пленке несколько переохлаждается.

Влияние различных факторов на интенсивность теплоотдачи при пленочной конденсации. На интенсивность теплоотдачи при пленочной конденсации наибольшее влияние оказывают следующие факторы:

---

* При пленочной конденсации паров металлов термическое сопротивление пленки конденсата сравнительно невелико. Основным здесь является термическое сопротивление от пара к пленке и от пленки к поверхности нагрева, т. е. термическое сопротивление контакта.

1) скорость и направление течения пара;
2) примеси воздуха к конденсирующемуся пару;
3) форма, размер и расположение твердой поверхности конденсации;
4) давление насыщенного пара;
5) состояние твердой поверхности.

Скорость и направление течения пара оказывают существенное влияние на интенсивность теплоотдачи посредством трения между паром и пленкой. При давлении $p \geqslant 1$ *атм* и скорости водяного пара $u_0 \geqslant 10$ *м/с* это влияние значительно, так как пленка конденсата разрушается потоком пара.

Примеси воздуха или другого газа в конденсирующемся паре резко увеличивают термическое сопротивление на внешней поверхности пленки. Здесь собираются молекулы газа, через слой которого молекулы пара диффундируют к пленке. Интенсивность теплоотдачи снижается более чем в два раза, если в неподвижном паре имеется примесь всего 1% (по массе) неконденсирующегося газа.

Форма, размеры и расположение твердой поверхности конденсации в поле силы тяжести оказывают существенное влияние на интенсивность теплоотдачи при конденсации, так как все эти факторы определяют условия стекания пленки, а следовательно, ее толщину и термическое сопротивление.

С увеличением давления насыщенного пара интенсивность теплоотдачи при пленочной конденсации возрастает (при зафиксированной геометрии поверхности конденсации и заданном температурном напоре).

Состояние твердой поверхности. На окисленных и шероховатых поверхностях пленка оказывается более толстой, чем на гладких. Это приводит к заметному снижению интенсивности теплоотдачи, которое достигает 20—30%.

Перегрев пара не оказывает заметного влияния на теплоотдачу при пленочной конденсации, так как вблизи пленки пар имеет температуру насыщения. С повышением вязкости конденсата толщина пленки увеличивается и теплоотдача ухудшается. Возрастание плотности и теплопроводности конденсата приводит к увеличению интенсивности теплоотдачи.

Постановка и математическая формулировка задачи о пленочной конденсации на вертикальной пластине. Рассмотрим расчет интенсивности теплоотдачи при пленочной конденсации на вертикальной пластине. Решение этой сравнительно простой задачи позволяет наглядно продемонстрировать влияние различных факторов (в том числе зависимости теплофизических параметров конденсата от температуры) на теплоотдачу при пленочной конденсации.

Необходимо определить местную погрешность теплового потока q_F на вертикальной поверхности конденсации для следующих условий однозначности.

Геометрические условия задают вертикальную гладкую пластину, на которой происходит пленочная конденсация (см. рис. 9.1). Предполагается, что толщина пленки конденсата $\delta(x)$ мала по сравнению с расстоянием x от верхнего края пластины $\delta(x) \ll x$. Иначе говоря, для пленки конденсата выполняется основное приближение теории гидродинамического пограничного слоя.

Физические условия указывают, что конденсируется чистый, сухой, насыщенный и неподвижный пар, имеющий температуру насыщения $t_н$. Течение пленки конденсата является ламинарным и ползущим, т. е. силы инерции в пленке малы по сравнению с силами вязкости и веса. Конвективный перенос тепла в пленке мал по сравнению с теплопроводностью, а трение пленки о пар мало́ по сравнению с трением конденсата о пластину.

Температура на внешней поверхности пленки равна температуре насыщенного пара $t_н$. Вязкость, теплопроводность и плотность конденсата являются заданными функциями от температуры : $\mu_1 = \mu_1(t)$, $\lambda_1 = \lambda_1(t)$, $\rho_1 = \rho_1(t)$. Действием сил поверхностного натяжения и переохлаждением конденсата пренебрегаем.

Временные условия указывают, что процесс конденсации стационарный.

Граничные условия:

на поверхности пластины

$$u_x|_{y=0}=0 \text{ и } t|_{y=0}=t_F;$$

на поверхности пленки

$$t|_{y=\delta}=t_н>t_F;\ \frac{\partial u_x}{\partial y}\Big|_{y=\delta-0}\approx 0. \qquad (9.1)$$

Так как конденсат прилипает к поверхности конденсации, а лучистый теплообмен отсутствует, то для определения местного значения плотности теплового потока q_F следует воспользоваться законом Био — Фурье:

$$-q_F=-\left[\lambda_1(t)\frac{\partial t}{\partial y}\right]_{y=+0}. \qquad (9.2)$$

Поле температуры в пленке конденсата описывается уравнением Фурье — Остроградского, которое для принятых условий однозначности получает следующий вид:

$$\frac{\partial}{\partial y}\left[\lambda_1(t)\frac{\partial t}{\partial y}\right]=0. \qquad (9.3)$$

В граничные условия (9.1) входит толщина пленки конденсата $\delta(x)$. Определим ее из баланса тепла, составленного для элемента пленки dx шириной 1 *м*:

$$q_F=r_н\frac{d}{dx}\int_0^{\delta(x)}u_x\rho_1(t)\,dy. \qquad (9.4)$$

Поле скорости u_x в пленке конденсата описывается уравнением Навье — Стокса, которое с учетом принятых условий однозначности имеет вид

$$g[\rho_1(t)-\rho_2]+\frac{\partial}{\partial y}\left[\mu_1(t)\frac{\partial u_x}{\partial y}\right]=0. \qquad (9.5)$$

Аналогичная постановка задачи о теплоотдаче при пленочной конденсации, но при постоянных значениях теплофизических параметров конденсата (ρ_1, λ_1, μ_1 = = const) была предложена Нуссельтом [39].

Решение задачи о пленочной конденсации на вертикальной пластине с учетом зависимости физических параметров конденсата от температуры. Интегрируя выражение (9.3), находим

$$\partial t/\partial y = C(x)/\lambda_1(t), \qquad (9.6)$$

где $C(x)$ — произвольная функция от x. Для определения $C(x)$ проинтегрируем уравнение (9.6) в пределах от $y=0$ до $y=\delta(x)$. После преобразований получим $C(x)=\lambda_{1ср}\,\Delta t/\delta(x)$, где $\lambda_{ср}\equiv(1/\Delta t)\int_{t_F}^{t_н}\lambda_1(t)dt$ — среднее интегральное значение коэффициента теплопроводности конденсата в интервале температур $t_F\leqslant t\leqslant t_н$; $\Delta t\equiv t_н-t_F$ — температурный напор в пленке. Подставив найденное выражение для $C(x)$ в уравнение (9.6), найдем

$$\frac{\partial t}{\partial y}=\frac{\lambda_{1ср}\,\Delta t}{\lambda_1(t)\delta(x)}. \qquad (9.7)$$

Подставив выражение (9.7) в уравнение (9.2), получим следующее выражение для плотности теплового потока:

$$q_F=\lambda_{1ср}(\Delta t/\delta(x)). \qquad (9.8)$$

Для определения толщины пленки $\delta(x)$ проинтегрируем выражение (9.5):

$$\int_y^{\delta(x)}[\rho_1(t)-\rho_2]\,g\,dy+\int_{\mu_1(t)(\partial u_x/\partial y)}^{0}d[\mu_1(t)(\partial u_x/\partial y)]=0,$$

ткуда

$$\mu_1(t)(\partial u_x/\partial y) = g\int_y^{\delta(x)}[\rho_1(t)-\rho_2]\,dy.$$

Интегрируя вторично, находим $u_x = g\int_0^y dy/\mu_1(t)\int_y^{\delta(x)}[\rho_1(t)-\rho_2]\,dy$.

Подставив последнее уравнение, а также выражение (9.8) в уравнение (9.4), получим

$$\lambda_{1cp}\frac{\Delta t}{\delta(x)} = r_н g\frac{d}{dx}\left\{\int_0^{\delta(x)}\rho_1(t)\,dy\int_0^y\frac{dy}{\mu_1(t)}\int_0^{\delta(x)}[\rho_1(t)-\rho_2]\,dy\right\}.$$

В последнем уравнении заменим y новой переменной. Из уравнения (9.7) найдем $y = \lambda_1(t)\delta(x)\partial t/(\lambda_{1cp}\Delta t)$. Подставив последнее соотношение в предыдущее и заменив пределы интегрирования, получим

$$\frac{\lambda_{1cp}\Delta t}{\delta(x)} = r_н g\frac{d}{dx}\left[\frac{\delta^3(x)}{\lambda_{1cp}^3\Delta t^3}\int_{t_F}^{t_н}\lambda_1(t)\rho_1(t)\,dt\int_{t_F}^{t}\frac{\lambda_1(t)\,dt}{\mu_1(t)}\int_t^{t_н}\lambda_1(t)[\rho_1(t)-\rho_2]\,dt\right].$$

Если обозначить

$$\int_{t_F}^{t_н}\lambda_1(t)\rho_1(t)\,dt\int_{t_F}^{t}\frac{\lambda_1(t)\,dt}{\mu_1(t)}\int_t^{t_F}\lambda_1(t)[\rho_1(t)-\rho_2]\,dt \equiv F(t_н, t_F), \qquad (9.9)$$

то предыдущее уравнение можно переписать в более простой форме:

$$\frac{\lambda_{cp}^4\Delta t^4}{r_н F(t_н, t_F)} = \delta(x)\frac{d\delta^3(x)}{dx} = 3\delta^3(x)\frac{d\delta(x)}{dx}.$$

Интегрируя это уравнение и учитывая граничное условие $\delta(0) = 0$, получаем следующее выражение для толщины пленки: $\delta(x) = \{(4/3)x/[r_н F(t_н, t_F)]\}^{0,25}\Delta t\lambda_{1cp}$. Подставив значение $\delta(x)$ в уравнение (9.8), найдем решение задачи

$$q_F = (3/4)[r_н F(t_н t_F)/x]^{0,25}. \qquad (9.10)$$

Из уравнения (9.10) следует, что закон Ньютона — Рихмана здесь не выполняется. Экспериментальная проверка уравнения (9.10) подтвердила правильность полученного результата при пленочной конденсации пара глицерина.

Если теплофизические параметры конденсата слабо изменяются в заданном интервале температур, то величины λ_1, ρ_1 и μ_1 можно рассматривать в качестве постоянных, выбранных при средней температуре пленки $t_{cp} = 0{,}5(t_F + t_н)$.

В этом случае соотношение (9.9) значительно упрощается:

$$F(t_F, t_н) \equiv \frac{\lambda_{1cp}^3\rho_{1cp}^2}{\mu_{1cp}}g\int_{t_F}^{t_н}dt\int_t^{t_н}(1-\rho_2/\rho_{1cp})\,dt\int_{t_F}^{t}dt =$$

$$= (g\lambda_{1cp}^3\rho_{1cp}^2/3\mu_{1cp})(1-\rho_2/\rho_{1cp})\Delta t^3.$$

Подставив это выражение для $F(t_н, t_F)$ в уравнение (9.10), получим следующее выражение для q_F, найденное Нуссельтом*:

$$q_{FN} = \left\{\frac{1}{4}\frac{gr_н\lambda_{1cp}^3\rho_{1cp}}{\mu_{1cp}\Delta t x}\left(1-\frac{\rho_2}{\rho_{1cp}}\right)\right\}^{0,25}\Delta t. \qquad (9.11)$$

* Формула Нуссельта получается, если в уравнении (9.11) принять $\rho_2/\rho_{1cp} \ll 1$.

Таким образом, и при постоянных теплофизических параметрах конденсата закон Ньютона — Рихмана для теплоотдачи при пленочной конденсации не выполняется.

Чтобы выяснить характер влияния температурной зависимости теплофизических параметров конденсата на теплоотдачу, было вычислено отношение $q_F/q_{FH} = \alpha/\alpha_N$ при различных значениях величин $\mu_{1н}/\mu_{1F}$, $\lambda_{1н}/\lambda_{1F}$ при $\rho = \text{const}$, $\rho_2 \ll \rho_1$ и при условии, что функции $\lambda_1(t)$ и $\mu_1(t)$ в соотношении (9.9) можно представить в виде прямых линий. Результаты вычислений [40] представлены на рис. 9.2 в виде графика функции $\alpha/\alpha_N = f(\mu_{1н}/\mu_{1F}, \lambda_{1н}/\lambda_{1F})$.

Таким образом, изменение вязкости и теплопроводности в пленке конденсата может оказать заметное влияние на теплоотдачу при пленочной конденсации.

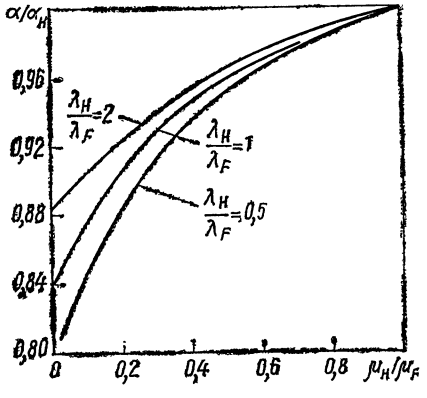


Рис. 9.2. Зависимость теплоотдачи при пленочной конденсации от температуры при изменении теплофизических свойств жидкости

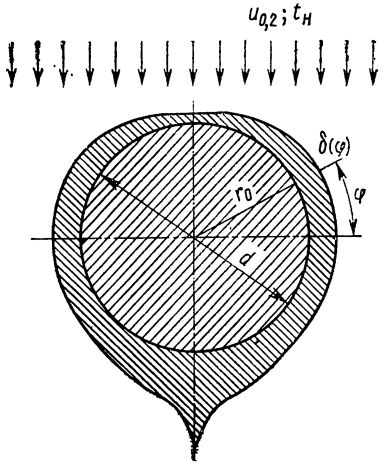


Рис. 9.3. Схема пленочной конденсации на горизонтальном цилиндре, обдуваемом потоком пара

Результаты экспериментальных исследований теплоотдачи при пленочной конденсации [41] медленно движущегося пара, когда $\rho_2 u_2^2 \leqslant 30$, приводят к выводу, что формула (9.11) справедлива, если число Рейнольдса для пленки ${}^{\delta}\overline{\mathrm{Re}}_1 \equiv \frac{\delta \bar{u}_1 \delta(x)}{\nu_{1ср}}$ не превышает 100.

