

ГЛАВА 1

Расчётное соотношение внутренней энергии неидеального газа и его вывод.

$$U(T,V) = U_{\text{ид}}(T) + \Delta U_T^{\text{теор}} \quad [\text{кДж/кмоль}] \quad (1.1)$$

где $\Delta U_T^{\text{теор}}$ – изотермическое отклонение, которое учитывает отклонение от идеальногогазовой модели (МИГ)

Уравнение внутренней энергии идеального газа

$$U_{\text{ид}}(T) = U^{\circ}(T_0) + \int_{T_0}^T C_{V\text{ид}} dT, \quad (1.2)$$

где T_0 – точки отсчета внутренней энергии(стандартное состояние)

$$T_0 = 273,15\text{K}$$

Внутренняя энергия идеального газа является функцией только температуры «Т» и не зависит от объёма, занимаемого газом (1.3).

$$U_{\text{ид}}(T) = U^0(T_0) + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (1.3)$$

$$U_{\text{ид}}(T) = U^0(T_0) + \int_{T_0}^T C_V dT,$$

где C_V – изохорная теплоёмкость идеального газа.

Если газ является калорически совершенным, то теплоёмкость газа не зависит от температуры, а определяется числом степеней свободы газа:

$$C_V = \frac{j}{2} R_m T, \text{ где}$$

$$j = \begin{cases} 3, \text{ поступательное движение вдоль трёх осей } x, y, z \\ 5, \text{ поступательно и колебательное движение вдоль трёх осей } x, y, z \\ 7, \text{ поступательное, колебательное и вращательное движение} \end{cases}$$

Приведём пример:

$j=3$ для одноатомных газов (He, Ar);

$j=5$ для двухатомных одноимённых и разноимённых газов (N_2 , NO);

$j=7$ для трёх и более атомов, а также для смеси любых, в том числе одноатомных газов (классический пример воздух).

Реальные газы и их смеси учитывают зависимость внутренней энергии от объёма, ими занимаемого:

$$\Delta U_T^{\text{теор}} = \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (1.4), \text{ где}$$

$\Delta U_T^{\text{теор}}$ – теоритическое изотермическое отклонение, которое учитывает отклонение от идеальногогазовой модели (МИГ)

На основание объединённого уравнения 1-го и 2-го начала равновесной термодинамики ,а также уравнения Максвелла(в качестве термодинамического потенциала выступает энергия $A(V,T)$)

Гиббса-Гельмгольца (1.5).

$$TdS = dU + pdV \quad (1.5)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

Из уравнения Максвелла для изохорно-изотермического потенциала имеем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (1.6)$$

Подставим данное соотношение и получим (1.7):

$$\Delta U_T = \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (1.7)$$

Из уравнения Ван-дер-Ваальса выведем:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = \tilde{R}T$$

$$p = \frac{\tilde{R}T}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\tilde{R}}{V - b}$$

Откуда следует:

$$\Delta U_T = \frac{\tilde{R}T}{V - b} - p$$

$$\Delta U_T = p + \frac{a}{V^2} - p = \frac{a}{V^2}$$

Подставим в уравнение (1.4) $\Delta U_T^{\text{теор}} = \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$:

$$\int_{V_0}^V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \int_{V_0}^V \frac{a}{V^2} dV$$

$$-\int_{\rho_0}^{\rho} a \rho^2 \rho^{-2} d\rho = -a \int_{\rho_0}^{\rho} d\rho$$

$$\text{т.к. } V = \frac{1}{\rho} dV = -\rho^{-2} d\rho$$

Таким образом уравнение внутренней энергии неидеального газа имеет вид:

$U(T, V) = U^o(T_o) + \int_{T_o}^T C_V dT + a(\rho - \rho_o) \left[\frac{\text{кДж}}{\text{кмоль}} \right]$ Полученное выражение позволяет сделать вывод о влиянии на величину внутренней энергии объёма, занимаемого газом.

Термическое уравнение состояния (виды и способы получения).

Уравнение Ван-дер-Ваальса

Уравнение Ван-дер-Ваальса уже является уравнением неидеального газа, в будущем будем именовать «реального» газа (МРГ). В неидеальных, т.е. реальных, газах в отличие от идеальных газов существенны силы межмолекулярных взаимодействий, силы притяжения, когда молекулы находятся на значительном расстоянии, и сила отталкивания при достаточном сближении их друг с другом, нельзя пренебречь собственным объемом молекул.

Уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) * (V-b) = R_m T, \text{ где} \quad (1.1)$$

$P_{\text{мол}} = \frac{a}{V^2}$ – давление (молекулярное), или внутреннее давление молекул газа, где

a – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа

$$a = \frac{27Rm^2T_c^2}{64P_c} \left[\frac{\text{Дж*м}^3}{\text{кг}^2} \right] \quad b = \frac{RmT_c}{8P_c} \left[\frac{\text{м}^3}{\text{кг}} \right]$$

T_c, K – критическая температура, это такое значение температуры, при которой свойства газовой и жидкой фазы тождественны. Это критическая температура; постоянная справочная величина, соответствующая значению температуры и давления, при которых все свойства газовой и жидкой фазы становятся тождественны. Критическая температура T_c соответствует такому значению температуры, выше которой газ невозможно перевести в жидкое состояние, увеличивая давление.

Наличие межмолекулярных сил отталкивания приводит к тому, что молекулы могут сближаться между собой только до некоторого минимального расстояния. Поэтому можно считать, что свободный для

движения молекул объем будет равен $V-b$, где b – тот минимальный объем, до которого можно сжать газ, $\left[b = \frac{RmT_c}{8P_c} \right]$.

Поскольку длина свободного пробега молекул уменьшается, число ударов о стенку в единицу времени увеличивается, а, следовательно, и давление возрастает по сравнению с идеальным газом. Выражаем из уравнения (1.1) давление:

$$p = \frac{RmT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Вывод уравнения состояния Ван-дер-Ваальса в вириальном виде.

$(P+a/V^2)(V-b)=RmT$ – уравнение Ван-дер-Ваальса

Представим коэффициент сжимаемости газов (паров) Z в вириальном виде.

$$Z=1+\sum_{i=1}^n B_i(T)\rho^i, \text{ где} \quad (1.2)$$

1 – коэффициент сжимаемости идеального газа;

B_1 – второй вириальный коэффициент, учитывает парное столкновение молекул газа, $\frac{m^3}{кг}$;

$B_2 = C$ – третий вириальный коэффициент, учитывает тройное столкновение молекул газа, $\frac{m^6}{кг^2}$.

Ряд бесконечный, но для газов и паров сходящийся, поэтому применяется в усечённом виде (1.3).

$$Z=1+B*\rho \quad (1.3)$$

Для жидкости ряд расходится и не может быть применим.

Коэффициент сжимаемости газов (паров) Z показывает отношение идеальноегазовой плотности $\rho_{ид}$ (модели Клапейрона-Менделеева) МИГ к плотности реального газа ρ (МРГ). (1.4)

$$Z=\frac{\rho_{ид}}{\rho}=\frac{P}{R_M T \rho}=\frac{PV}{R_M T} \quad (1.4)$$

Представим вывод уравнения Ван-дер-Ваальса в вириальном виде и проанализируем полученный результат:

$Z=1+B/V+C/V^2$, где $\rho=1/V$, т.е. ограничимся тремя вириальными коэффициентами, поскольку ряд сходится.

