

p_1'' (точка 2), располагаемое теплопадение стало равным h''_o . А так как точка 4 располагается выше точки 3, очевидно, что $h_0'' < h_0'$.

Тема №10

КОМПРЕССИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ

10.1 Назначение и типы компрессоров

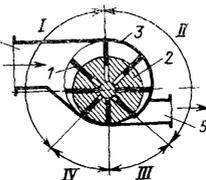
Компрессорами называются машины, предназначенные для сжатия воздуха, других газов и паров. Они широко применяются во многих областях техники, в том числе являются одним из основных элементов газотурбинных и холодильных установок.

По принципу действия различают компрессоры объемные и лопаточные. В объемных компрессорах рабочее тело сжимается механическим путем за счет сближения ограничивающих стенок; в лопаточных компрессорах рабочему телу сообщается за счет вращения ротора значительная скорость, а затем кинетическая энергия потока преобразуется в потенциальную. В обоих случаях давление повышается и в конце сжатия доходит до 3 бар и более (машины, создающие давление до 0,1 бар, называются вентиляторами, от 0,1 до 3 бар – воздуходувками или газодувками).

В свою очередь объемные компрессоры делятся на поршневые и ротационные, а лопаточные компрессоры — на центробежные и осевые.

Производительность поршневых компрессоров, выпускаемых промышленностью, не превышает 500 м³/мин, ротационных – 500 м³/мин, центробежных – 4000 м³/мин, у осевых же она доходит до 15000 м³/мин и более.

Поршневой компрессор простейшей конструкции (рис. 10.1) представляет собой цилиндр 1, в котором совершает возвратно-поступательное движение поршень 2. Это движение сообщается ему посредством шатуна 3 от кривошипа или коленчатого вала 4, который приводится во вращение двигателем.



При перемещении поршня вправо в цилиндр через впус-

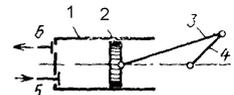


Рисунок 10.1

Рисунок 10.2

вающий клапан 5 поступает рабочее тело, при обратном ходе поршня оно сначала сжимается, затем через нагнетательный клапан 6 выталкивается в нагнетательный трубопровод.

Ротационные компрессоры (рис. 10.2) по характеру рабочего

процесса близки к поршневым и после них являются наиболее распространенными. В них воздух сжимается в отдельных камерах переменного объема, образуемых пластинками 1, скользящими в пазах ротора 2 и прижимающимися под действием центробежной силы к стенкам корпуса 3. Ротор и корпус расположены эксцентрично, поэтому при перемещении камер снизу вверх объем их возрастает, а при последующем перемещении сверху вниз – уменьшается. Воздух или газ поступает в компрессор через приемный патрубок 4, заполняя в пределах зоны I увеличивающиеся рабочие камеры, затем проходит зону сжатия II, где его давление повышается. Затем по мере сообщения рабочих камер с зоной нагнетания III воздух выходит из них и попадает в сжатом виде через напорный патрубок 5 в нагнетательный трубопровод. В зоне IV происходит расширение воздуха, оставшегося во вредном пространстве рабочих камер.

Простейший центробежный компрессор (рис. 10.3) имеет рабочее колесо 1 с радиально направленными каналами, которое укреплено на валу 2 и вращается с помощью двигателя в корпусе 3. Воздух или газ, поступающий в каналы рабочего колеса, отбрасывается центробежной силой к периферии и попадает в лопаточный аппарат 4, лопатки которого образуют расширяющиеся каналы. В этих каналах происходит преобразование кинетической энергии воздуха, сообщенной ему рабочим колесом, в потенциальную энергию, т. е. за счет уменьшения скорости повышается его давление. Далее сжатый воздух через напорный патрубок 5 поступает в нагнетательный трубопровод.

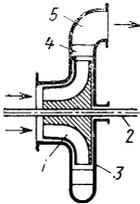


Рисунок 10.3

Осевым компрессором (рис. 10.4) состоит из корпуса 1, внутри которого вращается ротор 2. На роторе укреплено несколько рядов рабочих лопаток 3. Перед первым рядом рабочих лопаток на корпусе укреплены неподвижные лопатки направляющего аппарата 4, а после каждого ряда рабочих лопаток неподвижные лопатки спрямляющего аппарата 5. Каждый ряд рабочих лопаток со следующим за ним спрямляющим аппаратом составляет одну ступень повышения давления. Обычно осевой компрессор имеет 5–10 ступеней, в отдельных случаях число их доводится до 16–20.

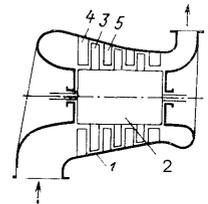
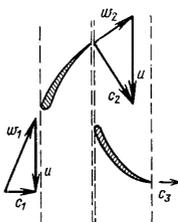


Рисунок 10.4

Профиль рабочих и спрямляющих лопаток (рис. 10.5) выбран таким образом,



что при прохождении через межлопаточные каналы рабочих лопаток воздух получает от ротора механическую энергию и скорость его значительно возрастает, а при прохождении через спрямляющий аппарат скорость воздуха уменьшается, за счет чего возрастает его давление.

В качестве привода центробежных и осевых компрессоров обычно используются быстроходные паровые турбины, со-

Рисунок 10.5

единяемые непосредственно с валом компрессора или синхронные электродвигатели на 1000 и 3000 *об/мин*, соединяемые с валом компрессора через редуктор.

10.2 Термодинамический анализ работы компрессора

Несмотря на существенные конструктивные и принципиальные различия между компрессорами разных типов сущность термодинамического процесса в них одинакова, а именно, в общем случае в идеальном компрессоре происходит процесс политропного сжатия рабочего тела, изображаемый в pJ - диаграмме (рис. 10.6) линией 1-2, причем техническая работа l_m , затрачиваемая на сжатие, является величиной отрицательной и изображается площадью 1-2-5-6-1.

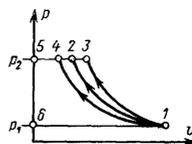


Рисунок 10.6

Идеализируя условия протекания рабочего процесса, можно представить себе два крайних случая.