§ 9.2. ТЕПЛООТДАЧА ПРИ КОНДЕНСАЦИИ ДВИЖУЩЕГОСЯ ПАРА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ НА ГОРИЗОНТАЛЬНОМ ЦИЛИНДРЕ

Постановка задачи. Рассмотрим процесс теплоотдачи при пленочной конденсации пара неметаллической жидкости на горизонтальном цилиндре при следующих условиях однозначности.

Геометрические условия задают длинный горизонтальный цилиндр диаметром d с гладкой поверхностью. Его омывает (под прямым углом с осью цилиндра) поток пара, направленный сверху вниз (рис. 9.3).

Физические условия указывают, что пар неметаллической жидкости является чистым, сухим и насыщенным, а его конденсат смачивает поверхность цилиндра. Поэтому происходит пленочная конденсация. Заданы постоянные физические параметры пара ν_2, ρ_2, конденсата ν_1, a_1, λ_1 и скрытая теплота парообразования $r_н$. Предполагается, что действием сил поверхностного натяжения можно пренебречь.

Временные условия задают стационарный процесс теплоотдачи.

Граничные условия
на поверхности цилиндра

$$\mathbf{u}|_{r=r_0}=0 \text{ и } t|_{r=r_0}=t_F;$$

на внешней, свободной поверхности пленки конденсата заданы два условия:

$$\mu_1 \frac{\partial u_{1\varphi}}{\partial r}\bigg|_{r_0+\delta(\varphi)-0}=\xi(\mathrm{Re}_2, \varphi)\frac{\rho_2 u_{02}^2}{2g};$$

$$-\lambda_1 \frac{\partial t_1}{\partial r}\bigg|_{r_0+\delta(\varphi)-0}=\frac{\rho_1 r_н}{r_0}\frac{d}{d\varphi}\int_{r_0}^{r_0+\delta(\varphi)} u_1 \varphi dr,$$

т. е. заданы условия трения пленки конденсата о пар и условие теплообмена на внешней поверхности пленки. Здесь $\xi(\mathrm{Re}_2, \varphi)$ — локальный коэффициент трения пленки о пар, а $\mathrm{Re}_2 = u_0 (d + 2^{\varphi}\bar{\delta})/\nu_2 \approx u_0 d/\nu_2$ — число Рейнольдса потока пара.

Кроме того, задана температура свободной поверхности пленки $t|_{r_0+\delta(\varphi)} = t_н > t_F$.

В этих условиях необходимо определить на поверхности цилиндра среднюю по периметру плотность теплового потока $\bar{q}_F = -\frac{\lambda_1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\partial t_1}{\partial r}\Big|_{r_0+0} d\varphi$. Распределение температуры t_1 и скорости $\mathbf{u}_1$ в пленке подчиняется следующим уравнениям:

$$(\mathbf{u}_1, \operatorname{grad} t_1) - a_1\nabla^2 t_1 = 0;\ (\mathbf{u}_1, \operatorname{grad})\mathbf{u}_1 = \mathbf{g}(1-\rho_2/\rho_1) - (1/\rho_1)\operatorname{grad} p_1 + \nu_1\nabla^2\mathbf{u}_1;$$

$$\operatorname{div}\mathbf{u}_1 = 0.$$

Если ввести в эти уравнения и граничные условия избыточную температуру $\vartheta_1 \equiv t_н - t_1$, то получим

$$\left.\begin{gathered}
q_F=\frac{\lambda_1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\partial\vartheta_1}{\partial r}\Big|_{r_0+0} d\varphi;\\
(u, \operatorname{grad}\vartheta_1) - a_1\nabla^2\vartheta_1 = 0;\\
(\mathbf{u}, \operatorname{grad})\mathbf{u}_1 = \mathbf{g}(1-\rho_2/\rho_1) = (1/\rho_1)\operatorname{grad} p_1 + \nu_1\nabla^2\mathbf{u}_1;\\
\operatorname{div}\mathbf{u}_1 = 0;\\
\mathbf{u}_1|_{r_0}=0;\ \vartheta_1|_{r_0}=t_н-t_F\equiv\Delta t;\ \vartheta_1|_{r_0+\delta(\varphi)}=0;\\
+\lambda_1\frac{\partial\vartheta_1}{\partial r}\Big|_{r_0+\delta(\varphi)-0}=\frac{\rho_1 r_н}{r_0}\frac{d}{d\varphi}\int_{r_0}^{r_0+\delta(\varphi)} u_{1\varphi}\, d\varphi;\\
\mu_1\frac{\partial u_{1\varphi}}{\partial r}\Big|_{r_0+\delta(\varphi)-0}=\xi\left(\frac{u_{02}\, d}{\nu_2}, \varphi\right)\frac{\rho_2 u_{02}^2}{2}.
\end{gathered}\right\} \qquad (9.12)$$

Условия подобия. Из уравнений (9.12) находим систему параметров, которые определяют среднее значение плотности теплового потока на поверхности цилиндра:

$$^{\varphi}\bar{q}_F = f_1(\lambda_1, a_1, \nu_1, \rho_1 - \rho_2, \rho_1, d, \Delta t, \rho_1 r_н/r_0, \rho_2 u_{02}^2, \mathrm{Re}_2). \qquad (9.13)$$

Соотношение (9.13) содержит $n = 10$ размерных самостоятельных входящих величин, $k = 5$ групп величин с независящими друг от друга единицами. Поэтому после приведения его к безразмерному виду получаем $n - k = 10 - 5 = 5$ критериев:

$$^{\varphi}\bar{q}_F d/(\lambda_1\Delta t)\equiv{}^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}};\ \nu_1/a_1\equiv\mathrm{Pr}_1;\ (gd^3/\nu_1^2)(1-\rho_2/\rho_1)=\mathrm{Ar};$$

$$\frac{r_н}{c_{p1}\Delta t}\equiv K;\quad \pi\equiv\frac{\rho_2 u_{02}^2}{[gd\rho_1(1-\rho_2/\rho_1)]},$$

а уравнение (9.13) принимает следующий вид:

$$^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}} = f_2\,(\mathrm{Pr}_1,\ \mathrm{Ar},\ K,\ \pi,\ \mathrm{Re}_2). \tag{9.14}$$

Если конденсация происходит при низком давлении насыщенного пара, то плотность пара мала по сравнению с плотностью конденсата, т. е. $\rho_2 \ll \rho_1$. В этом случае $\rho_2/\rho_1 \ll 1$. Следовательно, $\mathrm{Ar} \equiv (gd^3/\nu_1^2)(1 - \rho_2/\rho_1) \approx gd^3/\nu_1^2 \equiv \mathrm{Ga}$ (Ga— критерий Галилея) и $\pi \equiv \dfrac{\rho_2 u_{02}^2}{gd\rho_1\,(1-\rho_1/\rho_2)} \approx \dfrac{\rho_2 u_{02}^2}{gd\rho_1}$. Тогда вместо уравнения (9.14) имеем

$$^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}} = f_3\,(\mathrm{Pr}_1,\ \mathrm{Ga},\ K,\ \pi,\ \mathrm{Re}_2). \tag{9.15}$$

Теплоотдача при конденсации неподвижного пара на горизонтальном цилиндре. Если конденсирующийся на цилиндре пар неподвижен, то $\mathbf{u}_{02} = 0$, $\pi = 0$ и $\mathrm{Re}_2 = 0$. В этом случае уравнение (9.15) принимает более простой вид:

$$^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}}_0 = f_3\,(\mathrm{Pr}_1,\ \mathrm{Ga},\ K,\ 0,\ 0) = f_4\,(\mathrm{Pr}_1,\ \mathrm{Ga},\ K). \tag{9.16}$$

Здесь зависимость $^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}}$ от Pr_1, Ga и K найдена аналитическим путем [39]. При этом в дополнение к перечисленным условиям однозначности принималось, что течение пленки является ползущим и что конвективный перенос тепла вдоль пленки мал по сравнению с теплопроводностью поперек нее.

В результате интегрирования уравнений (9.12), которые при этих ограничениях получают значительно более простой вид, в работе [39] найдено, что

$$^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}}_0 = 0{,}725\,\sqrt[4]{\mathrm{Pr}_1\,\mathrm{Ga}\,K}. \tag{9.17}$$

Этой формулой можно пользоваться для расчета теплоотдачи при малой скорости конденсирующегося пара, когда

$$\rho_2 u_{02}^2 \leqslant 30. \tag{9.18}$$

При этом теплофизические параметры конденсата следует выбирать при средней температуре пленки $t_{1\mathrm{ср}} = (1/2)(t_F + t_{\mathrm{н}})$.

Теплоотдача при конденсации движущегося пара на горизонтальном цилиндре. Если скорость конденсирующегося пара настолько велика, что условие (9.18) не выполняется, т. е. $\rho_2 u_{02}^2 > 30$, то для расчета теплоотдачи необходимо учитывать также критерии подобия π и Re_2, которые входят в уравнение (9.13). Это уравнение можно существенно упростить, если принять, что критерии Pr_1, Ga и K влияют на теплоотдачу движущегося пара так же, как это наблюдается для неподвижного пара*. Тогда вместо уравнения (9.15) получим

$$^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}} = f_5\,(\mathrm{Pr}_1\,\mathrm{Ga}\,K,\ \pi,\ \mathrm{Re}). \tag{9.19}$$

Так как при конденсации неподвижного пара

$$^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}}_0 = f_6\,(\mathrm{Pr}_1\,\mathrm{Ga}\,K), \tag{9.20}$$

то из уравнений (9.19) и (9.20) следует, что

$$^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}} = f_7\,(^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}}_0,\ \pi,\ \mathrm{Re}_2). \tag{9.21}$$

Более подробный анализ условий подобия для рассматриваемого процесса теплоотдачи показал, что уравнение (9.21) удобнее представить в иной, эквивалентной форме:

$$^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}}/^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}}_0 = f_8\,(^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}}_0,\ ^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}}_0\ \pi,\ \mathrm{Re}_2), \tag{9.22}$$

---

* Такое упрощение можно обосновать, если принять систему ограничений, использованную в работе [39].

где

$$^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}}/{}^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}}_0=(^{\varphi}\bar{\alpha}d/\lambda_1)\,(\lambda_1/{}^{\varphi}\bar{\alpha}_0\,d)={}^{\varphi}\bar{\alpha}/{}^{\varphi}\bar{\alpha}_0;$$

$$^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}}_0\,\pi=\frac{^{\varphi}\bar{\alpha}_0\,d}{\lambda_1}\,\frac{\rho_2 u_{02}^2}{d\rho_1}=\frac{\rho_2 u_{02}^2\,\alpha_0}{\lambda_1\rho_1}\equiv\pi_1.$$

Поэтому соотношение (9.20) можно записать в виде

$$^{\varphi}\bar{\alpha}/{}^{\varphi}\bar{\alpha}_0=f_8\,(^{\varphi}\overline{\mathrm{Nu}}_0,\,\pi_1,\;\mathrm{Re}_2). \tag{9.23}$$

Для определения вида функции f_8 в уравнении (9.23) измерялась [41] теплоотдача при пленочной конденсации водяного насыщенного пара при различных скоростях его движения сверху вниз и при различных давлениях насыщения ($p_н \approx 0{,}9 \div 0{,}5$ *атм*). Результаты этих измерений можно представить с погрешностью $\pm 7{,}5\%$ в виде следующего приближенного уравнения:

$$^{\varphi}\bar{\alpha}/{}^{\varphi}\bar{\alpha}_0\approx 173\pi_1^{0,167}/(\mathrm{Re}_2^{0,175}\;\overline{\mathrm{Nu}}_0^{0,7}). \tag{9.24}$$

Если в соотношение (9.24) подставить значения критериев π_1, Re_2 и Nu_0, то после преобразований формула для расчета коэффициента теплоотдачи примет следующий вид [41]:

$$\frac{^{\varphi}\bar{\alpha}}{^{\varphi}\bar{\alpha}_0}\approx 33{,}2\left(\frac{u_{02}^2\,\rho_2}{\rho_1\,d}\right)^{0,08}\left(\frac{3600\rho_1\,r_н\,d^3}{\lambda_1\,\mu_1\,\Delta t}\right)^{-0,125}. \tag{9.25}$$

Эта формула справедлива при $\rho_2 u_2^2 = 40 \div 600$ *кг* /(*сек*$^2\cdot$*м*).

Глава 10. ЛУЧИСТЫЙ ТЕПЛООБМЕН В СИСТЕМЕ ДВУХ ТЕЛ

Лучистый теплообмен в существующих стационарных энергетических реакторах имеет второстепенное значение по сравнению с конвективным теплообменом и теплопроводностью. При этом во многих случаях оказывается возможным ограничиться расчетом лучистого теплообмена между двумя телами, разделенными прозрачной средой. Поэтому в настоящей главе изложены лишь основные понятия и законы теплового излучения и приведены наиболее простые расчеты лучистого теплообмена в системе двух тел.

Феноменологический метод исследования лучистого теплообмена. При феноменологическом методе исследования простейших процессов лучистого теплообмена принимается:

1) дискретная структура лучистой энергии, а также дискретный характер процессов ее излучения и поглощения не принимаются во внимание;

2) в качестве фундаментальных законов физики используются:

а) закон сохранения энергии для получения расчетных соотношений между плотностями различных лучистых потоков на поверхности тела;

б) первое и второе начала термодинамики в виде законов Стефана — Больцмана и Кирхгофа для собственного равновесного излучения;

3) в качестве гипотезы используется предположение о существовании местного термодинамического равновесия, а также гипотеза Ламберта о независимости яркости собственного и отраженного излучений от направления;

4) коэффициент излучения черного тела σ_0, а также коэффициент поглощения A и степень черноты ε реальных тел, участвующих в лучистом теплообмене, определяют экспериментальным путем.