Выразим P из уравнения (1.1):

$$p = \frac{RmT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$Z = \left(\frac{RmT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) \frac{V}{RmT} = V/(V-b) - a/VRmT$$

$$Z = V/(V-b) - a/VRmT$$

Выполним математические преобразования (1.5):

$$V/(V-b) = V \cdot 1/(V-b) = 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \dots = 1 + \sum_{i=1}^n \frac{b^i}{V^i} \quad (1.5), \text{ ряд сходится}$$

Получаем выражение в вириальном виде (1.6):

$$Z = 1 + (b-a/RmT)1/V + b^2/V^2 + b^3/V^3 + \dots = 1 + (b-a/RmT)1/V + \sum_{i=2}^n \frac{b^i}{V^i} \quad (1.6)$$

Из полученного выражения видно, что 1 – первый член ряда соответствует идеальному газу (МИГ), $B = (b-a/RmT)1/V$ – второй вириальный коэффициент, $C = b^2/V^2$ – третий вириальный коэффициент. Единица представляет собой идеальное газовое состояние (абсолютную сжимаемость), последующие члены учитывают отклонение от модели идеального газа МИГ.

Недостаток уравнения Ван-дер-Ваальса: силы межмолекулярного взаимодействия учитываются только во втором вириальном коэффициенте. Этот факт сразу обнаруживает ограниченность этой модели: силам межмолекулярного взаимодействия априори ставится второстепенная роль по сравнению с собственным объёмом молекул газа (пара).

При больших удельных объёмах и сравнительно невысоких давлениях уравнение Ван-дер-Ваальса практически вырождается в уравнение идеального газа Клапейрона-Менделеева. Уравнение Ван-дер-Ваальса с качественной стороны достаточно хорошо описывает свойства неидеальных газов, но результаты численных расчетов не всегда согласуются с экспериментальными данными. В ряде случаев это объясняется склонностью молекул неидеального газа к ассоциации в комплексы, наглядным примером может служить молекулы водяного пара.

МЕТОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ГИББСА. СООТНОШЕНИЯ МАКСВЕЛЛА.

Метод термодинамических потенциалов (характеристических функций) был развит Гиббсом. Исходным в методе является объединённое выражение 1 и 2 начала равновесной термодинамики для закрытых систем (термодеформационных). Данное выражение позволяет в различных условиях ввести некоторые функции состояния, называемые термодинамическими потенциалами. Изменение этих функций при изменении состояния системы является полным дифференциалом. Использование свойства полного дифференциала введённых термодинамических функций позволяет получить соотношения , известные как уравнения Максвелла, необходимые для анализа энергообмена изучаемой ТДС.

Вывод и анализ соотношений Максвелла.

Рассмотрим простую ТДС. Процессы, протекающие в такой системе, описываются уравнением(1.1):

$$TdS=dU+PdV \quad (1.1)$$

$$TdS=dH-VdP$$

Данное уравнение связывает пять функций состояния: T, S, U, P,V. При этом состояние ТДС определяется двумя независимыми параметрами. Для определения ещё трёх неизвестных функций необходимо добавить два уравнения: термическое уравнение состояния $P=P(V;T)$ и калорическое уравнение $U=U(V;T)$.

Однако, при некоторых других независимых переменных основное уравнение термодинамики (1.1) позволяет найти все три независимые функции, если добавить к нему (1.1) не два, а лишь одно уравнение. Этот метод получил название метод термодинамических потенциалов Гиббса, а полученные соотношения уравнениями Максвелла.

Первое уравнение Максвелла.

В качестве независимых переменных выбрать S и V, входящий в уравнение (1.1), то для определения переменных (U,T,P) с помощью уравнения (1.1) нужно добавить уравнение внутренней энергии как функции U (V,S) (1.2).

$$dU=TdS-PdV \quad (1.2)$$

Используем простые и вторые производные (одноимённые и разноимённые), определим все функции состояния системы: термические (1.3) и калорические (1.4).

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V; \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (1.3)$$

$$C_V = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V} \quad (1.4)$$

Учитывая свойства полного дифференциала независимых переменных $U(V;S)$, получим уравнение Максвелла (1.5)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (1.5)$$

Внутренняя энергия в независимых переменных $U(V;S)$ является термодинамическим потенциалом, поскольку свойства полного дифференциала позволяет получив уравнение Максвелла связывать два свойства ТДС: изменения температуры при её адиабатном расширении и изменение давления при изохорном сообщении системы теплоты. Так же внутренняя энергия в независимых переменных $U(V;S)$ является характеристической функцией, поскольку позволяет определить термические и калорические свойства системы.

Следует отметить, что неудобство с практической точки зрения состоит в невозможности определения энтропии опытным путём.

Второе уравнение Максвелла.

В качестве независимых переменных выбрать S и P , входящие в уравнение (1.1), то для определения всех свойств ТДС выбираем энтальпию:

Энтальпия (H) является функцией состояния системы и определяется

величиной внутренней энергии (U) и потенциальной энергии газа в поле сил давления P. ($H=U+PV$).

$$dH=TdS+VdP \quad (1.6)$$

Функция H (S;P) является характеристической функцией, поскольку термические переменные (V;T) определяются дифференцированием (1.7):

$$T=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P; V=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \quad (1.7)$$

Определяем калорические свойства ТДС (1.8):

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S_P^2}\right) = \frac{\partial T}{\partial S_P} = \frac{\partial T}{\partial Q_P} T = \frac{T}{C_P^0}, \quad (1.8),$$

таким образом $C_P^0 = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_P}.$

Характеристическая функция H (S;P) является термодинамическим потенциалом системы, поскольку использование свойств полного дифференциала независимых переменных, позволяющий получить второе уравнение Максвелла, связывающее два свойства системы (1.9): уменьшение температуры при адиабатном расширении системы и изменение объёма при изобарном сообщении системе теплоты.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (1.9)$$

Третье уравнение Максвелла.

В качестве независимых переменных простой ТДС выбираем (V;T); характеристической функцией выступает энергия Гиббса-Гельмгольца (1.10)

$$A=U-TS \quad (1.10)$$

С учётом выражения (1.1) имеем:

$$dA=-PdV-SdT \quad (1.11)$$

Функция A (T;V) является характеристической функцией, поскольку термические переменные (V;T) определяются дифференцированием (1.12)

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad (1.12)$$

Вторые производные позволяют получить калорические свойства ТДС (1.13)

$$\left(\frac{\partial^2 A_V}{\partial T^2} \right) = - \frac{\partial S_V}{\partial T} = - \frac{\partial Q_V}{T \partial T} = - \frac{C_V^0}{T} \quad (1.13), \text{ поскольку } S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{Таким образом } C_V^0 = - T \frac{\partial^2 A_V}{\partial T^2}$$

Свободная энергия Гиббса-Гельмгольца $A(V;T)$ в независимых переменных $(V;T)$ является термодинамическим потенциалом ТДС. Вывод третьего уравнения Максвелла. На основании свойства полного дифференциала имеем (1.14)

$$\left(\frac{d^2 A}{\partial V \partial T} \right) = \left(\frac{d^2 A}{\partial T \partial V} \right) \quad (1.14)$$

$$\left(\frac{d^2 A}{\partial T \partial V} \right) = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T; \quad \left(\frac{d^2 A}{\partial V \partial T} \right) = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

Поэтому получаем следующее выражение, которое является третьим уравнением Максвелла (1.15):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1.15)$$

Данное уравнение связывает два свойства ТДС, а именно: изменение энтропии системы при изотермическом расширении и изменение давления системы при изохорном сообщении теплоты. При изотермических процессах работа деформации системы совершается за счёт убыли энергии Гиббса-Гельмгольца, т.е. энергетически превратимой части энергии (1.16).

$$dW_{12T} = PdV_{12T} = -dA_{12} \quad (1.16)$$

Четвёртое уравнение Максвелла.