В первом случае стенки компрессора можно считать идеально теплонепроницаемыми и теплообмена между потоком рабочего тела и окружающей средой не происходит. Тогда процесс сжатия будет адиабатным и техническая работа в pJ - диаграмме изобразится площадью 1-3-5-6-1, а аналитически, если считать $w_1 = w_2$, она может быть найдена из уравнения (9.10), т. е.

$$l_T = i_1 - i_2. \quad (10.1)$$

Это выражение применимо в равной степени, как для газов, так и для паров.

Во многих случаях (например, при сжатии воздуха) рабочее тело можно считать идеальным газом. Тогда этому выражению можно придать другой вид. Учитывая формулы (4.18) и (4.21), из равенства (10.1) получаем

$$l_T = i_1 - i_2 = u_1 - u_2 + (p_1 J_1 - p_2 J_2) = \frac{1}{k-1} (p_1 J_1 - p_2 J_2) + (p_1 J_1 - p_2 J_2) = \frac{k}{k-1} (p_1 J_1 - p_2 J_2) \quad (10.2)$$

В другом, крайнем случае стенки компрессора можно считать идеально теплопроводными, а охлаждение потока за счет отвода тепла в окружающую среду столь интенсивным, что температура его, равная при входе в компрессор температуре окружающей среды, остается постоянной. Тогда процесс сжатия будет изотермическим и техническая работа в pJ -диаграмме изобразится площадью $1-4-5-6-1$, а аналитически может быть найдена из выражения (9.9), из которого получаем

$$l_T = i_1 - i_2 + q. \quad (10.3)$$

Для изотермического процесса идеального газа $i_1 = i_2$, следовательно,

$$l_T = q = RT \ln \frac{J_2}{J_1}. \quad (10.4)$$

Рассмотрение pJ -диаграммы показывает, что затрата технической работы при адиабатном сжатии будет наибольшей, она уменьшается по мере увеличения количества отводимого тепла, а при изотермическом сжатии получается наименьшей. Этим определяется техническая целесообразность устройства водяного охлаждения стенок компрессора.

Однако практически осуществить отвод тепла настолько интенсивный, что процесс будет изотермическим, невозможно. Поэтому более реальным является процесс политропного сжатия, при котором кривая процесса сжатия располагается между адиабатой и изотермой, т. е. показатель политропы $1 < n < k$.

Техническая работа, затрачиваемая на привод компрессора, в этом случае составляет

$$l_T = \frac{n}{n-1} (p_1 J_1 - p_2 J_2), \quad (10.5)$$

а количество отводимой теплоты определяется по формуле

$$q = c_J \frac{n-k}{n-1} (T_2 - T_1). \quad (10.6)$$

10.3 Многоступенчатое сжатие

Политропное сжатие, как и адиабатное, сопровождается повышением температуры, что видно из формулы

$$T_2 / T_1 = (p_1 / p_2)^{\frac{n-1}{n}}$$

и наглядно представлено в Ts - диаграмме (рис. 10.7). Этим устанавливается предел повышения давления, поскольку при больших степенях сжатия конечная температура получается недопустимо высокой.

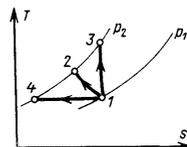


Рисунок 10.7

Поэтому при необходимости получения высокого давления компрессоры выполняются многоступенчатыми, причем после каждой ступени рабочее тело поступает в холодильник, где охлаждается при постоянном давлении до исходной температуры.

Из pJ – диаграммы, в которой в качестве примера изображен рабочий процесс трехступенчатого компрессора (рис. 10.8), отчетливо видно, что промежуточное охлаждение рабочего тела существенно уменьшает затраты технической работы (пл. $1-2'-3''-2''-3'''-2'''-4-5-1 < \text{пл. } 1-2-4-5-1$) и приближает процесс сжатия к изотермическому (линия $1-3'-3''-3'''$). Последний вывод можно

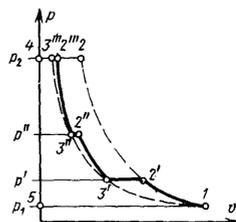


Рисунок 10.8

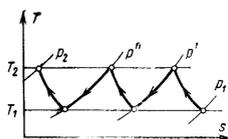


Рисунок 10.9

сделать и из Ts-диаграммы этого процесса (рис. 10.9), поскольку с увеличением числа ступеней изотермы T_1 и T_2 сближаются и в пределе сливаются в одну горизонтальную линию.

Задача наиболее рационального распределения перепада давлений между отдельными ступенями решается исходя из условия минимальной затраты технической работы на весь процесс в целом, которое приводит к соотношению

$$\frac{p_{cm}''}{p_{cm}'} = m \sqrt{\frac{p_2}{p_1}}, \quad (10.7)$$

где P'_{cm}, P''_{cm} – давление соответственно перед каждой ступенью компрессора и за ней;

p_1 и p_2 – давление соответственно перед компрессором и за ним;

m – число ступеней.

Таким образом, степень повышения давления у всех ступеней компрессора должна быть одинаковой.

10.4 Расход мощности на привод компрессора

Если задана массовая производительность компрессора M , кг/сек, то теоретическая мощность, затрачиваемая на его привод, составляет

$$N = M \cdot l_T, \text{ кВт (10.8)}$$

где l_T – техническая работа, кДж/кг.

Однако обычно задается не массовая, а объемная производительность компрессора V , м³/сек, которая относится к начальным параметрам рабочего тела p_1 и T_1 .

В таких случаях сначала следует определить массовый расход рабочего тела

$$M = \frac{p_1 J_1}{RT_1}, \text{ кг/сек,}$$

а затем уже найти по формуле (10.8) и теоретическую мощность привода.

10.5 Индикаторная диаграмма поршневого компрессора

Зависимость между давлением рабочего тела в цилиндре поршневого компрессора и занимаемым им в данный момент объемом может быть

получена экспериментально с помощью прибора, называемого индикатором, а потому называется *индикаторной диаграммой*.

На индикаторной диаграмме идеального компрессора (рис. 10.10) линия 4-1 изображает процесс всасывания рабочего тела, причем длина отрезка 4-1 соответствует рабочему объему цилиндра V_l . Линия 1-2 изображает процесс сжатия, а линия 2-3 – выталкивания рабочего тела в напорную камеру.