Простейшие понятия и основные ограничения. Следуя первой особенности феноменологического метода, введем в рассмотрение основные понятия лучистого тепло-

обмена без использования дискретных микроскопических характеристик этого процесса.

Лучистой энергией называют энергию колебаний непрерывного электромагнитного поля. Свойства лучистой энергии существенно зависят от длины волны λ этих колебаний. В интервале 0,8 *мкм* $\leqslant \lambda \leqslant$ 40,0 *мкм* лучистая энергия обладает свойствами теплового излучения. К этим свойствам прежде всего следует отнести способность теплового излучения к испусканию, распространению, поглощению, отражению и пропусканию.

Лучеиспусканием называют процесс превращения внутренней энергии тела в лучистую энергию. Эта энергия выходит из массы тела через его поверхность в окружающее пространство. Лучеиспускание присуще всем телам и зависит от их температуры и физических свойств. В непрозрачных твердых телах выходящая наружу лучистая энергия генерируется в весьма тонких слоях около поверхности тела. Поэтому изучают лучеиспускание поверхности тела, не рассматривая процессы образования лучистой энергии в его массе.

Лучеиспускание может быть *непрерывным* или *селективным* (избирательным). Непрерывное лучеиспускание охватывает весь спектр излучения (от $\lambda = 0$ до $\lambda \to \infty$), а селективное — только его отдельные диапазоны (для некоторых газов и паров). Лучеиспускание может быть *диффузным* или *направленным*. При диффузном лучеиспускании лучистая энергия излучается равномерно по всем направлениям полусферы.

Переносом лучистой энергии называют процесс ее распространения. Характер этого процесса определяется физическими свойствами среды, в которой происходит перенос излучения, а также спектральным составом излучения.

Поглощением называют процесс превращения во внутреннюю энергию части лучистой энергии, попавшей на тело. Поглощение, так же как и излучение, присуще всякой вещественной среде. Попавшая на тело лучистая энергия частично поглощается, частично отражается от него, а частично проходит сквозь тело без превращения в другие виды энергии.

Отражение может быть *диффузным* или *зеркальным*. В первом случае отраженная лучистая энергия распределяется равномерно по всем направлениям в пределах полусферы. При зеркальном отражении выполняется известный закон геометрической оптики: угол отражения лучистой энергии от тела равен углу падения.

Совокупность процессов испускания, переноса, поглощения, отражения и пропускания теплового излучения называют *лучистым теплообменом*. Лучистый теплообмен может протекать и между телами с одинаковой температурой. Однако результирующий перенос тепла от тела к телу в этом случае будет отсутствовать (в силу второго начала термодинамики). Такой процесс лучистого теплообмена называют *равновесным*, а такое равновесие — *динамическим*.

Тепловое излучение — единственный вид излучения, которое может быть равновесным. Лучистый теплообмен может протекать и при отсутствии вещественной среды между телами.

Введем понятия о воображаемых телах с предельными свойствами по отношению к тепловому излучению.

Белым называют тело, которое диффузно отражает все падающее на него тепловое излучение, ничего не поглощая и не пропуская.

Прозрачным (*диатермичным*) называют тело, которое пропускает все падающее на него тепловое излучение, ничего не поглощая и не отражая.

Черным называют тело, которое поглощает все падающее на него тепловое излучение, ничего не пропуская и не отражая.

При расчетах лучистого теплообмена находят применение следующие простейшие понятия:

Поток излучения Q, *вт*, — количество лучистой энергии, излучаемой во всем диапазоне спектра ($0 \leqslant \lambda \leqslant \infty$) и проходящей через поверхность F.

Поверхностная плотность потока излучения E, *вт/м*^{2}, — поток лучистой энергии, проходящей через единицу поверхности F во всех направлениях полусферического телесного угла $E \equiv dQ/dF$. Следовательно, поток излучения равен $Q = \int_F E_\nu dF$.

Если величина E на поверхности F постоянна, то

$$Q = EF. \tag{10.1}$$

Лучистость B, *вт/(сек·м*^{2}) — поток излучения d^2Q, проходящий в данном направлении ϑ, отнесенный к единице телесного угла $d\omega$ и единице поверхности dF_ϑ, ортогональной к выбранному направлению ϑ (рис. 10.1):

$$B \equiv d^2Q/(dF_\vartheta d\omega). \tag{10.2}$$

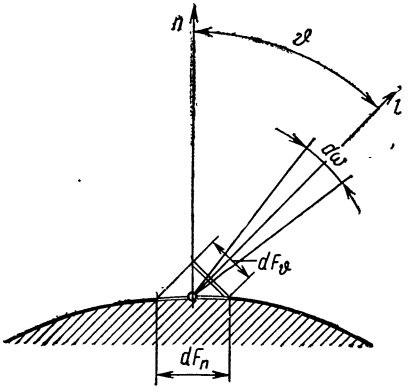


Рис. 10.1. К определению яркости излучения

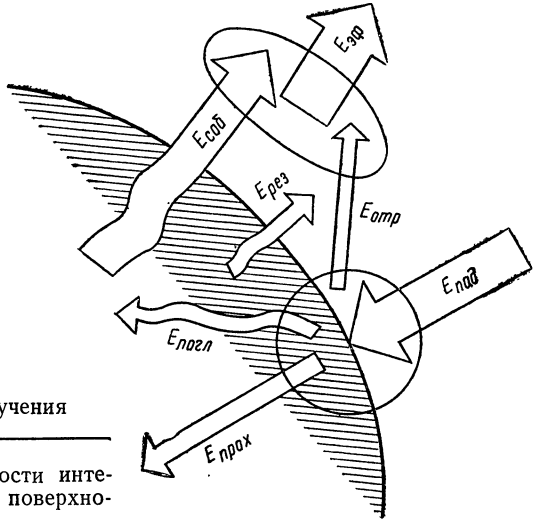


Рис. 10.2. Классификация видов плотности интегрального полусферического излучения с поверхности полупрозрачного тела

Если на поверхности тела поместить наблюдателя, то он зарегистрирует следующие виды плотности полусферического излучения (рис. 10.2):

$E_{соб}$ — плотность собственного потока излучения, которое возникает в массе тела, проходит через его поверхность и определяется физической природой и температурой тела; $E_{пад}$ — плотность потока излучения, падающего на тело извне; $E_{отр}$ — плотность отраженного потока излучения; $E_{отр}$ — та часть $E_{пад}$, которая отражается от тела; $E_{погл}$ — плотность поглощенного потока излучения, являющегося той частью $E_{пад}$, которая поглощается телом и превращается в его внутреннюю энергию; $E_{эф}$ — плотность эффективного потока излучения, посылаемого телом в пространство. По определению $E_{эф}$ равна сумме $E_{соб}$ и $E_{отр}$: $E_{эф} \equiv E_{соб} + E_{отр}$. Для черного тела $E_{эф0} = E_{соб0}$, так как в этом случае $E_{отр\,0} = 0$; $E_{рез}$ — плотность результирующего излучения. По определению она равна разности между приходом и расходом лучистой энергии либо на внутренней, либо на внешней стороне поверхности тела F. Для непрозрачного тела на внутренней стороне ($n = -0$) его поверхности F имеем $E_{рез}|_{n=-0} \equiv E_{погл} - E_{соб}$, а на внешней стороне ($n = +0$) $E_{рез}|_{n=+0} \equiv E_{пад} - E_{эф}$.

Все эти виды плотности полусферического излучения могут быть определены как для всего спектра излучения ($0 \leqslant \lambda \leqslant \infty$), так и для элементарного интервала изменения длины волн $d\lambda$. В первом случае величины E являются интегральными плотностями, а во втором — спектральными (монохроматическими). Плотность результирующего излучения $E_{рез}$ может быть положительной, отрицательной или равной нулю.

Процессы распространения лучистой энергии рассматриваются в приближении геометрической (т. е. лучевой) оптики. Это означает, что размеры тел и радиусы кри-

визны их поверхностей велики по сравнению с наибольшей длиной волны теплового излучения.

Рассматриваются стационарные в среднем процессы лучистого теплообмена. Это означает, что средние во времени характеристики процесса не зависят от времени, а усреднение выполнено в достаточно большом интервале времени по сравнению с наибольшим периодом колебаний теплового излучения.

Закон сохранения энергии для плотностей потоков излучения. Следуя второй особенности феноменологического метода, составляем выражение закона сохранения энергии для плотностей $E_{пад}$, $E_{погл}$, $E_{отр}$ и $E_{прох}$: $E_{погл} + E_{отр} + E_{прох} = E_{пад}$. Разделив последнее соотношение на величину $E_{пад}$, получим $A + R + D = 1$. Здесь $A \equiv E_{погл}/E_{пад}$; $R \equiv E_{отр}/E_{пад}$; $D \equiv E_{прох}/E_{пад}$ — коэффициенты поглощения, отражения и пропускания соответственно. Эти коэффициенты являются положительными, конечными, безразмерными величинами, которые характеризуют способность тела поглощать, отражать или пропускать тепловое излучение. Если плотности $E_{погл}$, $E_{отр}$, $E_{прох}$ и $E_{пад}$ относятся ко всему спектру измерения, то коэффициенты A, R и D называют средними по спектру. Если указанные плотности являются монохроматическими, то такое же название носят и величины A_λ, R_λ и D_λ. Для реальных тел коэффициенты A, R и D заключены в диапазонах $0 < A < 1$; $0 < R < 1$ и $0 \leqslant D < 1$. Для непрозрачных тел $D = 0$ и $A + R = 1$. Для диатермичного, белого и черного тел соответственно:

$$R_д = 0; \quad A_д = 0; \quad D_д = 1;$$
$$R_б = 1; \quad A_б = 0; \quad D_б = 0;$$
$$R_0 = 0; \quad A_0 = 1; \quad D_0 = 0.$$

Средней степенью черноты ε называют отношение плотности собственного излучения $E_{соб}$ реального тела к плотности собственного излучения $E_{собо}$ черного тела при той же температуре:

$$\varepsilon \equiv E_{соб}/E_{собо}. \tag{10.3}$$

Серым называют непрозрачное тело, коэффициент поглощения (или отражения) которого $0 < A < 1$ не зависит ни от направления падающего излучения, ни от его спектрального состава.

Воспользуемся еще раз законом сохранения энергии для получения расчетного соотношения между плотностями эффективного, собственного и результирующего излучений [43]. Так как $E_{отр} = (1 - A)E_{пад}$ и $E_{пад} = E_{рез} + E_{эф}$, то $E_{отр} = (1 - A)(E_{рез} + E_{эф})$. Поэтому $E_{эф} \equiv E_{соб} + E_{отр} = E_{соб} + (1 - A)(E_{рез} + E_{эф})$. Из последнего уравнения находим

$$E_{эф} = E_{соб}/A + (1/A - 1)E_{рез}. \tag{10.4}$$

Это соотношение весьма удобно для расчетов результирующих лучистых потоков. Из уравнения (11.5) следует, что:

если $E_{рез} = 0$, то $E_{эф} = E_{соб}/A = E_{собо}$;
если $E_{рез} > 0$, то $E_{эф} > E_{соб}/A = E_{собо}$;
если $E_{рез} < 0$, то $E_{эф} < E_{соб}/A = E_{собо}$.

В соответствии с законом Кирхгофа

$$E_{соб}/A = E_{собо}. \tag{10.5}$$

Поэтому плотность эффективного излучения реального тела в зависимости от знака $E_{рез}$ может быть больше или меньше плотности собственного излучения черного тела при той же температуре.

Если на поверхности тела F плотности эффективного, собственного и результирующего излучений постоянны, то из соотношений (10.1) и (10.5) следует расчетное соотношение для лучистых потоков:

$$Q_{эф} = Q_{соб}/A + (1/A - 1)Q_{рез}. \qquad (10.6)$$

В качестве простейшего примера использования этого соотношения рассмотрим расчет результирующего лучистого потока в замкнутой системе из двух серых концентрических сфер, разделенных прозрачной средой (рис. 10.3). Заданы поверхности сфер F_1 и F_2, их температуры T_1 и $T_2 < T_1$ и средние коэффициенты поглощения A_1 и A_2. Для каждой из этих сфер справедливо соотношение (10.6):

$$\left.\begin{aligned} Q_{эф1} &= Q_{соб1}/A_1 + (1/A_1 - 1)\,Q_{рез1}; \\ Q_{эф2} &= Q_{соб2}/A_2 + (1/A_2 - 1)\,Q_{рез2}. \end{aligned}\right\} \qquad (10.7)$$

Дополнительное уравнение получим, воспользовавшись законом сохранения энергии для результирующих лучистых потоков в замкнутой системе, состоящей из двух тел:

$$Q_{рез\,1} + Q_{рез\,2} = 0. \qquad (10.8)$$

Второе дополнительное уравнение определим, воспользовавшись законом сохранения энергии для лучистых потоков, получаемых и посылаемых одним из тел (например, второй сферой). Весь эффективный лучистый поток $Q_{эф\,1}$ первого тела попадает на второе. Однако со второй сферы на первую попадает только некоторая часть $\varphi_{2\to1}Q_{эф\,2}$ эффективного излучения второй сферы. Поэтому

$$Q_{рез\,2} = Q_{эф\,1} - \varphi_{2\to1}Q_{эф\,2} \neq 0. \qquad (10.9)$$

Величину $\varphi_{2\to1}$ называют средним *угловым коэффициентом*. Эта безразмерная величина показывает, какая часть эффективного потока излучения второй сферы попадает на первую.

Разрешая систему уравнений (10.7) — (10.9) относительно $Q_{рез\,2}$, получаем

$$Q_{рез2} = \frac{Q_{соб1}/A_1 - \varphi_{2\to1}\,(Q_{соб2}/A_2)}{1/A_1 + \varphi_{2\to1}\,(1/A_2 - 1)}. \qquad (10.10)$$

Следовательно, для определения результирующего лучистого потока $Q_{рез\,2}$ в рассматриваемом простейшем случае теплообмена между двумя сферами необходимо знать значения собственных лучистых потоков $Q_{соб\,1}$ и $Q_{соб\,2}$, коэффициенты поглощения A_1 и A_2, а также угловой коэффициент $\varphi_{2\to1}$.