В качестве независимых переменных простой ТДС выбираем $(P;T)$; характеристической функцией выступает энергия Гиббса (1.17).

$$dG = VdP - SdT \quad (1.17)$$

Функция Гиббса $G(P;T)$ является характеристической функцией, поскольку термические переменные $(P;T;V)$ определяются дифференцированием:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (1.18)$$

Калорические свойства системы:

$$\left(\frac{\partial^2 G_P}{\partial T^2} \right) = - \frac{\partial S_P}{\partial T} = - \frac{\partial Q_P}{T \partial T} = - \frac{C_P^0}{T} \quad (1.19), \quad \text{поскольку } S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P.$$

Получаем соотношение для изобарной теплоёмкости (1.20):

$$C_P^0 = - T \frac{\partial^2 G_P}{\partial T^2} \quad (1.20)$$

Свободная энергия Гиббса $G(P;T)$ в независимых переменных $(P;T)$ является термодинамическим потенциалом ТДС. Вывод четвёртого уравнения Максвелла. На основании свойства полного дифференциала имеем (1.21)

$$\left(\frac{d^2 G}{\partial P \partial T} \right) = \left(\frac{d^2 G}{\partial T \partial P} \right) \quad (1.21)$$

$$\left(\frac{d^2 G}{\partial T \partial P} \right) = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T; \quad \left(\frac{d^2 G}{\partial P \partial T} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Поэтому получаем следующее выражение, которое является третьим уравнением Максвелла (1.22):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.22)$$

Данное уравнение связывает два свойства ТДС, а именно: изменение энтропии системы при изотермическом изменении давления системы и изменение объёма при изобарном сообщении тепла (холода). При изотермических процессах располагаемая работа системой совершается за счёт убыли свободной энергии Гиббса, т.е. энергетически превратимой части энергии (1.23).

$$dW_{12T}^P = -VdP_{12T} = -dG_{12} \quad (1.23)$$

Различные термодинамические потенциалы связаны между собой так, что если известен один из них, то могут быть определены остальные. Внутренняя энергия ТДС связана с энергией Гиббса-Гельмгольца, а энтальпия системы – со свободной энергией Гиббса.

$$\begin{cases} A = U - TS \\ G = H - TS \end{cases} \quad (1.24)$$

Остальные термодинамические потенциалы определяются из следующих выражений (1.25) (1.26):

$$U = A + TS = A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \quad (1.25)$$

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (1.26)$$

ГЛАВА 2.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РАСШИРЕНИЯ (СЖАТИЯ) НЕИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Расчет равновесных процессов расширения (сжатия) неидеального газа

Условия, характеризующие термодинамический процесс, могут меняться произвольно; наибольший интерес представляют следующие частные случаи: изотермический; изохорный; изобарный; адиабатный; политропный процессы.

При анализе термодинамического процесса расширения (сжатия) газов должны быть решены три задачи: определение неизвестных параметров, расчет работы и теплоты процесса; выбор эталонного процесса.

Расчет теплоты и располагаемой работы изменения давления в равновесном процессе может быть выполнен интегрированием дифференциальных уравнений равновесной термодинамики, т.е. через термодинамические функции:

$$dU = TdS - pdV; \quad (2.1)$$

$$dH = TdS + Vdp; \quad (2.2)$$

$$dS = dQ/T; \quad (2.3)$$

либо прямым интегрированием теплоты и работы с помощью уравнения процесса.

В зависимости от условия процесса $X = \text{const}$ получаем следующие расчетные формулы теплоты:

$$X=P \quad dQ_{12P} = dH; \quad Q_{12P} = \int_1^{2P} dH = \int_1^{2P} C_P dT + (\Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ); \quad (2.4)$$

$$X=V \quad dQ_{12V} = dU; \quad Q_{12V} = \int_1^{2V} C_V dT + (\Delta U_2^\circ - \Delta U_1^\circ); \quad (2.5)$$

$$X=T \quad dQ_{12T} = TdS; Q_{12T} = \int_1^{2T} TdS = T_1 \int_1^{2T} dS; Q_{12T} = T_1[-R_M \ln \frac{P_2}{P_1} + (\Delta S_2^\partial - \Delta S_1^\partial)]. \quad (2.6)$$

Для расчета изобарной теплоемкости используется уравнение

$$C_{P_{uo}} = \sum_{i=0}^{n=3} d_i T^i, \text{ интегралы в уравнениях (2.4), (2.5) вычисляются по формулам:}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} C_{P_{uo}} dT = d_0(T_2 - T_1) + \frac{d_1(T_2^2 - T_1^2)}{2} + \frac{d_2(T_2^3 - T_1^3)}{3} + \frac{d_3(T_2^4 - T_1^4)}{4}; \quad (2.7)$$

$$\int_{T_1}^{T_2} C_{V_{uo}} dT = \int_{T_1}^{T_2} C_{P_{uo}} dT - R_M(T_2 - T_1). \quad (2.8)$$

Изотермическое отклонение функций состояния от идеального газового состояния $\Delta U_T^\partial; \Delta H_T^\partial; \Delta S_T^\partial$ рассчитываются согласно уравнению состояния.

Также расчет теплоты и располагаемой работы изменения давления может быть выполнен интегрированием функционалов теплоты и работы с помощью уравнения процесса. Для изотермического процесса:

$$W_{12T}^P = - \int_1^{2T} \frac{dP}{\rho}, \quad (2.9)$$

где $P = z\rho R_M T$.

Используя выражение (1.4) для расчета коэффициента сжимаемости $z = 1 + B\rho$, получаем:

$$dP = R_M T d\rho + 2B\rho R_M T d\rho. \quad (2.10)$$

С учетом соотношения (2.10) формула для расчета изотермического процесса сжатия неидеального газа приобретает вид:

$$W_{12T}^P = - \int_1^{2T} \frac{dP}{\rho} = -R_M T_1 \left[\ln \frac{\rho_{2T}}{\rho_1} + 2B(\rho_{2T} - \rho_1) \right]. \quad (2.11)$$

При адиабатическом расширении (сжатии) газов используется уравнение

$$PV^K = const. \quad (2.12)$$

Расчет располагаемой работы производится по следующей формуле:

$$W_{12S} = - \int_1^{2S} V dP = \frac{k}{k-1} \cdot \frac{P_1}{\rho_1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right], \quad (2.13)$$

где

$$k = \frac{\ln(P_2 / P_1)}{\ln(\rho_{2S} / \rho_1)} - \text{показатель адиабаты.} \quad (2.14)$$

Теплота расширения (сжатия) идеальных газов :

$$Q_X = \int_1^{2X} dQ_X = \int_1^{2X} C_X dT, \quad (2.15)$$

где X -параметр, характеризующий процесс:

$$X=P \quad Q_{12P} = \int_1^{2P} C_{P_{uo}} dT; \quad (2.16)$$

$$X=V \quad Q_{12V} = \int_1^{2V} C_{P_{uo}} dT - R_M (T_2 - T_1); \quad (2.17)$$

$$X=C_n \quad Q_{12n} = \int_1^{2n} C_{n_{uo}} dT = \int_1^{2n} C_{V_{uo}} \frac{n-k}{n-1} dT = C_{V_{uo}} \frac{n-k}{n-1} (T_{2n} - T_1). \quad (2.18)$$

Политропный процесс может быть выбран в качестве обобщающего процесса.