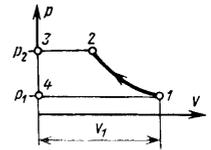


Рисунок 10.10

Линия 1-2 в точности воспроизводит термодинамический процесс сжатия, поэтому площадь индикаторной диаграммы равна технической работе, отнесенной, однако, не к 1 кг рабочего тела, а к массе его, засасываемой за один ход поршня.

Поршневой компрессор работает циклически, поскольку после всасывания, сжатия и выталкивания рабочего тела поршень возвращается в исходное положение, после чего указанная последовательность рабочих процессов повторяется. Однако рабочий цикл компрессора даже условно нельзя себе представить как круговой процесс, т. е. как термодинамический цикл, поскольку и всасывание и нагнетание происходят при неизменных параметрах рабочего тела, а изменяется лишь количество его в цилиндре. Одно лишь сжатие рабочего тела является термодинамическим процессом, поскольку при нем параметры рабочего тела изменяются, а количество его остается неизменным. В этом состоит коренное отличие индикаторной диаграммы от pJ -диаграммы, в которой любая линия изображает собой тот или иной термодинамический процесс.

В реальном компрессоре поршень никогда не подходит вплотную к крышке цилиндра. Между ними всегда остается зазор, которому соответствует остаточный объем V_0 (рис. 10.11), называемый *вредным пространством*. В результате этого в процессе 2-3 не весь газ выталкивается из цилиндра, часть его остается и при обратном ходе поршня расширяется по линии 3-4, а всасывание начинается лишь от точки 4. В связи с этим производительность компрессора уменьшается. Действительно, хотя рабочий объем цилиндра, заключенный между крайними положениями поршня, равен V_l объем всасываемого газа (т. е. полезный объем цилиндра) составляет лишь V_h .

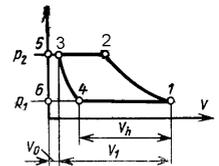


Рисунок 10.11

Отношение $h_{об} = V_h / V_l$ является важной характеристикой компрессора и называется его объемным к.п.д. Чем больше вредное пространство, тем меньшую величину имеет объемный к. п. д. Очевидно, чем выше ко-

нечное давление и, следовательно, чем меньший объем занимает газ в конце сжатия, тем большая доля его остается во вредном пространстве. В пределе, когда конечный объем газа уменьшается до V_0 , производительность компрессора нулевой. В этом случае находящийся в компрессоре газ просто сжимается во вредном пространстве, а при расширении опять заполняет весь цилиндр.

Исходя из этих соображений, а также учитывая недопустимость повышения температуры в конце сжатия выше 200°C из-за возможного коксования и даже воспламенения смазки, повышения давления сверх семи-кратного в одноступенчатых поршневых компрессорах не допускают.

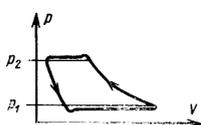


Рисунок 10.12

Помимо вредного пространства на характер индикаторной диаграммы реального компрессора влияют и другие факторы, в основном сопротивление всасывающего и напорного клапанов, которое приводит к тому, что линия всасывания располагается несколько ниже изобары p_1 , а линия нагнетания – несколько выше изобары p_2 (рис. 10.12). Легко понять, что этим увеличивается затрата технической работы (измеряемой площадью индикаторной диаграммы) по сравнению с идеальным компрессором.

10.6 Изотермический и адиабатный к.п.д. компрессора

Совершенство работы охлаждаемых компрессоров, как поршневых, так и других типов характеризуется изотермическим к.п.д., представляющим собой отношение энергии, потребляемой идеальным компрессором при изотермическом сжатии (когда она минимальна) к энергии, потребляемой компрессором в действительности. Этот к.п.д. учитывает все потери в охлаждаемом компрессоре и определяется по формуле

$$h_{из} = \frac{p_1 V_1 \ln \frac{p_2}{p_1}}{N_n}, \quad (10.9)$$

где N_n – потребляемая мощность, кВт;

V_1 – производительность компрессора, $\text{м}^3/\text{сек}$, отнесенная к начальным параметрам газа.

Аналогично совершенство работы неохлаждаемых компрессоров характеризуется адиабатным к.п.д., представляющим собой отношение энергии, потребляемой идеальным компрессором при адиабатном сжатии (когда она минимальна), к энергии, потребляемой компрессором в действительности. Этот к.п.д. учитывает все потери в неохлаждаемом компрессоре и определяется по формуле

$$h_{ad} = \frac{k}{k-1} \frac{(p_1 V_1 - p_2 V_2)}{N_n}, \quad (10.10)$$

где обозначения те же, что и в формуле (10.9).

Тема №11

ГАЗОВЫЕ ЦИКЛЫ

11.1 Циклы поршневых двигателей внутреннего сгорания

Двигателями внутреннего сгорания (д.в.с.) называются тепловые двигатели, рабочим телом которых служат газообразные продукты сгорания топлива, сжигаемого непосредственно внутри самого двигателя. Обычно это название применяется к двигателям, отличительной чертой которых является поршневая конструкция.

Поршневые д.в.с. по характеру рабочего цикла делятся на двигатели быстрого сгорания с искровым зажиганием топливно-воздушной смеси и двигатели постепенного сгорания, характеризующиеся самовоспламенением топлива.

К двигателям быстрого сгорания относится большинство двигателей, работающих на газообразном топливе, а в основном – карбюраторные двигатели, работающие на бензине и керосине.

К двигателям постепенного сгорания относятся дизели, работающие на соляровом масле (быстроходные дизели) или на тяжелых моторных топливах (тихоходные дизели).

Все поршневые д.в.с. делятся на двухтактные и четырехтактные. Двухтактными называются двигатели, у которых один рабочий ход приходится на два хода поршня, т. е. на один оборот вала. Четырехтактными называются двигатели, у которых один рабочий ход приходится на четыре хода поршня, т. е. на два оборота вала.