Первое и второе начала термодинамики для равновесного теплового излучения (законы Стефана — Больцмана и Кирхгофа). Следуя второй особенности феноменологического метода, воспользуемся основными началами термодинамики для определения связи между полусферической плотностью собственного интегрального лучистого потока $E_{соб}$, температурой T и физическими свойствами каждого из тел, участвующих в лучистом теплообмене.

Для равновесного излучения черного тела Больцман нашел следующее соотношение:

$$E_{соб\,0} = \sigma_0\,(T/100)^4. \qquad (10.11)$$

Несколько ранее Стефан получил аналогичное соотношение в результате измерений собственного излучения модели черного тела. Закон Стефана — Больцмана гласит:

полусферическая плотность собственного интегрального лучистого потока черного тела, находящегося в термодинамическом равновесии с окружающими телами, прямо пропорциональна четвертой степени его абсолютной температуры.

Коэффициент пропорциональности σ_0, $вт/(м^2 \cdot °C^4)$, в уравнении (10.11) называют постоянной Стефана — Больцмана. Необходимо заметить, что собственное излучение реальных тел отличается от черного. Поэтому непосредственно использовать закон Стефана — Больцмана для практических расчетов лучистого теплообмена между реальными телами вообще и между двумя серыми сферами в частности не представляется возможным. Это затруднение преодолевают при помощи второго закона термодинамики. Применение этого закона для анализа свойств равновесного лучеиспускания реальных тел приводит к закону Кирхгофа:

отношение полусферической плотности собственного интегрального лучистого потока $E_{соб}$ любого реального тела к его среднему коэффициенту поглощения A в условиях термодинамического равновесия одинаково для всех тел и зависит только от температуры этих тел:

$$E_{соб}/A = \ldots = E_{соб\,0}/A_0 = E_{соб\,0}(T). \qquad (10.12)$$

Закон Кирхгофа выполняется также и для монохроматического равновесного излучения.

Уравнение (10.12) определяет величину $E_{соб}$ нечерного тела в зависимости от $E_{соб.0}$ черного тела, т. е. в зависимости от температуры T, а также от физических свойств, влияние которых учитывает коэффициент поглощения A.

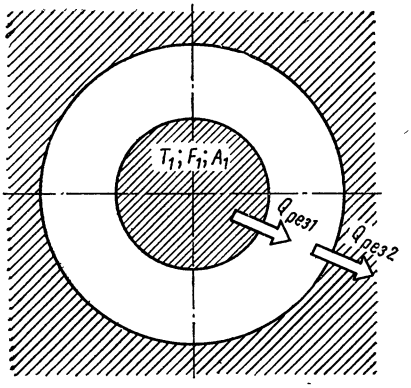


Рис. 10.3. К расчету теплообмена излучением в сферическом слое

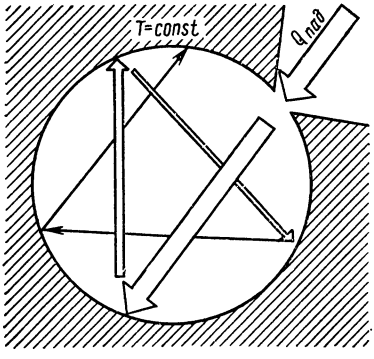


Рис. 10.4. Схема приближенной модели черного тела

Необходимо подчеркнуть, что законы Стефана — Больцмана и Кирхгофа вполне строги только для равновесного теплового излучения. Поэтому в условиях неравновесного лучистого теплообмена в системе тел, имеющих различную температуру, уравнения (10.11) и (10.12) становятся приближенными. Их использование для практических расчетов связывают с предположением о наличии местного термодинамического равновесия в каждой точке на поверхности каждого из тел, участвующих в теплообмене. Закон Кирхгофа позволяет сделать ряд выводов:

1) чем больше коэффициент поглощения тела, тем больше и плотность его собственного потока излучения при заданной температуре;

2) наибольший коэффициент поглощения имеет черное тело, для которого $A = A_0 = 1$. Следовательно, при заданной температуре черное тело имеет и наибольшее собственное излучение по сравнению с другими телами;

3) приближенной моделью черного тела может служить малое отверстие в изотермической оболочке, окружающей большую полость (рис. 10.4). В этом случае падающий на отверстие лучистый поток почти полностью поглощается внутри полос-

ти и в результате многократных отражений от оболочки и поглощений в ней. Поэтому коэффициент поглощения такого отверстия близок к единице;

4) степень черноты тела в условиях равновесного лучистого теплообмена численно равна его коэффициенту поглощения:

$$\varepsilon = A. \tag{10.13}$$

Этот вывод следует из сопоставления уравнений (10.3) и (10.13);

5) для равновесного монохроматического излучения выполняется аналогичное соотношение. Следовательно, тело с селективным спектром излучает только в таких интервалах длины волны, в которых оно может поглощать лучистую энергию.

Сопоставляя соотношения (10.10) и (10.11), находим уравнение закона Стефана—Кирхгофа для полусферической плотности интегрального собственного излучения нечерного тела в зависимости от температуры:

$$E_{\text{соб}} = A\sigma_0 (T/100)^4. \tag{10.14}$$

Если поверхность F тела изотермическая, серая и однородная, то на ней величина $E_{\text{соб}}$ постоянна. В этих условиях собственный интегральный лучистый поток равен

$$Q_{\text{соб}} = FA\sigma_0 (T/100)^4. \tag{10.15}$$

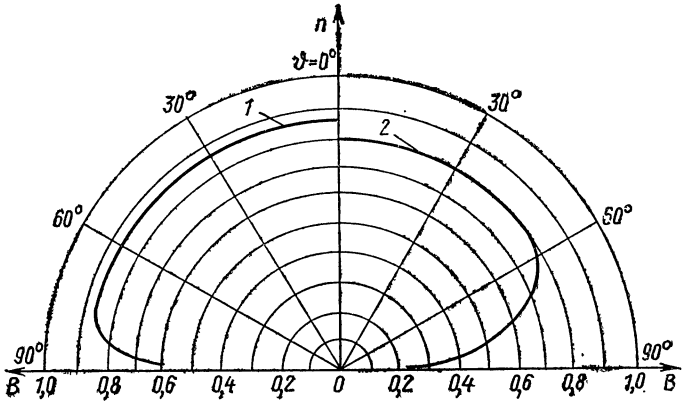


Рис. 10.5. Зависимость яркости излучения от направления для шероховатых поверхностей из корунда (*1*) и меди окисленной (*2*)

Подставив соотношение (10.15) в уравнение (10.9), найдем результирующий лучистый поток в системе двух серых сфер:

$$Q_{\text{рез}2} = \frac{F_1 \sigma_0}{1/A_1 + \varphi_{2\to1}(1/A_2 - 1)} [(T_1/100)^4 - \varphi_{2\to1}(F_2/F_1)(T_2/100)^4]. \tag{10.16}$$

Таким образом, расчет $Q_{\text{рез}\,2}$ теперь сводится к определению физических параметров σ_0, A_1, A_2 и углового коэффициента $\varphi_{2\to1}$.

Гипотеза о местном термодинамическом равновесии и закон Ламберта. Следуя третьей особенности феноменологического метода, введем две гипотезы, которые позволяют использовать законы равновесного теплового излучения для расчета неравновесных процессов лучистого теплообмена, а также помогают определить угловой коэффициент $\varphi_{2\to1}$. Первая гипотеза заключается в предположении о том, что в каждой точке поверхности тела, участвующего в неравновесном лучистом тепло-

обмене, существует местное термодинамическое равновесие. Вторая гипотеза (предложенная Ламбертом) гласит:

яркость собственного, а также отраженного теплового излучения не зависит от направления из данной точки на поверхности тела.

Экспериментальная проверка приводит к заключению, что гипотеза Ламберта выполняется для шероховатых тел и для таких направлений, которые составляют угол ϑ с нормалью к поверхности тела, не превышающей 60° ($0 \leqslant \vartheta \leqslant 60°$). При дальнейшем увеличении этого угла, т. е. при $\vartheta \to \pi/2$, лучистость (яркость излучения) B резко уменьшается. Примеры зависимости яркости B от угла ϑ представлены на рис. 10.5.

Из рассмотрения этих примеров следует, что средняя по различным направлениям яркость мало отличается от ее постоянного значения при $0 \leqslant \vartheta \leqslant 60°$. Поэтому при технических расчетах лучистого теплообмена между шероховатыми телами обычно принимают, что закон Ламберта выполняется для всех направлений. Тогда оказывается возможным доказать, что угловой коэффициент $\varphi_{2\to1}$ носит чисто геометрический характер, т. е. зависит только от размеров и взаимного расположения обеих сфер. Следовательно, значение $\varphi_{2\to1}$ не зависит от температур T_1 и T_2 и может быть определено в условиях равновесного теплообмена, когда оба тела имеют одинаковую температуру ($T_1 = T_2 = T$). Подставив последнее условие в соотношение (11.17), получим

$$\varphi_{2\to1} = F_1/F_2. \tag{10.17}$$

Таким образом, доля эффективного излучения второй сферы $\varphi_{2\to1}$, попадающая на первую, равна отношению поверхностей этих сфер.

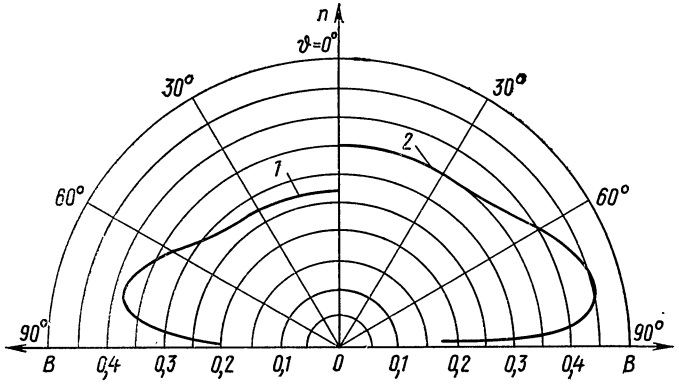


Рис. 10.6. Зависимость яркости излучения от направления для полированных поверхностей из алюминиевой бронзы (*1*) и висмута (*2*)

При помощи соотношений (10.16) и (10.17) находим результирующий поток:

$$Q_{\text{рез}2} = \frac{F_1 \sigma_0}{1/A_1 + (F_1/F_2)(1/A_2 - 1)} \left[\left(\frac{T_1}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_2}{100}\right)^4\right]. \tag{10.18}$$

Величину

$$[1/A_1 + (F_1/F_2)(1/A_2 - 1)]^{-1} \equiv A_{1\to2} \tag{10.19}$$

называют приведенным коэффициентом поглощения системы тел 1 — 2. Тогда соотношение (10.18) принимает следующий вид:

$$Q_{\text{рез}\,2} = A_{1\to2}\,\sigma_0 [(T/100)^4 - (T/100)^4]. \tag{10.20}$$

Таким образом, расчет $Q_{рез\,2}$ сводится к определению физических параметров σ_0, A_1 и A_2.

Необходимо заметить, что закон Ламберта не выполняется для яркости собственного и отраженного излучений полированных металлов (рис. 10.6).

Коэффициенты излучения, поглощения и степень черноты. Следуя четвертой особенности феноменологического метода, опытным путем определяют коэффициент излучения черного тела, а также коэффициенты поглощения или степени черноты для каждого из тел, участвующих в лучистом теплообмене.

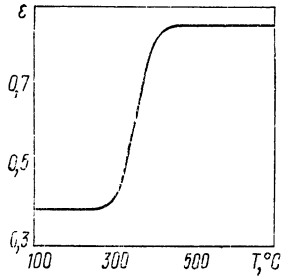


Рис. 10.7. Зависимость степени черноты стали от температуры

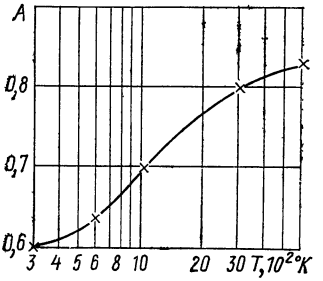


Рис. 10.8. Зависимость коэффициента поглощения графита от температуры источника черного излучения

В результате многочисленных измерений собственного излучения модели черного тела найдено следующее значение: $\sigma_0 = 4{,}9 вт/(м^2 \cdot ° К^4)$. Значения средней степени черноты ε для некоторых металлов приведены в таблице.

Значения средней степени черноты для некоторых металлов

Материал	t, °С	ε	Материал	t, °С	ε
Алюминий полированный	50—500	0,04—0,06	Медь жидкая	1100—1000	0,13—0,15
			Молибден	600—1000	0,08—0,13
Алюминий сильно окисленный	50—500	0,2—0,3	»	1500—2200	0,19—0,26
			Молибденовая нить	700—2500	0,1—0,3
Вольфрам	200	0,05			
»	600—1000	0,1—0,16	Платина	1000—1500	0,14—0,18
»	1500—2200	0,24—0,31	Ртуть чистая	0—100	0,09—0,12
Медь полированная	50—100	0,02	Серебро чистое, полированное	200—600	0,02—0,03
Медь окисленная	50	0,6	Хром полированный	500—1000	0,28—0,38
» »	500	0,88			

В некоторых случаях величина ε (или A) заметно изменяется в зависимости от температуры тела. Пример такой зависимости степени черноты для очищенной поверхности необработанной и литой стали показан на рис. 10.7. На рис. 10.8 представлена зависимость A для графита, имеющего комнатную температуру, от температуры источника падающего на графит черного излучения. На этом рисунке видно, что при увеличении температуры падающего излучения от 300 до 6000° К коэффициент поглощения увеличивается от 0,6 до 0,84.