Расчёт располагаемой работы изменения давления равновесного политропного процесса

Уравнение процесса: $pV^n = const$

$$\begin{aligned} 1. \quad W_{12n}^p &= \frac{n}{n-1} \frac{p_1}{\rho_1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] \\ 2. \quad W_{12n}^p &= \frac{n}{n-1} R_M T_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] \\ 3. \quad W_{12n}^p &= \frac{n}{n-1} R_M [T_1 - T_2] \end{aligned}$$

Уравнение процесса: $pV^n = p\rho^{-n} = const \Rightarrow p_1\rho_1^{-n} = p_2\rho_2^{-n}$

Связь между параметрами, определяющими процесс:

$$\begin{aligned} \left(\frac{T_2}{T_1} \right) &= \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \\ \left(\frac{p_2}{p_1} \right) &= \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^n = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^n \cdot \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{-n} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^n &= \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} \Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} \\
\int dQ &= \int dh + \int dW_{12n}^p \\
dQ &= c_n dT \quad dh = c_p dT \\
W_{12n}^p &= \int_1^{2n} dQ - \int_{T_1}^{T_{2n}} dh \\
W_{12n}^p &= c_n(T_2 - T_1) - c_p(T_2 - T_1) \\
\text{где } c_n &= c_V \frac{n-k}{n-1} - \text{теплоёмкость политропного равновесного процесса.} \\
W_{12n}^p &= (c_n - c_p)(T_2 - T_1) = \left[c_V \frac{n-k}{n-1} - c_p \right] \cdot (T_2 - T_1) \\
W_{12n}^p &= (T_2 - T_1) \left[\frac{c_V(n-k) - c_p(n-1)}{n-1} \right] = (T_2 - T_1) \left[\frac{c_V \cdot n - k \cdot c_V - c_p \cdot n + c_p}{n-1} \right] \\
\text{так как } k \cdot c_V &= c_p, \text{ то} \\
W_{12n}^p &= (T_2 - T_1) \frac{n(c_n - c_p)}{n-1} = (T_2 - T_1) \frac{n \cdot c_V}{n-1} (1-k) \\
W_{12n}^p &= (T_1 - T_2) \frac{n}{n-1} \frac{k-1}{k} \cdot c_p = \frac{n}{n-1} \frac{R_M}{c_p} \cdot c_p (T_1 - T_2) \\
\text{так как } k &= \frac{c_p}{c_V} = \frac{c_V + R_M}{c_V} = 1 + \frac{R_M}{c_V} \Rightarrow \frac{R_M}{c_V} = k - 1 \\
\frac{R_M}{c_p} &= \frac{R_M}{k \cdot c_V} = \frac{k-1}{k} \\
W_{12n}^p &= \frac{n}{n-1} R_M (T_1 - T_2)
\end{aligned}$$

Из этой формулы следуют следующие аналитические формы данного уравнения:

$$\begin{aligned}
1. \quad W_{12n}^p &= \frac{n}{n-1} R_M T_1 \left[1 - \frac{T_2}{T_1} \right], \text{ где } \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \\
2. \quad W_{12n}^p &= \frac{n}{n-1} R_M T_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] \\
3. \quad W_{12n}^p &= \frac{n}{n-1} \frac{p_1}{\rho_1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right], \text{ где } R_M T_1 = \frac{p_1}{\rho_1}
\end{aligned}$$

Аналитическая форма I закона равновесной термодинамики для закрытых систем:

$$dQ = dh - Vdp \quad (2.19)$$

$$dQ = dU + pdV \quad (2.20)$$

$$c_n dT = c_p dT - Vdp$$

$$c_n dT = c_V dT + pdV$$

$$(c_p - c_n) dT = Vdp$$

$$(c_V - c_n) dT = -pdV$$

Разделим уравнение (2.19) на уравнение (2.20):

$$n = \frac{c_p - c_n}{c_V - c_n}; \quad n = -\frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_x, \text{ где } x = c_x = \text{const}$$

Далее: для идеального газа

$$n = \frac{c_p - c_n}{c_V - c_n} \Rightarrow n \cdot c_V - n \cdot c_n = k \cdot c_V - 1 \cdot c_n$$

$$c_n(n-1) = c_V(n-k)$$

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

$$\int dQ = \int c_n dT$$

$$Q_{12n} = c_n(T_2 - T_1) = c_v \frac{n-k}{n-1}(T_2 - T_1)$$

$$S_{12n} = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{c_n dT}{T} = c_v \frac{n-k}{n-1} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

ГЛАВА 3.

Фазовое равновесие в процессах, сопровождающихся изменением состава системы состава отдельных ее фаз

Определение условий равновесия между сосуществующими фазами является основой расчетов теоретически достижимых показателей технологических процессов и движущих сил, определяющих скорость протекания этих процессов. Количественное описание закономерностей, определяющих условия равновесия многофазной и многокомпонентной системы, основано на термодинамической теории фазового равновесия Гиббса. Обобщение теории фазового равновесия позволило систематизировать методы инженерного расчета параметров состояния равновесных фаз и проверки экспериментальных данных равновесного состояния в системах разных типов. Представление уравнения Гиббса для многокомпонентной системы (3.1) :

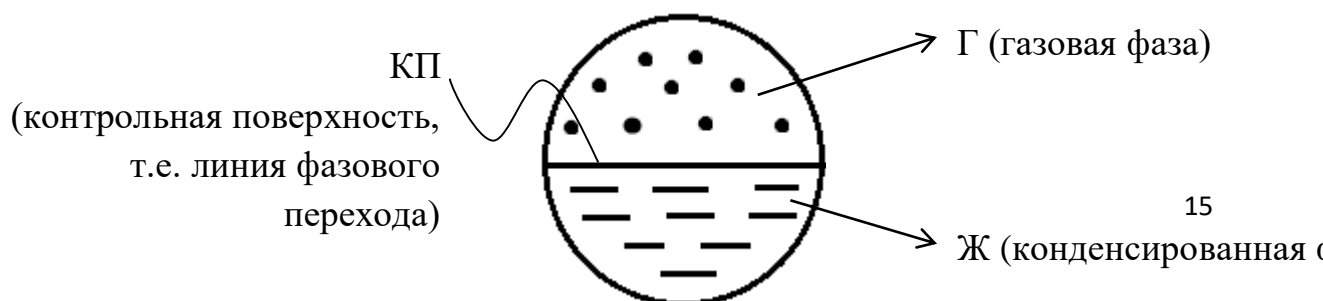
$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{k=1}^n \mu_k dn_k \quad (3.1)$$

где μ_k - химический потенциал k-ого компонента системы; n_k - число молей этого компонента.

Рассмотрим гетерогенную систему, состоящую из двух фаз (жидкость – газ), находящихся в равновесии при отсутствии действия внешних сил. Для каждой фазы справедливы условия (3.2) :

$$dT = 0 ; dV = 0 ; dp = 0 ; d\mu_k = 0. \quad (3.2)$$

Это означает, что объем V , давление p , температура T и химические потенциалы компонентов μ_k в пределах фазы постоянны. Одна фаза такой системы может рассматриваться как система, но относительно к которой, вторая фаза играет роль внешней среды.



При равновесии между системой и внешней средой не может происходить перенос энергии ни в форме теплоты, ни в форме работы, ни в виде вещества. Это возможно лишь в том случае, если значение температуры, давления и химических потенциалов компонентов в обеих фазах одинаковы (3.3) :

$$T_{\Gamma} = T_{\text{ж}} ; p_{\Gamma} = p_{\text{ж}} ; \mu_{k \Gamma} = \mu_{k \text{ж}} . \quad (3.3)$$

Химический потенциал k-ого компонента идеально газовой смеси рассчитывается по следующему соотношению (3.4) :

$$\mu_k(T; p; \tilde{y}_k) = \mu_k(T; p; \tilde{y}_k = 1) + \tilde{R} T \ln \tilde{y}_k , \quad (3.4)$$

где $\mu_k(T; p; \tilde{y}_k = 1)$ – значение химического потенциала данного компонента в чистом виде. Выражение (3.4) справедливо для любой идеальной смеси, в том числе и к конденсированным фазам, благодаря равноценности всех компонентов, образующих смесь. Следовательно, идеальную смесь можно определить как такую смесь, химический потенциал любого компонента которой пропорционален логарифму его мольной доли.