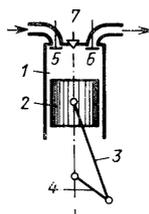


Рисунок 11.1

Для выявления основных особенностей двигателей быстрого сгорания рассмотрим устройство и работу четырехтактного карбюраторного двигателя (рис. 11.1).

Этот двигатель в общих чертах состоит из нескольких цилиндров 1, объединенных в единый блок. В каждом цилиндре находится поршень 2, совершающий возвратно-поступательное движение, которое шатуном 3 передается на коленчатый вал 4 и приводит его во вращение. В крышке цилиндра имеется всасывающий клапан 5, через который в цилиндр поступает смесь

паров топлива с воздухом (горючая смесь), образующаяся в смесительном устройстве - карбюраторе, выхлопной клапан *b*, через который из цилиндра удаляются отработавшие газы и запальное устройство (свеча) *7*, искровой разряд которой поджигает в нужный момент рабочую смесь.

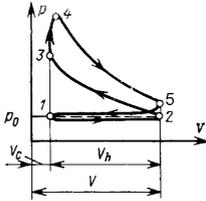


Рисунок 11.2

Характер реальных процессов в этом двигателе отражает его индикаторная диаграмма, (рис. 11.2), в которой точка 1 соответствует крайнему положению поршня. Когда поршень находится в этом положении, открывается всасывающий клапан в первый ход поршня (сверху вниз) сопровождается всасыванием рабочей смеси из карбюратора в цилиндр по линии 1-2. При подходе поршня к другому крайнему положению (точка 2) всасывающий клапан закрывается и второй ход поршня (снизу вверх) сопровождается сжатием рабочей смеси по линии 2-3. При подходе поршня к крайнему верхнему положению (точка 3) в свече происходит искровой разряд, смесь поджигается и практически мгновенно сгорает с резким повышением давления и температуры (линия 3-4). Под давлением продуктов сгорания поршень совершает третий ход (сверху вниз), который является рабочим ходом. При этом продукты сгорания расширяются по линии 4-5. Когда поршень подходит к крайнему нижнему положению (точка 5), открывается выхлопной клапан и последний, четвертый ход поршня сопровождается выхлопом отработавших газов по линии 5-1, которая и замыкает рабочий цикл двигателя.

На горизонтальной оси индикаторной диаграммы откладывается объем цилиндра в данный момент, причем отрезок V_c представляет собой объем камеры сжатия, отрезок V_h – полезный объем цилиндра, а отрезок V – его полный объем.

Площадь верхней петли индикаторной диаграммы положительна, поскольку составляющие ее процессы направлены по часовой стрелке. Она представляет собой полезную работу двигателя за один цикл, называемую индикаторной работой.

Площадь нижней петли отрицательна, поскольку составляющие ее процессы направлены против часовой стрелки. Она представляет собой работу, затрачиваемую на всасывание смеси и выхлоп отработавших газов, которую условно относят к механическим потерям и при определении индикаторной мощности двигателя в расчет не принимают.

Идеализируя рабочий цикл двигателей быстрого сгорания как четырехтактных, так и двухтактных, получаем термодинамический цикл, называемый *циклом Отто* (рис. 11.3). В этом цикле адиабата 1-2 соответствует процессу сжатия рабочей смеси, изохора 2-3 – процессу горения топлива, адиабата 3-4 – расширению продуктов сгорания, наконец, изохора 4-1 соответствует в четырехтактном двигателе сразу двум процессам – выхлопу отработавших газов и всасыванию новой порции рабочей смеси, а в двухтактном двигателе –

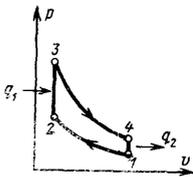


Рисунок 11.3

выхлопу и продувке цилиндра.

Таким образом, идеализация работы двигателя сводится в основном к тому, что химическая реакция горения, сопровождающаяся выделением тепла, заменяется обратимым подводом тепла извне, а смена рабочего тела заменяется процессом, происходящим с одним и тем же рабочим телом, но сопровождающиеся отводом тепла.

Термический к.п.д. цикла Отто составляет

$$h_T = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{c_J(T_4 - T_1)}{c_J(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Разделив и умножив числитель дроби на T_1 , а знаменатель на T_2 , получим

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

Сравнив адиабаты 1-2 и 3-4, можно показать, что

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}$$

и, следовательно,

$$h_T = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (11.1)$$

Основной характеристикой цикла Отто является *степень сжатия* $e = J_1 / J_2$, т. е. отношение всего объема цилиндра к объему камеры сжатия. Чтобы найти зависимость термического к.п.д. от степени сжатия, используем формулу (4.16)

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{J_2}{J_1} \right)^{k-1} = \frac{1}{e^{k-1}},$$

откуда получаем

$$h_T = 1 - \frac{1}{e^{k-1}}. \quad (11.2)$$

Из этого выражения видно, что термический к.п.д. цикла Отто зависит только от степени сжатия и с ее увеличением возрастает.

Предел повышению степени сжатия в двигателе быстрого сгорания ставится тем условием, что в конце сжатия температура в цилиндре не должна достигать температуры самовоспламенения топлива. Это обстоятельство ограничивает степень сжатия величиной от 4 до 10, в зависимости от характеристик сжигаемого топлива. Поэтому такие двигатели называют двигателями низкого сжатия.

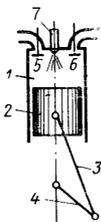


Рисунок 11.4

Переходя к циклам двигателей постепенного сгорания рассмотрим устройство и работу четырехтактного дизеля (рис. 11.4). Главные части этого двигателя – цилиндр 1, поршень 2, шатун 3 и коленчатый вал 4. В крышке имеются всасывающий клапан 5, выхлопной клапан 6 и форсунка 7.

На индикаторной диаграмме двигателя (рис. 11.5) точка 1 соответствует крайнему верхнему положению поршня. Когда поршень подходит к этому положению, открывается всасывающий клапан и начинается первый ход поршня сверху вниз со всасыванием наружного воздуха. Этот процесс идет при небольшом разрежении в цилиндре и изображается линией 1-2. Перед началом следующего хода поршня всасывающий клапан закрывается и второй ход поршня (снизу вверх) сопровождается сжатием воздуха по линии 2-3.