Область применения формулы для лучистого теплообмена между двумя концентрическими сферами. Выражение (10.20) для результирующего лучистого потока $Q_{рез\,2}$ получено для системы двух серых концентрических сфер, каждая из которых имеет постоянную температуру и постоянный коэффициент поглощения во всех точках

своих поверхностей. Однако это уравнение можно использовать для расчета $Q_{рез\,2}$ и в других системах, состоящих из двух изотермических серых тел, разделенных прозрачной средой. Сюда следует отнести систему из двух параллельных друг другу пластин (рис. 10.9), расстояние между которыми мало по сравнению с их высотой и шириной.

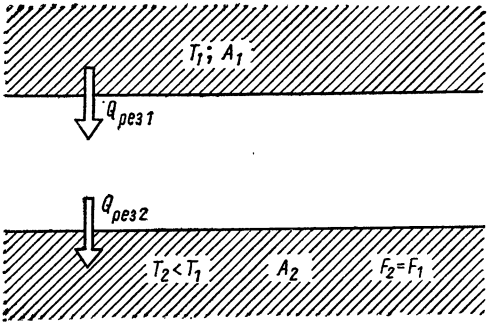


Рис. 10.9. К расчету теплообмена излучением между двумя параллельными пластинами

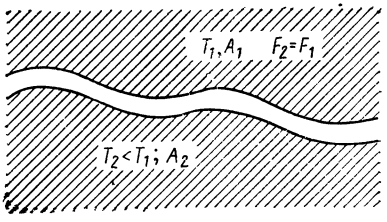


Рис. 10.10. К расчету теплообмена излучением между двумя эквидистантными криволинейными поверхностями

В последнем случае $F_1 = F_2$, и вместо уравнения (10.18) будем иметь

$$Q_{рез2} = \frac{F\sigma_0}{1/A_1 + 1/A - 1}\left[\left(\frac{T_1}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_2}{100}\right)^4\right]. \qquad (10.21)$$

Соотношение (10.21) справедливо и для системы из двух эквидистантных криволинейных поверхностей (рис. 10.10), расстояние между которыми весьма мало.

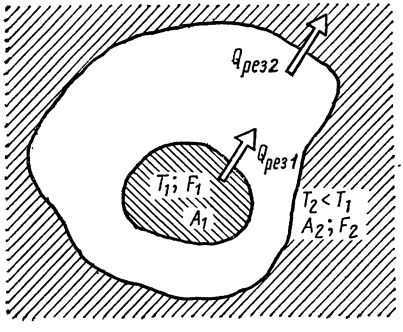


Рис. 10.11. К расчету лучистого теплообмена в замкнутой системе двух тел

Если площадь поверхности внешней сферы значительно превосходит площадь поверхности внутренней сферы, т. е. $F_2 \gg F_1$, а A_2 не слишком мало, то величиной $(F_1/F_2)(1/A_2 - 1)$, малой по сравнению с $1/A_1$, можно пренебречь: $(F_1/F_2)(1/A_2 - 1) \ll 1/A_1$. В этом случае $A_{1\to 2} \approx \approx A_1$, и соотношение (10.18) принимает следующий вид:

$$Q_{рез\,2} \approx F_1 A_1 \sigma_0 [(T_1/100)^4 - (T_2/100)^4]. \qquad (10.22)$$

Последнее уравнение можно использовать для оценки $Q_{рез\,2}$ в системе двух тел произвольной формы (рис. 10.11); если внутреннее тело невогнутое, его поверхность не превышает 25% поверхности внешнего тела ($F_1 \leqslant 0{,}25F_2$), а каждый из коэффициентов поглощения не менее 0,7 (A_1; $A_2 \geqslant 0{,}7$).

Когда коэффициенты поглощения A_1 и A_2 обеих сфер зависят от температуры источника падающего излучения (например, для графита), степень черноты и коэффициент поглощения имеют различные значения, и вместо уравнения (10.18) можно пользоваться следующим соотношением [44]:

$$Q_{рез2} = \frac{F_1\sigma_0}{1/A_1 + (F_1/F_2)(1/A_2 - 1)}\left[\frac{\varepsilon_1}{A_1}\left(\frac{T_1}{100}\right)^4 - \frac{\varepsilon_2}{A_2}\left(\frac{T_2}{100}\right)^4\right]. \qquad (10.23)$$

Уравнение (10.23) получено тем же путем, что и соотношение (10.18), но для определения интенсивности собственного излучения вместо закона Кирхгофа $E_{соб} = AE_{соб\,0}$ использовано соотношение (10.3).

Глава 11. ОСНОВЫ ТЕПЛОВОГО РАСЧЕТА ТЕПЛООБМЕННЫХ АППАРАТОВ РЕКУПЕРАТИВНОГО ТИПА

Теплообменным аппаратом называют всякое устройство, предназначенное для передачи тепла от более нагретого теплоносителя (одного или нескольких) к менее нагретым. Теплообменные аппараты подразделяют на *контактные и поверхностные* (рис. 11.1). В аппаратах контактного типа тепло передается в результате непосредственного соприкосновения более нагретых и менее нагретых теплоносителей.

Контактные аппараты подразделяют на *смесительные и барботажные*. В аппаратах смесительного типа более нагретые и менее нагретые теплоносители перемешиваются и образуют растворы или смеси. В аппаратах барботажного типа более нагретый теплоноситель прокачивается через массу менее нагретого (или наоборот), не смешиваясь с ним.

Теплообменные аппараты поверхностного типа имеют твердую поверхность нагрева, которая принимает участие в передаче тепла. Аппараты поверхностного типа подразделяют на *регенераторы и рекуператоры*.

В регенераторах твердая поверхность нагрева (ее часто называют *насадкой*) вначале воспринимает тепло от более нагретого теплоносителя. После того как насадка аккумулирует достаточное количество тепла, более нагретый поток выключают, а на его место направляют поток менее нагретой жидкости. Последняя нагревается, воспринимая тепло, накопленное в насадке.

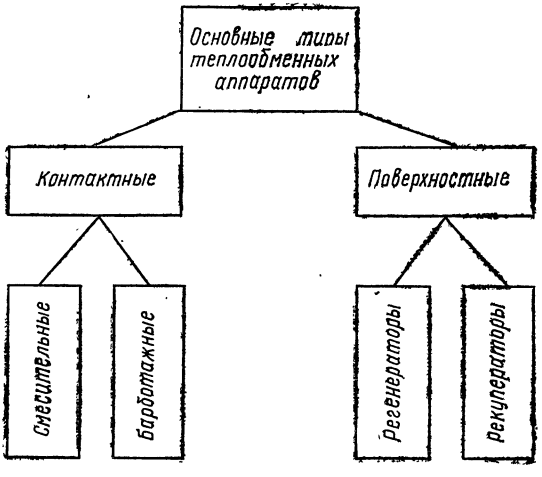


Рис. 11.1. Классификация основных типов теплообменных аппаратов

В рекуператорах твердая поверхность нагрева разделяет потоки более нагретых и менее нагретых теплоносителей, а тепло передается через эту поверхность. В настоящее время в ядерной энергетике находят применение главным образом теплообменники рекуперативного типа. Поэтому ниже рассматриваются основы теплового расчета рекуператоров. При этом используются следующие ограничения:

процесс теплопередачи является стационарным;

в рекуперативном теплообменнике параллельно друг другу протекают два теплоносителя: более нагретый и менее нагретый;

вдоль поверхности нагрева массовые расходы теплоносителей G_1 и G_2, их теплоемкости C_{p1} и C_{p2}, а также коэффициент теплопередачи k сохраняют свои значения неизменными: $k \equiv [1/\alpha_1 + \delta/\lambda + 1/\alpha_2]^{-1}$.

Основные уравнения теплового расчета рекуперативных теплообменников. Рассмотрим рекуператор, в котором потоки более нагретого и менее нагретого теплоносителей направлены параллельно друг другу в одну и ту же сторону (рис. 11.2). Такую схему организации потоков называют *прямоточной*. Если параллельные друг другу потоки направлены в противоположные стороны (рис. 11.3), то схему включения называют *противоточной*, а если под углом друг к другу, — *перекрестной* (рис. 11.4).

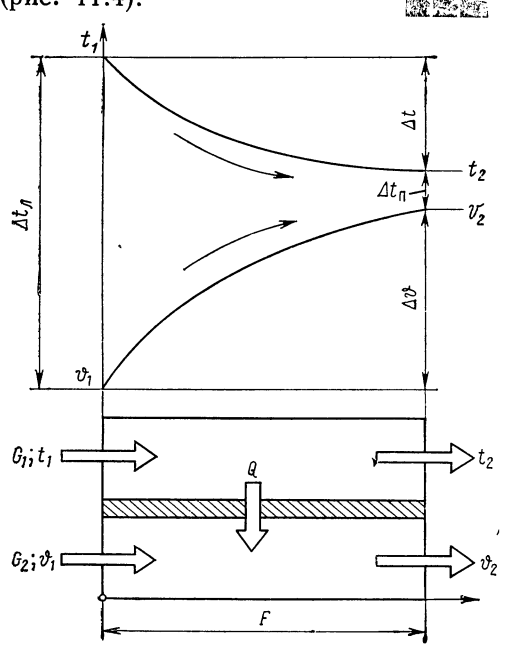


Рис. 11.2. Прямоточная схема течения жидкости в рекуператоре

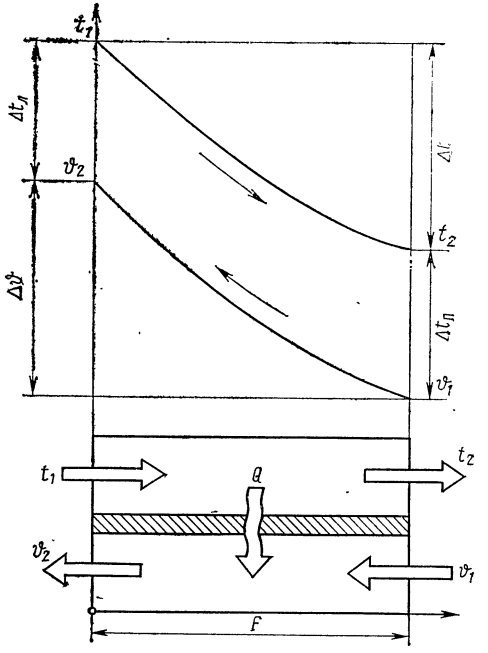


Рис. 11.3. Противоточная схема течения жидкостей в рекуператоре

Для выполнения теплового расчета рекуператора необходимо найти уравнение, которое связывало бы тепловой поток Q через поверхность нагрева с размером этой поверхности F, коэффициентом теплопередачи k, а также с начальными и конечными температурами обоих теплоносителей t_1, t_2, ϑ_1, и ϑ_2. Сформулируем условия однозначности для этой задачи.

Геометрические условия задают прямоточное движение двух теплоносителей и постоянную толщину δ поверхности нагрева.

Физические условия задают постоянные значения теплоемкостей теплоносителей C_{p1} и C_{p2}, теплопроводность материала поверхности нагрева λ, а также массовые расходы теплоносителей G_1 и G_2.

Временные условия указывают, что процесс теплопередачи является стационарным.

Граничные условия задают постоянные вдоль поверхности нагрева коэффициенты теплоотдачи α_1 и α_2, а также температуры обоих теплоносителей при входе и выходе из теплообменного аппарата:

$$\text{при } f = 0 \quad t = t_1 \text{ и } \vartheta = \vartheta_1 < t_1;$$

$$\text{при } f = F \quad t = t_2 < t_1 \text{ и } \vartheta = \vartheta_2 < t_2.$$

Через элементарный участок поверхности нагрева df передается поток тепла:

$$dQ = k\,(t - \vartheta)df, \tag{11.1}$$

где k — коэффициент теплопередачи. Интегрируя это соотношение, находим

$$Q = k\int_0^F (t - \vartheta)\,df. \tag{11.2}$$

Для определения местного температурного напора $t - \vartheta$ в зависимости от текущего значения площади поверхности нагрева f выразим тепловой поток dQ через теплоемкости, массовые расходы и элементарные изменения температур теплоносителей:

$$dQ = -W_1 dt = W_2 d\vartheta, \tag{11.3}$$

где $W_1 \equiv G_1 C_{p1}$ и $W_2 \equiv G_2 C_{p2}$ — водяные эквиваленты для каждого из потоков.

Из уравнения (11.3) находим $dt = -dQ/W_1$ и $d\vartheta = dQ/W_2$. Следовательно,

$$d\,(t - \vartheta) = -(1/W_1 + 1/W_2)dQ. \tag{11.4}$$

Обозначив постоянную величину $1/W_1 + 1/W_2 \equiv m$ и подставив соотношение (11.1) в уравнение (11.4), получим дифференциальное уравнение первого порядка в полных производных для местного температурного напора $t - \vartheta$: $d\,(t - \vartheta)/df = -mk\,(t - \vartheta)$. Частное решение последнего уравнения, удовлетворяющее граничному условию $t - \vartheta\,|_{f=0} = t_1 - \vartheta_1 \equiv \Delta t_л$, имеет следующий вид:

$$t - \vartheta = \Delta t_л \exp(-mkf). \tag{11.5}$$

Здесь $\Delta t_л$ — местный температурный напор с левой стороны теплообменного аппарата.