Согласно выражению (3.1) химический потенциал какого-то компонента системы определяется изменениями значения энергии Гиббса системы по числу молей этого компонента при условии постоянства температуры, давления, общего объёма системы, состоящей из n молей всех компонентов, образующих смесь, за исключением одного кмоль данного компонента, по которому происходит изменение состава. Иными словами, это та минимальная работа, которую необходимо затратить, чтобы изменить состав элемента в условии постоянства температуры, давления, объёма системы и числа молей всех остальных компонентов, образующих смесь.

Для неидеальных газов уравнение Клапейрона - Менделеева не применимо и для облегчения расчёта химического потенциала Льюис ввёл функцию f, названную летучестью и с помощью изобарного - изотермического потенциала, то есть энергии Гиббса, определяемую выражением (3.5)

$$dG_T = \tilde{R} T \ln df$$

где летучесть f определяется через коэффициент фугитивности Φ (3.6)

$$f = \phi \cdot p$$

Таким образом летучесть является химическим потенциалом реальных газов. Для неидеальных газов смеси вводится понятие парциальная фугитивность \tilde{f}_j (3.7)

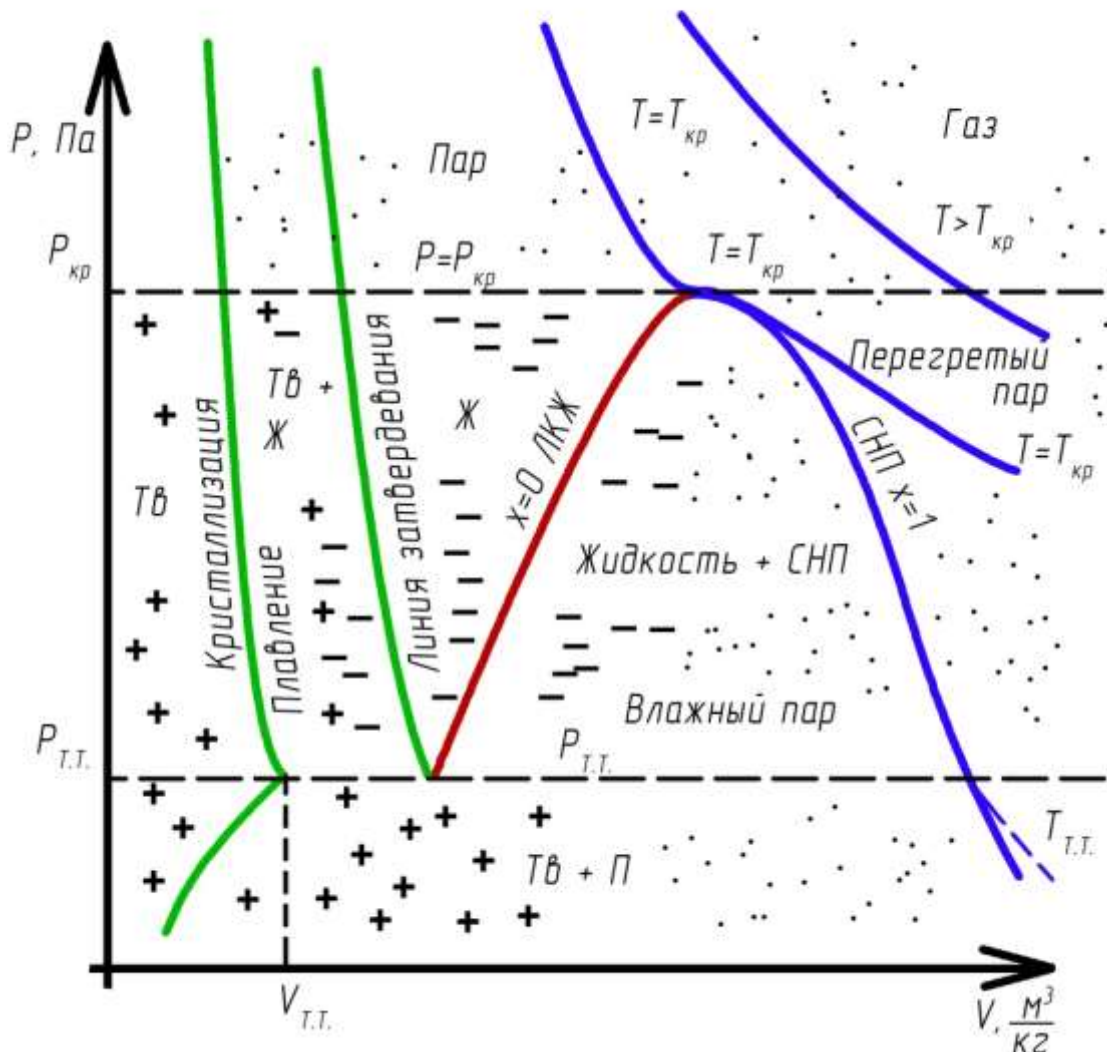
$$\tilde{f}_j = \tilde{\phi}_j \cdot \tilde{y}_j \cdot p$$

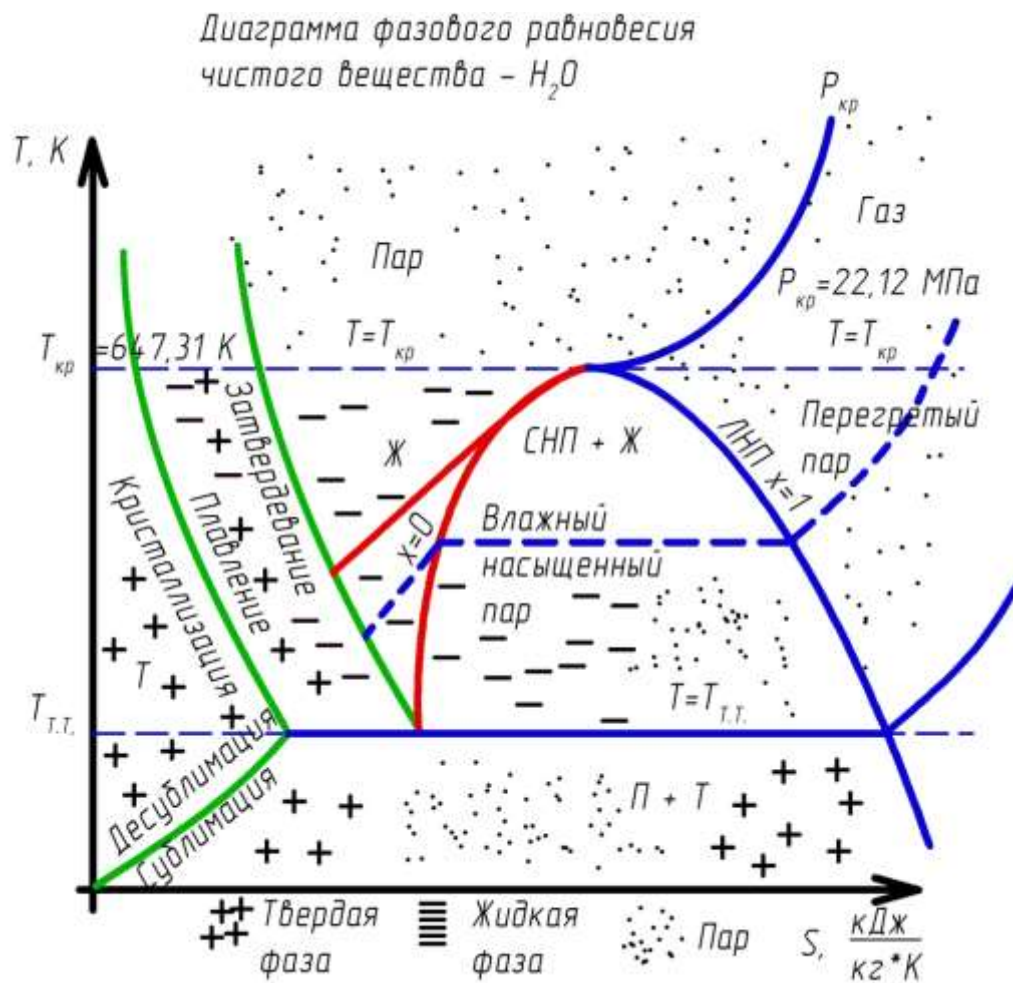
где $\tilde{\phi}_j$ - коэффициент парциальной фугитивности; \tilde{y}_j - мольная доля компонента; p - давление смеси.