Рисунок 11.5

Степень сжатия в этих двигателях бывает высокой ($\epsilon = 12 \div 20$), поэтому при сжатии воздуха сильно повышается давление, а вместе с ним и температура, которая в конце сжатия получается на $200 - 300^\circ\text{C}$ выше температуры самовоспламенения топлива. Поэтому, когда в начале третьего хода (сверху вниз) через форсунку впрыскивается порция топлива, последнее по мере поступления в цилиндр воспламеняется и сгорает.

За время сгорания топлива поршень успевает отойти от своего крайнего положения на некоторую часть хода, поэтому при горении давление не возрастает резко, как в двигателях быстрого сгорания, а остается более или менее постоянным и процесс горения изображается линией 3-4, близкой к горизонтали.

Остальная часть третьего хода поршня сопровождается расширением продуктов сгорания по линии 4-5, поэтому этот ход является рабочим.

Перед началом следующего хода открывается выхлопной клапан и во время четвертого хода (снизу вверх) отработавшие газы выталкиваются из цилиндра. Этот про-

цесс происходит при давлении в цилиндре несколько большем, чем атмосферное, и изображается линией 5-1.

Рабочий цикл двухтактных дизелей отличается от описанного в основном тем, что процессы всасывания воздуха и выхлопа отработавших газов заменяются продувкой цилиндра воздухом.

Идеализуя рабочий цикл двигателей постепенного сгорания как четырехтактных, так и двухтактных, получаем термодинамический цикл, называемый *циклом Дизеля* (рис. 11.6). В этом цикле адиабата 1-2 соответствует сжатию воздуха в цилиндре, изобара 2-3 – горению топлива, адиабата 3-4 – расширению продуктов сгорания и, наконец, изохора 4-1 соответствует в четырехтактных двигателях выхлопу отработавших газов и всасыванию новой порции воздуха, а в двухтактных – продувке цилиндра.

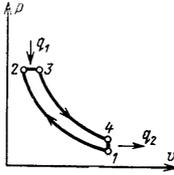


Рисунок 11.6

Общее выражение для термического к.п.д. в данном случае принимает вид

$$h_T = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{c_J(T_4 - T_1)}{c_p(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{k(T_3 - T_2)},$$

или после деления и умножения числителя дроби на T_1 , а знаменателя на T_2

$$h_T = 1 - \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{k \left(\frac{T_3}{T_2} - 1 \right)} \frac{T_1}{T_2}.$$

Основными характеристиками цикла Дизеля являются степень сжатия $\epsilon = J_1 / J_2$ и степень предварительного расширения $r = J_3 / J_2$. Чтобы выразить η_T как функцию этих характеристик, установим следующие соотношения.

Для изобары 2-3 имеем

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{J_3}{J_2} = r;$$

для адиабаты 1-2

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{J_2}{J_1} \right)^{k-1} = \frac{1}{e^{k-1}}.$$

Наконец, для изохоры 4-1, поскольку $p_4 J_4^k = p_3 J_3^k$, $p_1 J_1^k = p_2 J_2^k$, $J_4 = J_1$, имеем

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{p_4}{p_1} = \frac{p_4 J_4^k}{p_1 J_1^k} = \frac{p_3 J_3^k}{p_2 J_2^k} = r^k.$$

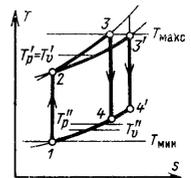
Из приведенных соотношений окончательно получим

$$h_T = 1 - \frac{r^k - 1}{k(r-1)} \cdot \frac{1}{e^{k-1}}. \quad (11.3)$$

Из этого выражения видно, что основным фактором, определяющим экономичность двигателей, работающих по циклу Дизеля, также является степень сжатия ϵ , с увеличением которой термический к.п.д. цикла возрастает. В данном случае предел повышению степени сжатия устанавливается, допустимым давлением в цилиндре, превышение которого приводит к чрезмерному утяжелению двигателя и увеличению потерь на трение. Исходя из этих соображений, а также учитывая условие, что в конце сжатия температура в цилиндре должна значительно превышать температуру самовоспламенения топлива, обычно и выбирают степень сжатия в указанных выше пределах.

Вторым фактором, влияющим на экономичность рассматриваемых двигателей, является степень предварительного расширения ρ . Величина ее зависит от количества топлива, вводимого в цилиндр за один рабочий цикл, т.е. от нагрузки двигателя, с увеличением которой увеличивается и ρ . Как видно из последнего выражения, термический к. п. д. с увеличением ρ уменьшается, поскольку $\rho > 1$ и $k > 1$, а следовательно, числитель, второго члена с увеличением ρ возрастает больше, чем знаменатель. Отсюда следует вывод, что с увеличением нагрузки двигателя термический к. п. д. его цикла уменьшается, что и следует учитывать наряду с другими обстоятельствами, не рассматриваемыми здесь, при установлении оптимального режима работы двигателя.

Рисунок 11.7



Произведем сравнение циклов Отто и Дизеля, воспользовавшись методом среднеинтегральных температур.

Сначала рассмотрим случай, когда в этих циклах одинаковы степени сжатия и максимальные температуры.

Для удобства совместим сравниваемые циклы в Ts-диаграмме, как показано на рис. 11.7, приняв одинаковыми исходные параметры рабочего тела. При этом цикл Отто изображается фигурой 1-2-3-4-1, а цикл Дизеля – фигурой 1-2-3'-4'-1. Исходя из формулы (5.26) и обозначая среднеинтегральную температуру подвода тепла через T'_p , а среднеинтегральную температуру отвода тепла через T''_p , получаем в рассматриваемом случае $T'_p = T'_J, T''_p = T''_J$, поэтому

$$h_{TJ} = 1 - \frac{T''_J}{T'_J} > h_{Tp} = 1 - \frac{T''_p}{T'_p},$$

т.е. термический к.п.д. цикла Отто больше, чем термический к.п.д. цикла Дизеля.