Перепишем уравнение (11.6) для правой стороны рекуператора:

$$\Delta t_п = \Delta t_л \exp(-mkF). \tag{11.6}$$

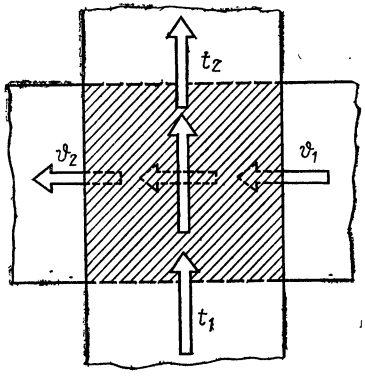


Рис. 11.4. Перекрестная схема течения жидкостей в рекуператоре

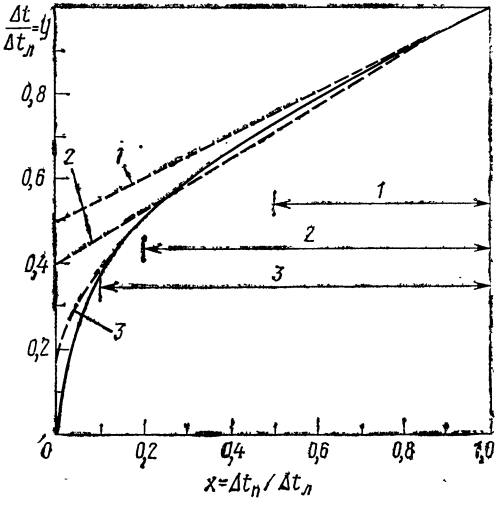


Рис. 11.5. Области применения приближенных формул для среднего температурного напора в случаях прямоточного и противоточного течения жидкостей:

$1 - y \approx 0{,}5(1+x)$; $2 - y \approx 0{,}4 + 0{,}6\,x$; $3 - y \approx 0{,}33\,[0{,}5(1+x) + 2\sqrt{x}]$

Исключив mk из уравнений (11.5) и (11.6), найдем

$$t - \vartheta = \Delta t_л \exp\{(f/F)\ln(\Delta t_п/\Delta t_л)\} = \Delta t_л (\Delta t_п/\Delta t_л)^{f/F}. \quad (11.7)$$

Подставим соотношение (11.7) в уравнение (11.2): $Q = k\Delta t_л \int_0^F \left(\frac{\Delta t_п}{\Delta t_л}\right)^{f/F} df$. Выполнив интегрирование и преобразования, получим

$$Q = kF\Delta t_{ср}. \quad (11.8)$$

Здесь

$$\Delta t_{ср} \equiv \frac{\Delta t_л - \Delta t_п}{\ln(\Delta t_л/\Delta t_п)}. \quad (11.9)$$

Соотношение (11.7) — основное уравнение теплопередачи в рекуператорах. Величину $\Delta t_{ср}$ называют *средним логарифмическим температурным напором*. Выражение (11.8) для $\Delta t_{ср}$ справедливо как для прямотока, так и для противотока.

Для прямотока (см. рис. 11.2).

$$\Delta t_{ср} \equiv \frac{(t_1 - \vartheta_1) - (t_2 - \vartheta_2)}{\ln[(t_1 - \vartheta_1)/(t_2 - \vartheta_2)]}. \quad (11.10)$$

Для противотока (см. рис. 11.3)

$$\Delta t_{ср} \equiv \frac{(t_1 - \vartheta_2) - (t_2 - \vartheta_1)}{\ln[(t_1 - \vartheta_2)/(t_2 - \vartheta_1)]}. \quad (11.11)$$

Уравнение (11.8) справедливо и для более сложных схем включения потоков теплоносителей в рекуператорах. Однако в этих случаях средний температурный напор не подчиняется соотношению (11.9).

Кроме уравнения (11.8) нетрудно получить еще два уравнения, если проинтегрировать соотношение (11.3):

$$\left.\begin{aligned} Q &= -W_1 \int_{t_1}^{t_2} dt = W_1(t_1 - t_2) = W_1 \delta t; \\ Q &= W_2 \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} d\vartheta = W_2(\vartheta_2 - \vartheta_1) = W_2 \delta\vartheta, \end{aligned}\right\} \quad (11.12)$$

где $\delta t \equiv t_1 - t_2$ и $\delta\vartheta \equiv \vartheta_2 - \vartheta_1$.

Средний температурный напор. Перепишем в безразмерной форме уравнение (11.9):

$$\frac{\Delta t_{ср}}{\Delta t_л} = \frac{(\Delta t_п/\Delta t_л) - 1}{\ln(\Delta t_п/\Delta t_л)} = \varphi\left(\frac{\Delta t_п}{\Delta t_л}\right).$$

Зависимость $\Delta t_{ср}/\Delta t_л = \varphi(\Delta t_п/\Delta t_л)$ показана на рис. 11.5. На том же рисунке пунктиром изображены три приближенных выражения для функции φ. В интервале $0{,}5 \leqslant \Delta t_п/\Delta t_л \leqslant 1$ безразмерный температурный напор $\Delta t_{ср}/\Delta t_л$ приближенно можно вычислить по следующему линейному уравнению:

$$\Delta t_{ср}/\Delta t_л \approx 0{,}5 + 0{,}5(\Delta t_п/\Delta t_л), \text{ или } \Delta t_{ср} \approx (\Delta t_п + \Delta t_л)/2. \quad (11.13)$$

В более широком интервале ($0{,}2 \leqslant \Delta t_п/\Delta t_л \leqslant 1$) справедливо другое приближенное линейное уравнение: $\Delta t_{ср}/\Delta t_л \approx 0{,}4 + 0{,}6(\Delta t_п/\Delta t_л)$, или

$$\Delta t_{ср} \approx (\Delta t_п + \Delta t_л)/2 + 0{,}1(\Delta t_п - \Delta t_л). \quad (11.14)$$

Наконец, для определения температурного напора в наиболее широком интервале ($0{,}1 \leqslant \Delta t_п/\Delta t_л \leqslant 1$) можно пользоваться следующим приближенным нелинейным

соотношением (11.2):

$$\Delta t_{ср}/\Delta t_{л} \approx (1/3)\,[(1/2)\,(1+\Delta t_{п}/\Delta t_{л})+2\sqrt{\Delta t_{п}/\Delta t_{л}}], \quad \text{или}$$

$$\Delta t_{ср} \approx (1/3)\,[(\Delta t_{п}+\Delta t_{л})/2+2\sqrt{\Delta t_{п}\,\Delta t_{л}}]. \qquad (11.15)$$

Соотношения (11.13) — (11.15) справедливы как для прямотока, так и для противотока.

Средний температурный напор при перекрестном движении теплоносителей, а также при других, более сложных схемах включения потоков следует определять по следующему уравнению:

$$\Delta t_{ср} = \Delta t_{ср.\,прот}\psi\,(p,\ R). \qquad (11.16)$$

Здесь $\Delta t_{ср.прот}$ — среднее логарифмическое значение температурного напора при противоточном включении тех же самых теплоносителей, которые протекают при включении по сложной схеме.

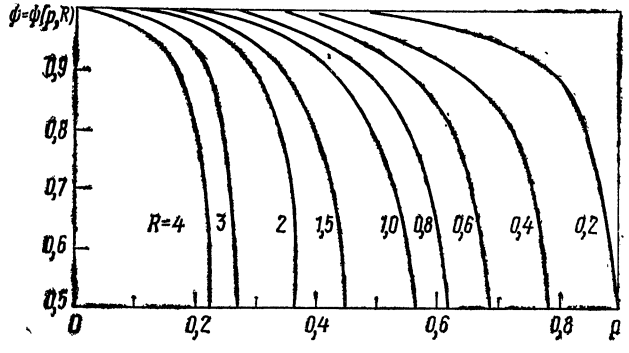


Рис. 11.6. График для расчета среднего температурного напора при перекрестном течении жидкостей

Поправочный коэффициент $\psi = \psi\,(p, R)$ определяется из вспомогательных графиков в зависимости от величин p и R:

$$p \equiv (\vartheta_2 - \vartheta_1)/(t_1 - \vartheta_1);\ R \equiv (t_1 - t_2)/(\vartheta_2 - \vartheta_1).$$

В качестве примера на рис. 11.6 изображен график зависимости $\psi\,(p, R)$ для простейшей схемы перекрестного течения [42].

Сопоставление прямоточной и противоточной схем движения теплоносителей. Процессы теплопередачи для прямоточной и противоточной схем движения теплоносителей в рекуператорах эквивалентны друг другу в двух случаях:

1) если водяные эквиваленты более нагретого W_1 и менее нагретого W_2 теплоносителей значительно отличаются один от другого, т. е. если $W_1 \gg W_2$ или $W_1 \ll W_2$. При $W_1 \gg W_2$ $\delta t \ll \delta\vartheta$, а при $W_1 \ll W_2$ $\delta t \gg \delta\vartheta$ (рис. 11.7);

2) если средний температурный напор значительно превышает полное изменение температуры δt или $\delta\vartheta$ вдоль поверхности нагрева теплообменного аппарата, т. е. если $\Delta t_{ср} \gg \delta t$ или $\Delta t_{ср} \gg \delta\vartheta$ (рис. 11.8). В остальных случаях противоточная схема включения теплоносителей выгоднее прямоточной по следующим причинам.

При одинаковых для обеих схем включения начальных и конечных температурах жидкостей средний температурный напор для противоточной схемы больше, чем для прямоточной (рис. 11.9), т. е. $\Delta t_{ср.\,прот} > \Delta t_{ср.\,прям}$.

При включении потоков теплоносителей по противоточной схеме можно нагреть холодную жидкость до более высокой температуры, чем конечная температура горячей жидкости (рис. 11.10). При использовании прямоточной схемы это выполнить невозможно, так как $\vartheta_2 < t_2$.

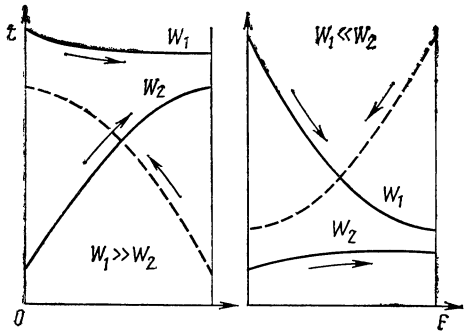


Рис. 11.7. К сопоставлению прямоточной и противоточной схем течения жидкостей при $W_1 \gg W_2$ и $W_1 \ll W_2$

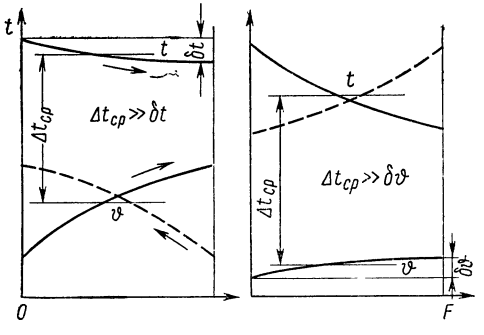


Рис. 11.8. Сопоставление прямоточной и противоточной схем течения жидкостей для условий $\Delta t_{ср} \gg \delta t$ и $\Delta t_{ср} \gg \delta\vartheta$

Классификация основных задач теплового расчета. Тепловой расчет теплообменников рекуперативного типа обычно подразделяют на два этапа. Первый этап заключается в определении семи величин: t_1, t_2, ϑ_1, ϑ_2, W_1, W_2 и (kF), которые назовем основными, а второй этап — в определении производных величин: Q, k, F, $\Delta t_{ср}$, C_{p1}, C_{p2}, G_1, G_2 [45].

Для определения семи основных величин располагаем двумя уравнениями:

$$W_1 (t_1 - t_2) = W_2 (\vartheta_2 - \vartheta_1) = (kF)\Delta t_{ср} (t_1, t_2, \vartheta_1, \vartheta_2), \qquad (11.17)$$

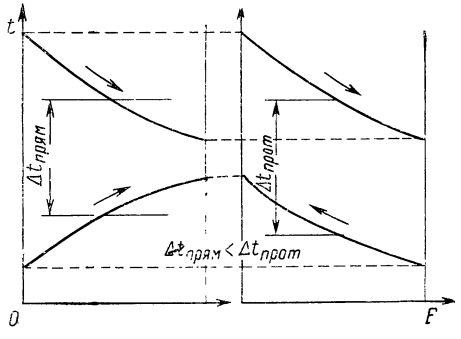


Рис. 11.9. Сопоставление прямоточной и противоточной схем течения жидкостей при $\Delta t_{прям} < \Delta t_{прот}$

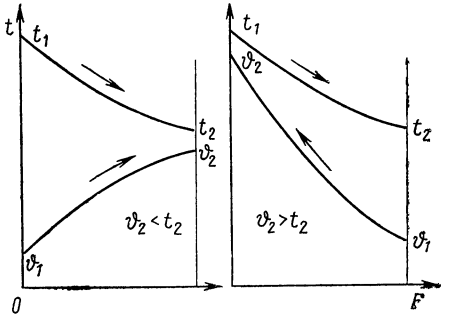


Рис. 11.10. Сопоставление прямоточной и противоточной схем течения жидкостей, когда $\vartheta_2 < t_2$ и $\vartheta_2 > t_2$

которые следуют из уравнений (11.8) и (11.9). Поэтому пять основных величин из семи должны быть заданы заранее, а две из них определены из уравнения (11.17). При этом возникает 21 задача первого этапа теплового расчета рекуператоров. Эти задачи удобно распределить на шесть групп.

Первая группа состоит из четырех задач и сводится к определению величины (kF) и одной из четырех температур (t_1, t_2, ϑ_1 или ϑ_2), если заданы значения водяных чисел W_1 и W_2 и значения трех температур.

Вторая группа состоит из двух задач и сводится к определению (kF) и водяного числа W одного из двух теплоносителей (W_1 или W_2), если заданы температуры t_1, t_2, ϑ_1, ϑ_2 и водяное число другой жидкости: $(kF) = ?$, $W_1 = ?$ (или $W_2 = ?$).

Третья группа состоит из одной задачи. Здесь необходимо отделить два водяных числа W_1 и W_2 при заданных t_1, t_2, ϑ_1, ϑ_2 и (kF).

Четвертая группа состоит из шести задач и заключается в определении двух любых конечных температур теплоносителей (t_1 и t_2, ϑ_1 и ϑ_2, t_1 и ϑ_1, t_1 и ϑ_2, t_2 и ϑ_1, t_2 и ϑ_2), если заданы две другие конечные температуры, водяные числа W_1 и W_2 и величина (kF).

Пятая группа состоит из четырех задач. Искомыми являются водяное число и конечная температура одного и того же теплоносителя (W_1 и t_1, W_1 и t_2, W_2 и ϑ_1, W_2 и ϑ_2), если заданы другое водяное число, три значения конечных температур теплоносителей и величина (kF).