Для анализа и количественной оценки процесса, сопровождающегося изменением состава системы или состава входящих в неё отдельных фаз целесообразно использовать, фундаментальные уравнения Гиббса изобарно-изотермического потенциала, определяемого выражением (3.5)

$$dG_T = \tilde{R}T \ln df$$

(P, V) - диаграмма фазового состояния
чистого вещества на примере H_2O





Параметры критической точки

$T_{кр} = 647,31 \text{ K}$ ($t_{кр} = 374,16 \text{ град. Цельсия}$)

$P_{кр} = 22,12 \text{ МПа}$

$V_{кр} = 0,0032 \text{ м}^3/\text{кг}$

$R_{кр} = 2095,2 \text{ кДж/кг}$

Параметры тройной точки

$T_{тт} = 273,1678 \text{ K}$

$P_{тт} = 0,611 \text{ кПа}$

Влажный насыщенный пар - смесь сухого насыщенного пара и кипящей жидкости. Характеризуется степенью сухости пара (то есть паросодержание), величина, которая выражает относительные массовые содержания сухого насыщенного пара в этой смеси

$$X = \frac{m_{\text{снп}}}{m_{\text{снп}} + m_{\text{ж}}} \quad (1)$$

где X – степень сухости пара

$m_{\text{снп}}$ – масса сухого насыщенного пара

$m_{\text{ж}}$ – масса кипящей жидкости

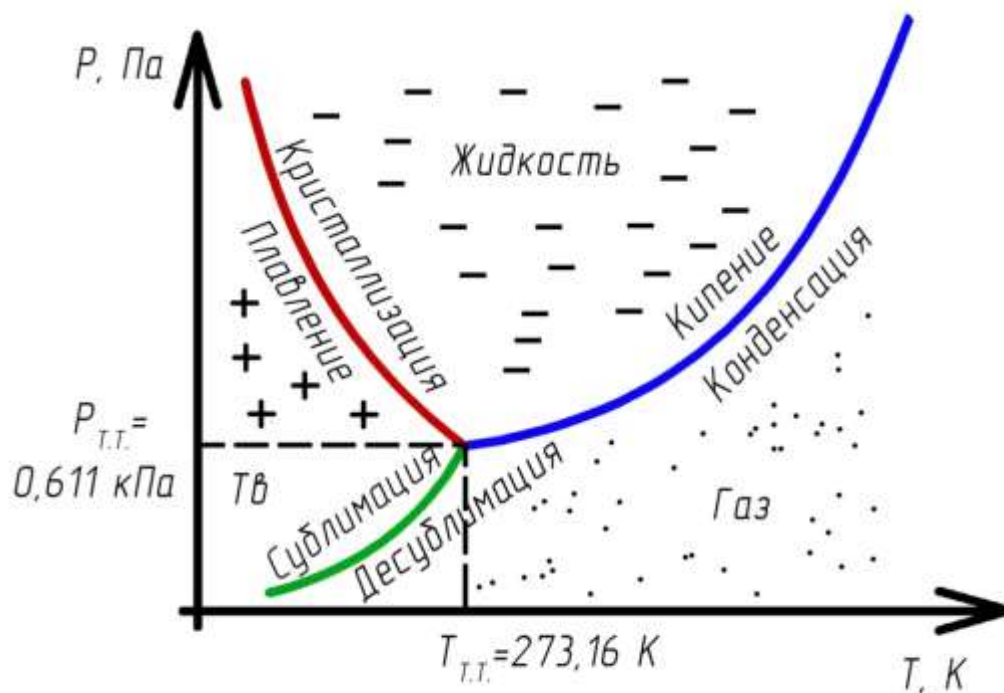
Удельный объем все смеси, в следствие аддитивности объема, определяется по следующему соотношению (2)

$$V_{\text{вл. пара}} = X \cdot V_{\text{снп}} + (1-X) V_{\text{ж}}$$

Если к сухому насыщенному пару продолжать подводить ($X=1$) теплоту, то пар становится перегретым, его температура будет возрастать. Область между $T_{\text{нп}}$ и $T_{\text{пп}}$ (температуры перегрева) называется степенью перегрева.

Перегретый пар является ненасыщенным. При данном давлении его плотность ниже плотности сухого насыщенного пара, а удельный объем выше, чем у сухого насыщенного пара. Чем выше степень перегрева, тем больше по своим свойствам перегретый пар приближается к идеальному газу.

Диаграмма состояния чистого вещества H_2O



$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{k=1}^n \mu_k dN_k$$

где

μ_k – химический потенциал k – ого компонента системы,

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial N_k} \right)_{T, p, N_{i \neq k}}$$

N – число молей этого компонента

Для фазы : $dp = 0; dT = 0; d\mu_k = 0$

Если две фазы находятся в равновесии друг с другом (для каждой фазы справедливы условия : T, p, V и химические потенциалы компонентов в пределах фазы постоянны), то одна фаза такой системы может рассматриваться как система, по отношению к которой вторая система играет роль О.С. (внешней среды). При равновесии между системой и внешней средой не может происходить перенос энергии ни в виде тепла , ни в форме работы. Это, очевидно, возможно лишь в том случае, если T, p, μ компонентов в обеих фазах одинаковы.

Т.е :

$$T_{ж} = T_{г}; p_{ж} = p_{г}; \mu_{jж} = \mu_{jг} (j = 1, 2, \dots m - \text{число компонентов в системе})$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$T = const: dG_T = Vdp = R_M T_1 (\text{пост})$$

$$dG_T = \frac{R_M T}{p} dp = R_M T \ln dp$$

Для однокомпонентной системы при постоянной температуре :

$$dG_T = Vdp$$

$$dG_T = \frac{R_M T}{p} dp$$

$$dG_T = R_M T$$

$$G_T(p, T) = G^0(T_0, p_0) + R_M T \ln \frac{p}{p_0}, \text{ где}$$

$G^0(T_0, p_0)$ – стандартная энергия Гиббса

$$G(p_2, T) - G(p_1, T) = R_M T \ln \frac{p_2}{p_1} \text{ (в условиях точки отсчета)}$$

$\tilde{R} = \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$ (т.е. \tilde{R} относится к 1 молю газа при изменении его давления от p_0 до p .)

Согласно определению идеальной смеси, рассматриваемое вещество будет вести себя в смеси так же, как в чистом виде; т.е. парциальный мольный изобарный потенциал (химический потенциал) этого вещества как компонента смеси будет, как у чистого вещества, \sim логарифму парциального давления этого компонента:

$$\mu_i = \mu_i^0 \ln \frac{p_i}{p_i^0}, \text{ где}$$

$$p_i = \tilde{y}_i \cdot p$$

$\mu_i^0; p_i^0$ — значения химического потенциала и парциального давления в состоянии, принятого за начало отсчета.