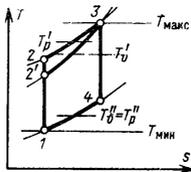


Рисунок 11.8

Теперь произведем сравнение для того случая, когда в этих циклах одинаковы максимальные температуры и давления. Совмещая цикл Отто 1-2'-3-4-1 и цикл Дизеля 1-2-3-4-1 в Ts-диаграмме (рис. 11.8), получаем, что $T'_p > T'_J, T''_p = T''_J$, откуда

$$h_{Tp} = 1 - \frac{T''_p}{T'_p} > h_{TJ} = 1 - \frac{T''_J}{T'_J},$$

т.е. термический к.п.д. цикла Дизеля больше, чем термический к.п.д. цикла Отто.

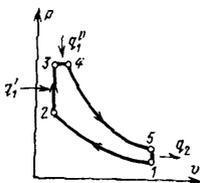


Рисунок 11.9

Анализируя полученные выводы, можно прийти к заключению, что было бы целесообразным построить цикл таким образом, чтобы подвод тепла в нем происходил бы сначала при $J = \text{const}$, а затем, когда давление дойдет до поставленного предела, подвод тепла продолжался бы при $p = \text{const}$. Таким образом, в заданном пределе механических напряжений будет максимально использован более выгодный процесс подвода тепла при постоянном объеме. По такому циклу, носящему название *цикла Тринклера* (рис. 11.9), работают современные бескомпрессорные дизели.

В этом цикле адиабата 1-2 соответствует сжатию в цилиндре чистого воздуха с повышением его температуры выше температуры самовоспламенения топлива. Изохора 2-3 соответствует практически мгновенному сгоранию первой части порции топлива, поступающей в цилиндр в мелкодисперсном виде и уже успевшей к моменту самовоспламенения образовать с частью воздуха горючую смесь. Изобара 3-4 соответствует горению остатальной части порции топлива, сгорающей постепенно по мере поступления из форсунки. Адиабата 4-5 соответствует расширению продуктов сгорания, а изохора 5-1, как и в цикле Дизеля, – смене рабочего тела.

Термический к.п.д. цикла Тринклера можно определить в общем виде из формулы

$$h_T = 1 - \frac{q_2}{q_1' + q_1''} = 1 - \frac{c_J(T_5 - T_1)}{c_J(T_3 - T_2) + c_p(T_4 - T_3)} = 1 - \frac{T_5 - T_1}{T_3 - T_2 + k(T_4 - T_3)}.$$

К основным характеристикам цикла Тринклера относится, помимо степени сжатия ϵ и степени предварительного расширения ρ , еще и степень повышения давления $l = p_3 / p_2$. Для того, чтобы выразить термический к.п.д. цикла через указанные характеристики, предварительно разделим и умножим числитель второго члена на T_1 , а знаменатель на T_2 . Тогда получим

$$h_T = \frac{\frac{T_5}{T_1} - 1}{\left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right) + k\left(\frac{T_4}{T_2} - \frac{T_3}{T_2}\right)} \frac{T_1}{T_2}.$$

Далее, с целью замены отношений температур на выражения, содержащие только ϵ , l и ρ , установим следующие соотношения.

Для адиабаты 1-2 имеем

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{J_2}{J_1}\right)^{k-1} = \frac{1}{e^{k-1}}.$$

Для изохоры 2-3 и изобары 3-4 имеем

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{p_3}{p_2} = l, \quad \frac{T_4}{T_3} = \frac{J_4}{J_3} = r,$$

откуда получаем

$$\frac{T_4}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \cdot \frac{T_3}{T_2} = I r.$$

Для изохоры 5-1, учитывая, что $p_5 J_5^k = p_4 J_4^k$, $p_1 J_1^k = p_2 J_2^k$,

$J_5 = J_1, J_2 = J_3, p_4 = p_3$, имеем

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{p_5}{p_1} = \frac{p_5 J_5^k}{p_1 J_1^k} = \frac{p_4 J_4^k}{p_2 J_2^k} = \frac{p_3}{p_2} \left(\frac{J_4}{J_3} \right)^k = I r^k.$$

Соответственно полученным соотношениям выражение для термического к.п.д. цикла Тринклера принимает вид

$$h_T = 1 - \frac{I r^k - 1}{(I - 1) + kI(r - 1)} \cdot \frac{1}{e^{k-1}}. \quad (11.4)$$

Легко заметить, что выражения для термических к. п. д. циклов Дизеля и Отто являются частными случаями этого более общего выражения. Действительно, если положить $\lambda = 1$, то из него получится формула для термического к. п. д. цикла Дизеля, а при $r = 1$ получится формула для термического к. п. д. цикла Отто.

11.2 Циклы газотурбинных установок

Основным недостатком поршневых двигателей внутреннего сгорания являются ограниченность их мощности и невозможность адиабатного расширения рабочего тела до атмосферного давления. Эти недостатки отсутствуют в газотурбинных установках, где рабочим телом являются продукты сгорания жидкого или газообразного топлива. Рабочее тело, имеющее высокие температуру и давление, из камеры сгорания направляется в сопло, в котором оно расширяется и с большой скоростью поступает на лопатки газовой турбины, где используется его кинетическая энергия для получения механической работы.

ГТУ обладают многими важными преимуществами перед поршневыми двигателями. Газовые турбины имеют относительно малый вес и небольшие габариты, в них нет деталей с возвратно-поступательным движением, они могут выполняться с высокими числами оборотов и большими единичными мощностями.

Однако при создании крупных стационарных ГТУ еще нужно решить ряд важных задач. Прежде всего, необходимо существенно повысить начальную температуру газа перед турбиной, чтобы увеличить термический к. п. д. цикла установки. Это потребует создания новых жаропрочных сталей, способных устойчиво и длительно работать при максимальных температурах. Применяемое в настоящее время водяное или газовое охлаждение элементов газовой турбины, работающих в области высоких температур, является недостаточно надежным и конструктивно сложным.

Необходимо также решить проблему создания компактного регенеративного газоздушного теплообменника, который, как это будет ясно из дальнейшего изложения, должен являться неотъемлемой частью современной экономичной ГТУ.

Большое значение для экономичности газотурбинной установки имеет повышение эффективного к. п. д. компрессора, входящего в схему установки. Дело в том, что примерно 75% мощности газовой турбины расходуется на привод компрессора и поэтому общий эффективный к. п. д. ГТУ главным образом определяется совершенством работы компрессора. Вообще же газовая турбина является перспективным двигателем, и широкое внедрение ее в промышленность – одна из важных задач развития энергетики.