Шестая группа также состоит из четырех задач, каждая из которых сводится к определению водяного числа для одного теплоносителя и одной из конечных температур для другого теплоносителя (W_1 и ϑ_1, W_1 и ϑ_2, W_2 и t_1, W_2 и t_2), если заданы второе водяное число, три значения конечных температур теплоносителей и величина (kF).

Методы решения основных задач теплового расчета рекуператоров. *Первая группа задач* ($kF = ?$; $t_{1\text{ или }2} = ?$ или $\vartheta_{1\text{ или }2} = ?$).

Из уравнения $W_1(t_1 - t_2) = W_2(\vartheta_2 - \vartheta_1)$ находим одну из конечных температур: t_1, t_2, ϑ_1 или ϑ_2. После этого вычисляем средний логарифмический температурный напор $\Delta t_{ср} = \frac{\Delta t_л - \Delta t_п}{\ln(\Delta t_л/\Delta t_п)}$ и определяем вторую искомую величину $kF = W_1(t_1 - t_2)/\Delta t_{ср}$.

Вторая группа задач ($kF = ?$; $W_{1\text{ или }2} = ?$). Все четыре конечных значения температур заданы. Поэтому можно вычислить $\Delta t_{ср}$, а затем определить значение kF по формуле, приведенной выше. Водяное число находим из уравнения

$$W_2 = W_1(t_1 - t_2)/(\vartheta_2 - \vartheta_1). \tag{11.18}$$

Третья группа задач ($W_1 = ?$; $W_2 = ?$). Вычисляется средний логарифмический температурный напор $\Delta t_{ср}$. Затем нетрудно определить оба водяных числа: $W_1 = (kF)\Delta t_{ср}/(t_1 - t_2)$; $W_2 = (kF)\Delta t_{ср}/(\vartheta_2 - \vartheta_1)$.

Четвертая группа задач ($t_{1\text{ или }2} = ?$; $\vartheta_{1\text{ или }2} = ?$). Рассмотрим вначале решения этой группы задач для прямоточного течения теплоносителей. В этом случае (см. рис. 11.2) справедливо следующее соотношение: $\Delta t_л = \delta t + \Delta t_п + \delta\vartheta$, поэтому $\Delta t_л - \Delta t_п = \delta t + \delta\vartheta$. Кроме того, $\delta t = (W_2/W_1)\delta\vartheta$. Отсюда $\Delta t_л - \Delta t_п = (W_2/W_1)\delta\vartheta + \delta\vartheta = (W_2/W_1 + 1)\delta\vartheta$.

Для решения задачи воспользуемся уравнением (11.17), из которого следует:

$$W_2\,\delta\vartheta = (kF)\frac{\Delta t_л - \Delta t_п}{\ln(\Delta t_л/\Delta t_п)}. \tag{11.19}$$

Подставив предыдущее уравнение в уравнение (11.19), получим

$$W_2\,\delta\vartheta = (kF)\frac{(W_2/W_1 + 1)\,\delta\vartheta}{\ln(\Delta t_л/\Delta t_п)}$$

или $\ln(\Delta t_л/\Delta t_п) = m(kF)$, где $m \equiv 1/W_1 + 1/W_2$. Следовательно,

$$(t_1 - \vartheta_1)/(t_2 - \vartheta_2) = \exp[m(kF)]. \tag{11.20}$$

Два линейных алгебраических уравнения (11.18) и (11.20) образуют замкнутую систему, содержащую в качестве неизвестных две любые конечные температуры теплоносителя.

Рассмотрим противоточную схему включения теплообменника при условии, что водяные числа обоих потоков неодинаковы, т. е. $W_1 \neq W_2$. На рис. 11.3 видно, что

$\Delta t_л + \delta\vartheta = \delta t + \Delta t_п$. Поэтому

$$\Delta t_л - \Delta t_п = \delta t - \delta\vartheta = (W_2/W_1 - 1)\delta\vartheta. \qquad (11.21)$$

Подставив соотношение (11.21) в уравнение (11.19), после преобразований найдем

$$(t_1 - \vartheta_2)/(t_2 - \vartheta_1) = \exp[(kF)(1/W_1 - 1/W_2)]. \qquad (11.22)$$

Соотношения (11.18) и (11.22) образуют замкнутую систему из двух уравнений с двумя неизвестными конечными температурами.

Наконец, рассмотрим противоточную схему при условии, что оба водяных числа имеют одинаковое значение: $W_1 = W_2 = W$. В этом случае уравнения (11.10) и (11.17) существенно упрощаются и принимают следующий вид:

$$t_1 - t_2 = \vartheta_2 - \vartheta_1 = (kF/W)(t_1 - \vartheta_2). \qquad (11.23)$$

Систему (11.23) из двух уравнений необходимо разрешить относительно любых двух конечных температур.

Пятая группа задач ($W_1 = ?$; $t_{1\text{ или }2} = ?$ или $W_2 = ?$; $\vartheta_{1\text{ или }2} = ?$). Для прямоточной схемы задачи пятой группы сводятся к решению трансцендентного уравнения

$$\frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{t_2 - \vartheta_2} = \frac{(kF)}{W_2}\,\frac{(t_1 - \vartheta_1)/(t_2 - \vartheta_2) - 1}{\ln[(t_1 - \vartheta_1)/(t_2 - \vartheta_2)]}. \qquad (11.24)$$

Разрешив его методом подбора относительно t_1 или t_2, находим водяное число W_1 из уравнения (11.18).

Для противоточной схемы при $W_1 \neq W_2$ задачи пятой группы сводятся к решению трансцендентного уравнения

$$\frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{t_2 - \vartheta_1} = \frac{kF}{W_2}\,\frac{(t_1 - \vartheta_2)/(t_2 - \vartheta_1) - 1}{\ln[(t_1 - \vartheta_2)(t_2 - \vartheta_1)]}. \qquad (11.25)$$

Найдя t_1 или t_2, определим W_1 из соотношения (11.18).

Для противоточной схемы при $W_1 = W_2 = W$ необходимо разрешить уравнение (11.23) относительно W и одной из конечных температур.

Шестая группа задач ($W_1 = ?$; $\vartheta_{1\text{ или }2} = ?$ или $W_2 = ?$; $t_{1\text{ или }2} = ?$). Для прямоточной схемы справедливо уравнение

$$\frac{t_1 - \vartheta_1}{t_2 - \vartheta_2} + \frac{\vartheta_2 - t_1}{t_2 - \vartheta_2} = \frac{kF}{W_2}\,\frac{[(t_1 - \vartheta_1)/(t_2 - \vartheta_2)] - 1}{\ln[(t_1 - \vartheta_1)/(t_2 - \vartheta_2)]}. \qquad (11.26)$$

Разрешая это уравнение относительно ϑ_1 или ϑ_2, из уравнения (11.18) находим водяное число W_1.

Для противоточной схемы при $W_1 \neq W_2$ соответствующее трансцендентное уравнение имеет следующий вид:

$$\frac{t_2 - \vartheta_1}{t_2 - \vartheta_2} + \frac{\vartheta_2 - t_2}{t_1 - \vartheta_2} = \frac{kF}{W_2}\,\frac{[(t_2 - \vartheta_1)/(t_1 - \vartheta_2)] - 1}{\ln[(t_2 - \vartheta_1)/(t_1 - \vartheta_2)]}. \qquad (11.27)$$

Уравнения (11.18) и (11.27) позволяют определить ϑ_1 или ϑ_2 и W_1.

В результате выполнения первого этапа теплового расчета рекуператоров определяются все семь первичных величин (W_1, W_2, t_1, t_2, ϑ_1, ϑ_2, kF). Второй этап теплового расчета заключается в определении вторичных величин Q, C_{p1}, C_{p2}, G_1, G_2, kF. Значения величин C_{p1} и C_{p2} обусловлены выбором тех или иных теплоносителей,

а коэффициент теплопередачи k определяется конструкционной схемой аппарата, формой живых сечений для потоков, скоростями и физическими свойствами теплоносителей.

Список литературы

1. **Седов Л. И.** Методы подобия и размерностей в механике. М., «Наука», 1965, с. 9.
2. **Хантли Т.** Анализ размерностей. Пер. с англ. М., «Мир», 1971.
3. **Штофер В. А.** Моделирование и философия. М., «Наука», 1966.
4. **Кирпичев М. В., Михеев М. А.** Моделирование тепловых устройств. М., Изд-во АН СССР, 1936.
5. **Леви И. И.** Моделирование гидравлических явлений. М., «Энергия», 1967.
6. **Эйгенсон Л. С.** Моделирование. М., «Наука», 1956, с. 25.
7. **Гухман А. А.** Физические основы теплопередачи. М., Госэнергоиздат, 1934, с. 53.
8. **Франк Ф., Мизес Р.** Дифференциальные и интегральные уравнения математической физики. Пер. с нем. М., ОНТИ, 1937.
9. **Чиркин В. С.** Теплофизические свойства веществ. Справочное руководство. М., Физматгиз, 1959.
10. **Теплофизические** свойства. Под ред. Н. Б. Варгафтика. М., Госэнергоиздат, 1956.
11. **Шевельков В. Л.** Теплофизические характеристики изоляционных материалов. М., Госэнергоиздат, 1958.
12. **Шнейдер П. Д.** Инженерные проблемы теплопроводности. Пер. с нем. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
13. **Шеффер В.** Теория теплоты. Пер. с нем. М.—Л., Гостехиздат, 1933, с. 59.
14. **Лыков А. В.** Теория теплопроводности. М., «Высшая школа», 1967.
15. **Кирпичев М. В., Михеев М. А.** Моделирование тепловых устройств. М., Изд-во АН СССР, 1936, с. 120.
16. **Гутенмахер Л. И.** Электрические модели. М., Изд-во АН СССР, 1949.
17. **Воскресенский К. Д.** Сборник расчетов и задач по теплопередаче. М., Госэнергоиздат, 1959.
18. **Кондратьев Г. М.** Регулярный тепловой режим. М., Гостехиздат, 1954.
19. **Новиков И. И., Воскресенский К. Д.** Прикладная термодинамика и теплопередача. М., Госатомиздат, 1961, с. 433.
20. **Монин А. С., Яглом А. М.** Статистическая гидромеханика. Ч.I. М., «Наука», 1965, с. 227.
21. **Петухов Б. С.** Опытное изучение процессов теплопередачи. М., Госэнергоиздат, 1952.
22. **Синельников А. С., Чащихин А. С.** Теплоотдача круглого цилиндра в зависимости от угла атаки воздушного потока. — «Журн. теор. физ.», 1932, вып. 9—10, с. 1083.
23. **Михеев М. А., Михеева И. М.** Основы теплопередачи. М., «Энергия», 1973, с. 96.
24. **Кружилин Г. Н., Шваб В. А.** Исследование α-поля на поверхности круглого сечения омываемого поперечным потоком воздуха. — «Журн. теор. физ.», 1935, вып. 3—4, с. 703.
25. **Шлихтинг Г.** Теория пограничного слоя. Пер. с нем. М., «Наука», 1969.
26. **Тихонов А. Н., Самарский А. Л.** Уравнения математической физики. М.—Л., Гостехтеориздат, 1951.
27. **Кружилин Г. Н.** Исследование теплового пограничного слоя. — «Журн. теор. физ.», 1936, вып. 3, с. 561.
28. **Никурадзе И. И.** Закономерности турбулентного движения в гладких трубах. — В сб.: Проблемы турбулентности. Пер. с англ. 1936, ОНТИ, с. 75.
29. **Петухов Б. С., Генин Л. Г., Ковалев С. А.** Теплообмен в ядерных энергетических установках. М., Атомиздат, 1974.
30. **Петухов Б. С.** Теплообмен и сопротивление при ламинарном течении в трубах. М., «Энергия», 1967.
31. **Теплоотдача** расплавленных металлов. — В сб.: Реакторостроение и теория реакторов. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 139. Авт.: М. А. Михеев, В. А. Баум, О. С. Федынский, К. Д. Воскресенский.
32. **Аладьев И. Т.** Экспериментальное определение локальных и средних коэффициентов теплоотдачи при турбулентном течении жидкостей в трубах. — «Изв. АН СССР. Отдел тех. наук», 1951, № 11, с. 1669.
33. **Яковлев В. В.** Местная и средняя теплопередача при турбулентном течении некипящей воды в трубах при высоких тепловых нагрузках. — «Атомная энергия», 1960, т. 8, № 3, с. 250.
34. **Трещов Г. Г.** Экспериментальное исследование механизма теплообмена при поверхностном кипении воды. — «Теплоэнергетика», 1957, № 5, с. 44.
35. **Яшнов В. И.** Влияние смачиваемости поверхности нагрева на кризис кипения. — Тр. ЦКТИ, Котлотурбостроение», Л.—М., 1965.
36. **Кружилин Г. Н., Субботин В. И.** Охлаждение водяных реакторов. Докл. 2058, представленный на II Конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.

37. **Кружилин Г. Н.** Теплоотдача от поверхности нагрева к кипящей однокомпонентной жидкости при свободной конвенции. — «Изв. АН СССР», 1948, № 7, с. 967.
38. **Тонг Л.** Кризис кипения и критический тепловой поток. Пер. с англ. М., Атомиздат, 1976.
39. **Nusselt W.** VDJ—Zeitschrift, 1916, Bd 60, № 27.
40. **Лабунцов Д. А.** Теплообмен при пузырьковом кипении. — «Теплоэнергетика», 1959, № 12, с. 19.
41. **Фукс С. Н.** Конденсация движущегося пара на горизонтальной трубе. — «Изв. Всесоюзн. теплотехн. ин-та», 1953, № 3, с. 12.
42. **Кутателадзе С. С., Боришанский В. М.** Справочник по теплопередаче. ГЭИ. Л.—М., 1959.
43. **Зигель Р., Хауэлл Д.** Теплообмен излучением. Пер. с англ. М., «Мир», 1975, с. 17; 270.
44. **Шорин С. Н.** Теплопередача. М., Госстройиздат, 1952.
45. **Шубин Е. П.** Метод приближенного решения трансцендентных уравнений при расчете теплообменных аппаратов. — «Теплоэнергетика», 1955, № 11, с. 44.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ

В книге изложены элементы учения о теплообмене, бурно развивающиеся в настоящее время применительно к запросам техники. Ниже перечислены основные проблемы теплообмена, требующие решения в ближайшее время.