Закон Дальтона — давление газовой смеси равна сумме парциальных давлений компонентов, а мольная доля последних доле парциального давления рассматриваемого компонента от общего давления:

$$p = \sum_{i=1}^n p_i \quad \tilde{y}_i = \frac{p_i}{p}$$

$$\text{Т.о. } \mu_i = \bar{\mu}_{i(T;p;\tilde{y}_i=1)}^0 + \tilde{R}T \ln \tilde{y}_i$$

Это выражение:

$\mu_i = \bar{\mu}_{i(T;p;\tilde{y}_i=1)}^0 + \tilde{R}T \ln \tilde{y}_i$ справедливо для любой идеальной смеси (конденсированной). Т.о., идеальную смесь можно рассматривать, как такую смесь, химический потенциал любого компонента которой \sim логарифму его мольной доли ($\mu_i \sim \ln \tilde{y}_i; \mu_i \sim \ln x_i$). Поэтому для компонента i идеальной смеси, находящейся в конденсированном состоянии (жидком состоянии) при его концентрации x_i получаем

$$\mu_i = \mu_i^0 + \tilde{R}T \ln \tilde{x}_i$$

Т.о. в состоянии химического равновесия

$$\mu_{i\text{ж}} = \mu_{i\text{г}}$$

Для неидеальных газов (уравнение Менделеева-Клапейрона неприменимо); для облегчения расчета химического потенциала μ_i Льюис ввел функцию f , называемую летучестью и определяемую с помощью энергии Гиббса (т.е. изобарно-изотермического потенциала) выражением:

$$dG_T = \tilde{R}T \ln df$$

$$G(T, p_2) - G(T, p_1) = R_M T \ln \frac{f_2}{f_1}; (f = \phi \cdot p)$$

ϕ – коэффициент фугитивности; а f – летучесть, т.е. скорректированное давление или химический потенциал для реальных газов

$$G(T; p_2) - G(T; p_1) = p_n T \cdot \ln \frac{\phi_2 \cdot p_2}{\phi_1 \cdot p_1}$$

Для смеси вводится понятие парциальной фугитивности

$$\tilde{f}_j = \tilde{\phi}_j \cdot \tilde{y}_j \cdot p ;$$

где $\tilde{\phi}_j$ – коэффициент парциальной фугитивности компонента; \tilde{y}_j – мольная доля компонента; p – давление смеси

$f = \phi \cdot p$ – фугитивность чистого компонента

Для фаз вводится понятие активности (т.е. отношение летучести компонента в данном состоянии к его летучести в стандартном состоянии).

$$a_i = \frac{f_j}{f_j^0}$$

Таким образом, получаем выражение для идеальных смесей:

$$\mu_i = \mu_i^0 + \tilde{R}T \cdot \ln a_i$$

Далее используется γ – коэффициент активности

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$$

где x_i – мольная доля i -го компонента;

$\tilde{f}_{j\text{ж}} = a_i \cdot f_{j\text{ж}}^0 = \gamma \cdot x_{i\text{ж}} \cdot f_{j\text{ж}}^0$ – фугитивность (летучесть) чистого вещества в стандартном состоянии

$f_{\text{ж}}^0(T; p; x = 1)$ – чистое вещество в жидком состоянии (параметры отсчета)

$$\tilde{f}_{j\text{ж}} = \tilde{f}_{j\text{г}}$$

ГЛАВА 4.

Термодинамические основы охлаждения и ожижения газов.

Фундаментальные основы получения холода.

Обратные ХЦ.

Задача любого холодильного устройства заключается в переносе тепла от охлаждаемого объекта с температурой T_x к окружающей среде с температурой $T_{\text{ср}}$ при условии $T_x < T_{\text{ср}}$. Понятие холод является количественной характеристикой внешнего охлаждения объекта и представляет собой поток энергии, равный по абсолютной величине и противоположный по знаку тепловому потоку.

Второе начало термодинамики (принцип необратимости) накладывает обязательное условие- такие процессы не могут протекать самопроизвольно, для их реализации необходимо организовать искусственный принудительный процесс с затратой работы извне или совершением процесса, эквивалентного затрате работы. Если использовать понятие эксергии, как части энергии, полностью превратимой в другие ее формы в обратимых процессах, то следует сказать, что задача охлаждения объекта с $T_x < T_{\text{ср}}$ невыполнима без подвода эксергии извне. Такой искусственный процесс, с затратой эксергии, в результате которого осуществляется перенос тепла от низкотемпературного объекта к окружающей среде, называется ХЦ (холодильным циклом).

Комплекс машин и аппаратов, с помощью которых реализуется холодильный цикл называется холодильной машиной; вещество, циркулирующее в цикле, - рабочим телом или холодильным агентом. Количество тепла, отводимое от объекта охлаждения в единицу времени, или количество холода, подводимое к объекту в единицу времени, называется *холодопроизводительностью* Q_x /кВт/ , $m_{\text{р.т}}$ – массовый расход рабочего тела холодильной машины;

$q_x = \frac{Q_x}{m}$ [кДж/ кг] – удельная холодопроизводительность.

Представим общую схему холодильного устройства и укажем энергетические потоки.

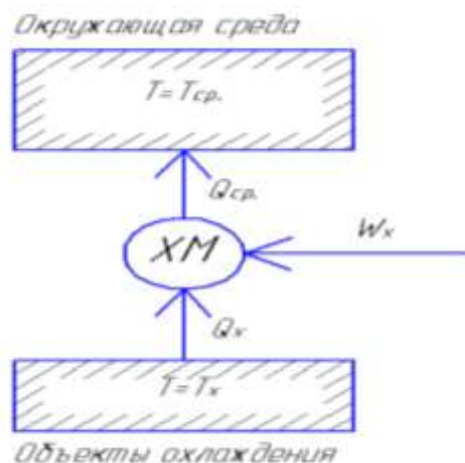


Рис 1. Схема холодильного устройства с указанием энергетических потоков.

T_{cp} – температура окружающей среды;

T_x – температура охлаждаемого объекта;

Q_x – количество тепла, отводимое от объекта охлаждения рабочим телом холодильной машины;

Q_{cp} – количество теплоты, передаваемое от охлаждаемого объекта к окружающей среде;

W_x – работа, затраченная ХМ на перенос тепла от объекта охлаждения к окружающей среде.

Термодинамические основы получения холода в идеальном обратном цикле.

Первое начало термодинамики позволяет получить уравнение энергетического баланса холодильной машины.

Для элементарного участка процесса изменения состояния рабочего тела в цикле:

$$\delta Q = dh + \delta W_x \quad (4.1)$$

Где h – энтальпия рабочего тела,

W_x – внешняя работа.

Интегрируя уравнение (2.1) по замкнутому контуру и используя свойство энтальпии как функции состояния, получаем:

$$\oint \delta Q = \oint dh + \oint \delta W_x \quad (4.2)$$

Так, как $\oint \delta Q = Q_{cp} - Q_x$ и $\oint \delta W_x = W_{ц}$

$W_{ц}$ – работа цикла, имеем уравнение энергетического баланса холодильной машины для удельных потоков:

$$Q_{cp} = Q_x + W_{ц} \quad (4.3)$$

и потоков в единицу времени (2-3) $\dot{Q}_{cp} = \dot{Q}_x + \dot{W}_{ц}$

где $\dot{W}_{xM} = \dot{m}W_{xM}$ – мощность, потребляемая холодильной машиной.