ГТУ могут работать со сгоранием топлива при постоянном давлении и при постоянном объеме. Соответствующие им идеальные циклы делятся на циклы с подводом теплоты в процессе при постоянном давлении и постоянном объеме.

11.3 Цикл ГТУ с подводом теплоты в процессе $p = \text{const}$

На рис. 11.10 дана схема простейшей ГТУ со сгоранием топлива при

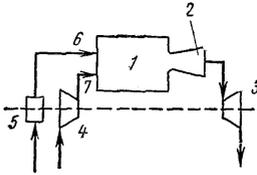


Рисунок 11.10

Из сопел продукты сгорания поступают на лопатки газовой турбины 3, а затем выбрасываются в атмосферу через выхлопной патрубок.

$p = const.$ В камеру сгорания 7 через форсунки 6 и 7 непрерывно поступает воздух из турбокомпрессора 4 и топливо из топливного насоса 5. Из камеры продукты сгорания направляются в комбинированные сопла 2, в которых рабочее тело расширяется до давления, близкого к атмосферному. Из сопел продукты сгорания поступают на лопатки газовой турбины 3, а затем выбрасываются в атмосферу через выхлопной патрубок.

На рис. 11.11 и 11.12 представлен идеальный цикл газотурбинной установки на pJ - и TS – диаграммах с подводом теплоты при $p = const.$ В

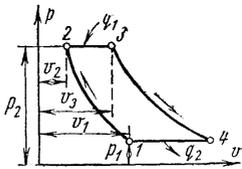


Рисунок 11.11

этом цикле отвод теплоты от рабочего тела производится не по изохоре, как это имеет место в двигателях внутреннего сгорания, а по изобаре. В поршневых двигателях объем газов при расширении ограничен объемом цилиндра. В газовых турбинах такого ограничения нет и газы могут расширяться до атмосферного давления.

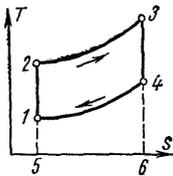


Рисунок 11.12

Рабочее тело с начальными параметрами p_1, J_1, T_1 сжимается по адиабате 1-2 до точки 2. От точки 2 к рабочему телу подводится некоторое количество теплоты по изобаре 2-3. Затем рабочее тело расширяется по адиабате 3-4 до начального давления и возвращается по изобаре 4-1 в первоначальное состояние, при этом отводится теплота.

Характеристиками цикла являются: степень повышения давления в компрессоре $b = p_2 / p_1$ и степень изобарного расширения $r = J_3 / J_2$.

Количество подводимой теплоты определяется по формуле

$$q_1 = c_p(T_3 - T_2),$$

а количество отводимой теплоты – по следующей формуле

$$q_2 = c_p(T_4 - T_1).$$

Термический к.п.д. цикла равен

$$h_t = 1 - q_2 / q_1 = 1 - c_p(T_4 - T_1) / c_p(T_3 - T_2) = 1 - (T_4 - T_1) / (T_3 - T_2).$$

Выразим температуры T_2, T_3, T_4 через начальную температуру рабочего тела T_1 :

для адиабаты 1-2

$$T_2 / T_1 = (p_2 / p_1)^{(k-1)/k} = b^{(k-1)/k}$$

$$T_2 = T_1 b^{(k-1)/k}$$

для изобары 2-3

$$T_3 / T_2 = J_3 / J_2 = r ; T_3 = T_2 r ; T_3 = T_1 b^{(k-1)/k} r ;$$

для адиабаты 3-4

$$T_4 / T_3 = (p_4 / p_3)^{(k-1)/k} = (p_1 / p_1 b)^{(k-1)/k} = 1 / b^{(k-1)/k} ;$$

$$T_4 = T_1 b^{(k-1)/k} r \frac{1}{b^{(k-1)/k}} = T_1 r$$

Подставляя полученные значения температур в уравнение для термического к.п.д., получаем

$$h_t = 1 - \frac{T_1 r - T_1}{T_1 b^{(k-1)/k} r - T_1 b^{(k-1)/k}} = 1 - \frac{r - 1}{b^{(k-1)/k} (r - 1)} \quad (11.5)$$

$$\text{или } h_t = 1 - 1 / b^{(k-1)/k} .$$

Термический к. п. д. газотурбинной установки с подводом теплоты при постоянном давлении зависит от степени повышения давления β и показателя адиабаты k , возрастая с увеличением этих величин.

Отработавший газ после газовой турбины целесообразно направлять в теплообменный аппарат для подогрева воздуха, поступающего в камеру сгорания, или направлять для нужд коммунального хозяйства на получение горячей воды, пара и т. д.

На T_s – диаграмме к. п. д. цикла газотурбинной установки с подводом теплоты при постоянном давлении определяем из соотношения площадей (рис. 11.12):

$$h_i = (пл.5236 - пл.5146) / пл.5236 = пл.1234 / пл.5236$$

При рассмотрении работы реальных ГТУ необходимо отдельно учитывать потери на необратимость процессов в турбокомпрессоре и в газовой турбине.

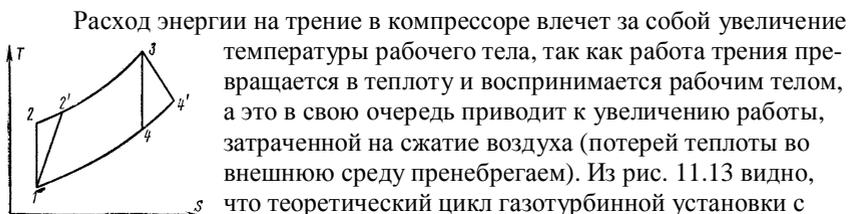


Рисунок 11.13

Расход энергии на трение в компрессоре влечет за собой увеличение температуры рабочего тела, так как работа трения превращается в теплоту и воспринимается рабочим телом, а это в свою очередь приводит к увеличению работы, затраченной на сжатие воздуха (потерей теплоты во внешнюю среду пренебрегаем). Из рис. 11.13 видно, что теоретический цикл газотурбинной установки с подводом теплоты при $p = \text{const}$ на Ts -диаграмме изображается пл. 12341, а реальный цикл пл. 12'34'1, где линия 1-2' представляет собой условную необратимую адиабату сжатия в компрессоре, а линия 3-4' – условную необратимую адиабату расширения в турбине.