1. Сопряженные задачи теплообмена.
2. Турбулентный перенос тепла, массы, количества движения в нестационарных условиях.
3. Сложный теплообмен.
4. Механизм возникновения и течения двухфазных потоков.
5. Интенсификация теплообмена в теплообменных аппаратах.
6. Развитие моделирования и приближенного подобия.

Рассмотрим несколько подробнее перечисленные проблемы.

Под сопряженными задачами в теплообменных аппаратах понимают совместное рассмотрение теплообмена в стенке аппарата (теплопроводность) и в теплоносителе. Оказывается, что температурное поле в стенке и ее физические свойства влияют на конвективный теплообмен однофазного и двухфазного теплоносителей при нестационарном режиме. Аналогичная ситуация возникает при нестационарном лучистом теплообмене стенки. Эти вопросы представляют совершенно неизученную проблему.

При нестационарном турбулентном течении жидкостей в настоящее время не разработаны полуэмпирические представления о переносе количества движения. Отсутствуют и экспериментальные исследования характеристик турбулентного нестационарного потока, которые могли бы послужить основой для создания таких представлений. То же самое относится к переносу тепла и массы. Подобная ситуация сложилась в исследовании гидродинамики и теплообмена при переменных физических свойствах теплоносителя, особенно в околокритической области термодинамического состояния теплоносителя, занимающей по температуре некоторый диапазон, например, для воды 30° С, для гелия 12° К. Изменение теплоемкости в этой области носит пиковый характер, в то время как другие физические свойства претерпевают существенные монотонные изменения.

При сложном теплообмене, когда имеет место перенос тепла конвекцией, излучением и теплопроводностью, простая суперпозиция элементарных способов переноса не всегда приемлема. Общая теория этого вопроса нуждается в разработке.

Для исследования стационарных в среднем и нестационарных турбулентных потоков двухфазной жидкости необходимо в настоящее время развитие полуэмпирических теорий, аналогичных полуэмпирическим представлениям однофазных турбулентных потоков, стационарных в среднем. Для изучения локального механизма возникновения двухфазных потоков следует привлечь и развить новейшие методы определения локальных характеристик.

Необходимо детальное обследование уже известных методов интенсификации теплообмена (например, добавка в поток теплоносителя поверхностно-активных веществ, создание пульсации потока жидкости, вибрации поверхности нагрева и т. п.), а также развитие новых методов интенсификации.

В работе Шеффера [13] намечены пути дальнейшего развития моделирования и приближенного подобия. Они не потеряли значения в настоящее время и нуждаются лишь в дальнейшем усовершенствовании.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. ТЕРМОДИНАМИКА 3

Глава 1. **Начала термодинамики** 3

§ 1.1. Предмет и метод термодинамики 3
§ 1.2. Термодинамическая система 4
§ 1.3. Нулевое начало термодинамики 5
§ 1.4. Работа и теплота 6
§ 1.5. Термодинамический процесс 8
§ 1.6. Первое начало термодинамики 12
§ 1.7. Второе начало термодинамики 20
§ 1.8. Третье начало термодинамики 43
§ 1.9. Линейные феноменологические соотношения термодинамики необратимых процессов 44
§ 1.10. Условия взаимности 48
§ 1.11. Термодинамическая мера устойчивости необратимого стационарного процесса 54

Глава 2. **Равновесие и устойчивость термодинамических систем** 56

§ 2.1. Работа и изменение термодинамических потенциалов при отклонении системы от равновесия 56
§ 2.2. Аналитическое выражение условий равновесия и устойчивости . . 61
§ 2.3. Равновесие фаз 65
§ 2.4. Характеристические функции газообразной, жидкой и кристаллической фаз 77
§ 2.5. Испарение жидкости и конденсация паров 82
§ 2.6. Плавление кристалла и кристаллизация жидкости 93
§ 2.7. Критическое состояние вещества 94

Глава 3. **Термодинамика газов и газоподобных систем** 105

§ 3.1. Свойства идеальных газов 106
§ 3.2. Электронный газ в металле 110
§ 3.3. Фононный газ в кристалле 115
§ 3.4. Фотонный газ 118

Глава 4. **Термодинамика сложных систем** 119

§ 4.1. Уравнение Гиббса—Дюгема 119
§ 4.2. Химические реакции 121
§ 4.3. Растворы 128
§ 4.4. Диаграмма состояния двойного раствора 134

Глава 5. **Термодинамический анализ рабочих процессов преобразования энергии** 137

§ 5.1. Технические приложения термодинамики 137
§ 5.2. Термический и эффективный КПД 142
§ 5.3. Циклы поршневых тепловых двигателей и машин 152
§ 5.4. Циклы газотурбинных установок и реактивных двигателей . . . 156
§ 5.5. Циклы паросиловых установок 162
§ 5.6. Бинарные циклы 167
§ 5.7. Циклы парогазовых установок 168
§ 5.8. Цикл ядерной энергетической установки 169
§ 5.9. Классификация прямых преобразователей энергии 170
§ 5.10. Топливные элементы 171
§ 5.11. Солнечные батареи 174
§ 5.12. Термоэлектрические генераторы 175
§ 5.13. Термоэмиссионные преобразователи 178
§ 5.14. Магнитогидродинамические генераторы 181

Список литературы 183

ЧАСТЬ ВТОРАЯ. ТЕПЛОПЕРЕДАЧА 184

Глава 1. **Методы анализа размерностей и подобия** 184

§ 1.1. Основные понятия анализа размерностей 184
§ 1.2. Основные теоремы классического анализа размерностей 185
§ 1.3. Метод Хантли в анализе размерностей 187
§ 1.4. Подобие физических процессов 188
§ 1.5. Приближенное моделирование (автомодельность) 189
§ 1.6. Современное развитие моделирования 191

Глава 2. **Постановка основных задач теории теплопроводности** 192

§ 2.1. Дифференциальное уравнение Фурье 192
§ 2.2. Условия однозначности для процессов теплопроводности . . . 199

Глава 3. **Простейшие процессы теплопроводности** 202

§ 3.1. Стационарная теплопроводность в тонкой пластине 202
§ 3.2. Стационарная теплопроводность в стенке длинной трубы . . . 209
§ 3.3. Стационарная теплопроводность в стержнях с малым «поперечным» числом Био 212
§ 3.4. Нелинейные стационарные задачи теплопроводности 214
§ 3.5. Нестационарные процессы теплопроводности в тонкой пластине 215
§ 3.6. Регулярный режим процессов теплопроводности 226
§ 3.7. Обратные задачи теплопроводности 229

Глава 4. **Постановка задач конвективного теплообмена** 231

§ 4.1. Дифференциальные уравнения конвективного теплообмена . . . 231
§ 4.2. Условия однозначности для процессов теплоотдачи 237

Глава 5. **Теплоотдача тела при внешнем обтекании его жидкостью** 239

§ 5.1. Условия подобия для процесса теплоотдачи тела произвольной формы при внешнем его обтекании 239
§ 5.2. Теплоотдача цилиндра при внешнем обтекании его вынужденным потоком жидкости 245
§ 5.3. Условия подобия для процессов теплоотдачи тела произвольной формы при внешней естественной конвекции 249
5.4. Теплоотдача горизонтального цилиндра при внешней естественной конвекции жидкости 254

Глава 6. **Основы теории гидродинамического и теплового пограничного слоя** . . . 256

§ 6.1. Понятие о гидродинамическом пограничном слое 256
§ 6.2. Теория гидродинамического пограничного слоя конечной толщины 261
§ 6.3. Основы теории нестационарного гидродинамического пограничного слоя 265
§ 6.4. Дифференциальное уравнение асимптотического теплового пограничного слоя 267
§ 6.5. Теория теплового пограничного слоя конечной толщины . . . 268

Глава 7. **Теплоотдача в трубах и каналах при вынужденном течении жидкости** 272

§ 7.1. Условия подобия для процессов теплоотдачи в трубах . . . 272
§ 7.2. Основы теории теплоотдачи в трубах и каналах при турбулентном течении жидкостей 277
§ 7.3. Расчет гидравлического сопротивления и теплоотдачи в каналах с использованием эквивалентного диаметра 293
§ 7.4. Основные результаты экспериментальных исследований теплоотдачи в трубах и каналах при турбулентном течении жидкостей . . . 298

Глава 8. **Теплоотдача при кипении жидкостей** 304

§ 8.1. Механизм теплоотдачи при кипении жидкостей на поверхности нагрева 304
§ 8.2. Теплоотдача и ее кризис при пузырьковом кипении в большом объеме 312

Глава 9. **Теплоотдача при конденсации паров жидкостей** 318

§ 9.1. Основы теории теплоотдачи при пленочной конденсации паров на вертикальной пластине 318
§ 9.2. Теплоотдача при конденсации движущегося пара неметаллической жидкости на горизонтальном цилиндре 322

Глава 10. **Лучистый теплообмен в системе двух тел** 325

Глава 11. **Основы теплового расчета теплообменных аппаратов рекуперативного типа** 335

Список литературы 343

Заключение 345

ИБ № 450

Иван Иванович Новиков

Кирилл Дмитриевич Воскресенский

ПРИКЛАДНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕПЛОПЕРЕДАЧА

Редактор О. А. Степеннова

Художественный редактор А. Т. Кирьянов

Переплет художника Г. А. Жегина

Технический редактор Н. А. Власова

Корректор М. В. Кудрявцева

Сдано в набор 14. I. 1977 г. Подписано к печати 29. VI. 1977 г.
Т-12523. Формат 70×100¹/₁₆. Бумага № 2.
Усл. печ. л. 28,38. Уч.-изд. л. 30,13. Тираж 3880 экз.
Заказ изд. 71002. Заказ тип. 1421. Цена 4 р. 40 к.

Атомиздат, 103031, Москва, К-31, ул. Жданова, 5

Московская типография № 4 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
Москва, И-41, Б. Переяславская, 46.

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ!

В 1978 году выйдут в свет следующие книги:

Физические основы и технология тепловых труб. (М., Атомиздат). 20 л. 3000 экз. 3 р. 40 к. В пер. Авт.: Ивановский М. Н., Сорокин В. П., Чулков Б. Я., Ягодкин И. В. (Книга объявлена в аннотированном плане выпуска литературы Атомиздата на 1978 г., позиция 46).

На основе систематизации, анализа обширного литературного материала и многолетнего опыта авторов по исследованию тепловых труб впервые изложены физические и технологические основы создания тепловых труб — новых, весьма эффективных тепловодов, привлекающих внимание конструкторов, ученых, инженеров во многих областях техники, и прежде всего в атомной технике, энергетике, космонавтике, радиоэлектронике. Рассмотрены физические, теплофизические и физико-химические процессы, определяющие возможность создания тепловых труб, их пуска и эффективной работы. Дана методика расчета этих устройств для наиболее важных случаев использования. Книга снабжена систематизированной библиографией, приложением, где даны физические параметры теплоносителей для тепловых труб и программы для расчетов и оптимизации тепловых труб с помощью вычислительных машин.

Книга предназначена для работников конструкторских и научно-исследовательских организаций, а также для студентов вузов, специализирующихся в области теплопередачи и энергетики.

Структура турбулентного потока и механизм теплообмена в каналах. (М., Атомиздат). 20 л. 3000 экз. 3 р. 40 к. В пер. Авт.: Ибрагимов М.Х., Субботин В. И., Бобков В. П., Сабелев Г. И., Таранов Г. С. (Книга объявлена в аннотированном плане выпуска литературы Атомиздата на 1978 г., позиция 48).

Проведен анализ и обобщены результаты теоретического и экспериментального исследования механизма турбулентного сечения в каналах различной геометрии. Даны основы теоретического описания турбулентного движения и показана физическая сущность различных статистических характеристик потока. Изложены методы экспериментального исследования структуры турбулентных течений. Рассматривается структура турбулентных потоков и механизм переноса количества движения и тепла на основе имеющихся данных. Анализируются особенности процессов гидродинамики и теплообмена в каналах различной формы.

Книга рассчитана на инженеров и научных работников, занимающихся исследованием процессов гидродинамики и теплообмена, а также проектированием и расчетами ядерных теплоэнергетических установок.

Турчин Н. М., Дробышев А. В. **Экспериментальные жидкометаллические стенды** (основы проектирования и эксплуатации). (М., Атомиздат). 14 л. 3000 экз. 2 р. 40 к. (Книга объявлена в аннотированном плане выпуска литературы Атомиздата на 1978 г., позиция 49).

Рассмотрены вопросы проектирования, создания и эксплуатации экспериментальных установок с жидкометаллическими рабочими телами. Анализируются схемы компоновок стендов, их размещение в помещениях, требуемые вспомогательные системы, пожарная безопасность. Приведены конструкции отдельных видов оборудования: циркуляционных насосов, нагревательных устройств, средств очистки приборов. Рассмотрены особенности каждого вида оборудования, даны рекомендации по его эксплуатации, проанализированы наиболее частые причины неудовлетворительной работы.

Рассчитана на научных и инженерно-технических работников, аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

Заказы на книги направляйте в специализированные книжные магазины, магазины — опорные пункты, специализированные отделы универсальных книжных магазинов и библиотечных коллекторов.

Адреса магазинов — опорных пунктов Атомиздата:

г. Дубна, Московская обл., ул. Векслера, 11, книжный магазин «Эврика».

г. Калуга, РСФСР, Гостиные ряды, корп. 13, магазин № 8 «Прогресс».

г. Ленинград, Пушкинская ул., 2, магазин № 5 «Техническая книга».

г. Минск, БССР, Ленинский пр., 48, магазин № 13 «Техническая книга».

г. Москва, Г-19, пр. Калинина, 26, «Московский дом книги».

г. Ульяновск, РСФСР, ул. Гончарова, 3, магазин № 9 «Техническая книга».

г. Харьков, УССР, ул. Свердлова, 17, магазин № 1 «Научная книга».