Второе начало термодинамики позволяет определить минимальную работу холодильного устройства и сформулировать основной термодинамический критерий пригодности вещества как рабочего тела. Если рассматривать систему трех взаимодействующих тел: охлаждаемого объекта, рабочего тела, окружающей среды как изолированную систему, то для любого термодинамического цикла имеем:

$$\oint dS_{ТДс} \geq 0 \quad (4.4)$$

Далее, используя свойство энтропии рабочего тела как функции состояния $\oint ds_{pT} = 0$, получим:

$$\oint dS_{ТДс} = \Delta S_{cp} + \Delta S_x + \oint ds_{pT} \geq 0 \quad (4.5)$$

$$\Delta S_{cp} + \Delta S_x \geq 0$$

Считая теплоемкость окружающей среды бесконечно большой ($c_{poc} \Rightarrow \infty$),

Примем $T_{cp} = \text{const}$, тогда неравенство может быть записано в виде:

$$\Delta S_{cp} + \Delta S_x = \frac{q}{T} + \Delta S_x \geq 0 \quad (4.6)$$

Откуда имеем:

$$W_x \geq (-\Delta S_x)T_{cp} - Q_x \quad (4.7)$$

Оптимальная работа, соответствующая условию обратимости цикла, равна:

$$W_{x \min} = T_{cp}(-\Delta S_x) - Q_x \quad (4.8)$$

Несложно заметить, сопоставляя выражения (2.2) и (2.8), что $T_{cp}(-\Delta S_x) = Q_{cp}$,

Т.е. теплу отданному окружающей среде в обратимом цикле. В простейшем случае термостатирования $T_x = \text{const}$ $\Delta S_x = -\frac{Q_x}{T_x}$, имеем $W_{x \min} = Q_x \frac{T_{cp} - T_x}{T_x}$

$$W_{x \min} = Q_x \left(\frac{T_{cp}}{T_x} - 1 \right) \quad (4.9)$$

Анализируя выражение (2.9), видим, что эксергия холода $E_x(Q_x)$ количественно равна эксергии тепла и противоположна по знаку.

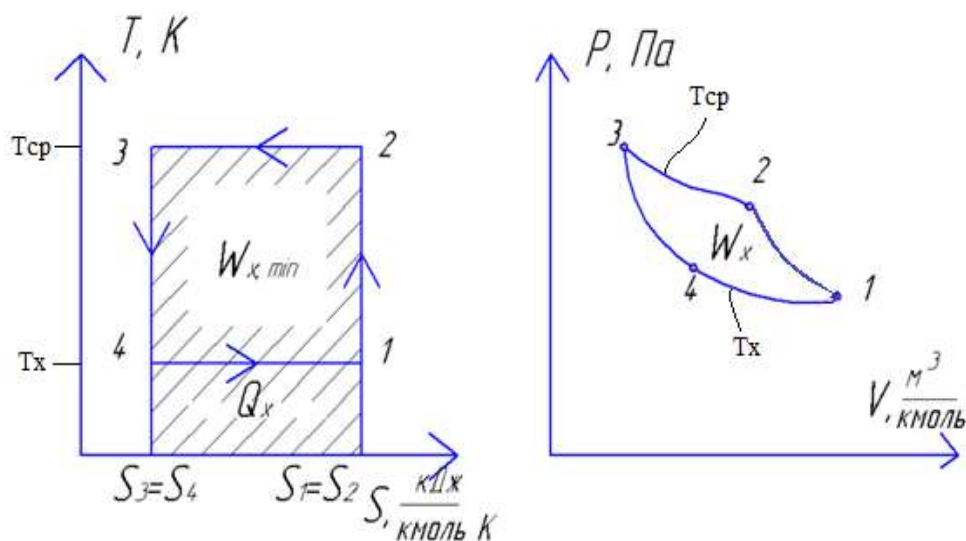
$E_x(Q_x) = Q_x \left(\frac{T_{cp}}{T_x} - 1 \right)$; где эксергетический потенциал холода определяется по следующему соотношению (2.10)

$$\tau_{ex} = \frac{T_{cp}}{T_x} - 1 \quad (4.10)$$

Представим диаграммы обратимого (холодильного) цикла, состоящего из двух изотермических и двух изоэнтروпных процессов. Такой цикл соответствует режиму термостатирования технологического объекта $T_x = \text{const}$, а также $T_{cp} = \text{const}$. Сформулируем условие обратимости холодильного цикла. В наиболее общем виде на основании второго начала термодинамически имеем:

$$\oint dS_{\text{ДТС}} = 0 \text{ или } \sum_{i=1}^n \Delta S_i = 0, \quad (4.11)$$

Т.е. цикл обратим, если все составляющие его процессы обратимы – это значит, что в каждом процессе суммарное изменение энтропии всех тел, участвующих в энергообмене, равно нулю.



Для адиабатных процессов сжатия 1-2 и расширения 3-4 рабочего тела, условия обратимости сводятся к отсутствию трения, т.е.

$$\delta Q = T dS = 0; S = const$$

Процессам теплообмена рабочего тела с окружающей средой 2-3 и охлаждающим объектом 4-1 в общем случае могут быть процессы сжатия 1-2 и расширения рабочего тела с подводом или отводом тепла. Условие отсутствия трения остается в силе. Кроме того, необходимо обеспечить обратимость теплообмена.

Для процессов 2-3 и 4-1 условия обратимости теплообмена может быть записано в виде:

$$\frac{\delta Q_{cp}}{T_{cp}} - \frac{\delta Q_{cp}}{T_{pt}} = 0 \quad (4 - 12a)$$

$$\frac{\delta Q_x}{T_{pt}} - \frac{\delta Q_x}{T_x} = 0 \quad (4 - 12б)$$

Отсюда условие обратимости теплообмена: $T_{pt}=T_{cp}+\delta T$ при $\delta T \Rightarrow 0$

$$T_{pt}=T_x-\delta T \text{ при } \delta T \Rightarrow 0$$

Поскольку работа трения $\delta W_{тр}$ в реальной среде равна нулю при отсутствии в ней градиентов давления, то условие $\delta W_{тр}=0$, можно представить в форме $\delta p = 0$, или $grad P = 0$.

Таким образом, процессы холодильного цикла будут обратимы, если движущие силы этих процессов будут бесконечно малы;

$$\delta T \Rightarrow 0, \delta P \Rightarrow 0 (grad T \Rightarrow 0, grad P \Rightarrow 0) \quad (4.13)$$

Очевидно, такие процессы будут протекать бесконечно медленной не могут быть реализованы в действительности техническом устройстве. Понятие обратимого цикла дает представление об идеальном холодильном устройстве, обладающим наилучшими энергетическими характеристиками, и служит эталоном сравнения, позволяющее оценить степень энергетического совершенства реальных холодильных машин. Любое холодильное устройство, является частным случаем термотрансформатора энергии, преобразующего потенциал (температуру) тепла. Энергетическая эффективность определяется коэффициентом преобразования ε_x , равным отношению энергетических потоков, характеризующих полезный эффект и затраты.

Для холодильных машин, потребляющих энергию в форме работы, коэффициент преобразования принято называть холодильным коэффициентом ε_x

$$\varepsilon_x = \frac{\dot{Q}_x}{\dot{W}_x} = \frac{q_x}{\dot{W}_x} \quad (4.14)$$

Для обратимых циклов ε_x имеет максимальное значение:

$$\varepsilon_x = \frac{q_x}{W_{x \min}}$$

Используя выражение (2-9) для обратимого цикла, имеем:

$$\varepsilon_x = \frac{T_x}{T_{cp} - T_x} \quad (4.15)$$

Дифференцируя уравнение (4.14) по T_x при $T_{cp} = \text{const}$, затем по T_{cp} при $T_x = \text{const}$, получим (4.15):

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_x}{\partial T_{cp}} \right)_{T_x} = - \frac{T_x}{(T_{cp} - T_x)^2} \quad \left(\frac{\partial \varepsilon_x}{\partial T_x} \right)_{T_{cp}} = \frac{T_{cp}}{(T_{cp} - T_x)^2} \quad (4.16)$$

Из анализа соотношения (4.15) следует, что наибольшее влияние на работу и энергетическое совершенство цикла (энергетическую эффективность). Цикл оказывает изменение температуры получения холода T_x . Наиболее существенное возрастание затрат работы (или эксергии) при получении холода в криогенной области при $T_x \Rightarrow 0$; $W_{\min x} \Rightarrow \infty$; $\varepsilon_{хол} \Rightarrow 0$, отсюда следует принципиальная недостижимость абсолютного нуля температур.