Теоретическая работа сжатия в компрессоре равна $l_{ad}^k = i_2 - i_1$, а действительная $l_i^k = i_{2'} - i_1$, или

$$l_i^k = l_{ad}^k / h_{ad}^k = (i_2 - i_1) / h_{ad}^k,$$

где h_{ad}^k – адиабатный к.п.д. турбокомпрессора, равный отношению

$$h_{ad}^k = (i_2 - i_1) / (i_{2'} - i_1).$$

В настоящее время h_{ad}^k достигает 0,8 – 0,85.

Расширение газа в проточной части турбины сопровождается потерями на трение о стенки сопел, лопаток и на завихрения потока, в результате чего часть кинетической энергии рабочего тела превращается в теплоту и энтальпия газа на выходе из турбины $i_{4'}$ будет больше энтальпии обратимого процесса расширения i_4 . Теоретическая работа расширения в турбине равна $l_T = i_3 - i_4$, а действительная работа расширения $l_i^T = i_3 - i_{4'}$.

Отношение внутренней действительной работы расширения реальной турбины к теоретической работе идеальной турбины называют *внутренним относительным к. п. д. газовой турбины*:

$$h_{турб} = l_i^T / l_T = (i_3 - i_{4'}) / (i_3 - i_4) \quad (11.6)$$

Чем лучше выполнена проточная часть турбины, чем меньше в ней потери от трения газа и завихрений, тем выше $\eta_{турб}$. У современных турбин $\eta_{турб} = 0,8 - 0,9$.

Действительная полезная работа, которая может быть получена в газотурбинной установке, l_D равна разности действительных работ расширения и сжатия:

$$l_D = (i_3 - i_4)h_{турб}\eta_{мех} - (i_2 - i_1) / h_{ад}^K,$$

где $\eta_{мех}$ – механический к. п. д.

Отношение полезной работы ГТУ l_D к количеству затраченной теплоты

q_{1D} – называют *эффективным к. п. д. газотурбинной установки*:

$$h_e = \frac{l_D}{q_{1D}} = \frac{(i_3 - i_4)h_{турб}\eta_{мех} - (i_2 - i_1) / h_{ад}^K}{i_3 - i_2'} \quad (11.7)$$

Подробный анализ полученного уравнения приводится в специальной литературе по газотурбинным установкам.

11.4 Цикл ГТУ с подводом теплоты в процессе $J = const$.

На рис. 11.14 дана схема ГТУ со сгоранием топлива при постоянном объеме. В этой установке сжатый в турбокомпрессоре 6 воздух поступает из ресивера (сосуда большой емкости для выравнивания давления) 7 через воздушный клапан 8 в камеру сгорания 1. Сюда же топливным насосом 5 че-

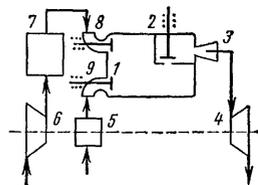


Рисунок 11.14

рез топливный клапан 9 подается жидкое топливо. Продукты сгорания, пройдя через сопловой клапан 2, расширяются в сопле 3 и приводят во вращение ротор газовой турбины 4.

Для осуществления периодического процесса горения необходимо подавать воздух и топливо через управляемые клапаны 8 и 9 в определенные периоды времени. Процесс горения производится при закрытых клапанах 2 и 8. Воспламенение топлива происходит от электрической искры. После сгорания топлива давление в камере 1 повышается, открывается сопловой клапан 2 и продукты горения направляются в сопло 3, где и расширяются до конечного давления.

На рисунке 11.15 и 11.16 на pJ – и Ts – диаграммах изображен идеальный цикл ГТУ с подводом теплоты при $J = const$. Рабочее тело с начальными параметрами P_1, J_1, T_1 сжимается по адиабате 1-2 до точки 2, давление в которой определяется степенью повышения давления. Далее по изохоре 2-3 к рабочему телу подводится некоторое количество теплоты q_1 , затем рабочее тело расширяется по адиабате 3-4 до начального давления (точка 4) и возвращается в первоначальное состояние по изобаре 4-1, при этом отводится теплота q_2 .

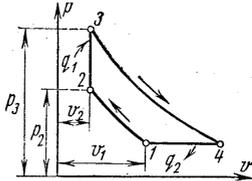


Рисунок 11.15

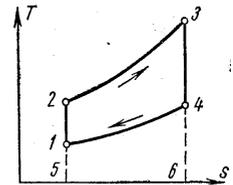


Рисунок 11.16

Характеристиками цикла являются степень повышения давления в компрессоре $b = p_2 / p_1$ и степень добавочного повышения давления $l = p_3 / p_2$.

Количество подводимой теплоты определяется по формуле

$$q_1 = c_J(T_3 - T_2),$$

а количество отводимой теплоты – по формуле

$$q_2 = c_p(T_4 - T_1).$$

Подставив значение q_1 и q_2 в выражение для термического к. п. д. цикла, получим

$$h_T = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{c_p(T_4 - T_1)}{c_J(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{k(T_4 - T_1)}{T_3 - T_2}.$$

Выразим температуры T_2 , T_3 и T_4 через начальную температуру рабочего тела T_1 :

для адиабаты 1-2

$$T_2 / T_1 = (p_2 / p_1)^{(k-1)/k} = b^{(k-1)/k}; T_2 = T_1 b^{(k-1)/k};$$

для изохоры 2-3

$$T_3 / T_2 = p_3 / p_2 = l; T_3 = T_2 l; T_3 = T_1 b^{(k-1)/k} l;$$

для адиабаты 3-4

$$T_4 / T_3 = (p_4 / p_3)^{(k-1)/k} = (p_1 / p_1 b l)^{(k-1)/k} = 1 / (b l)^{(k-1)/k},$$

$$T_4 = T_3 (1 / b l)^{(k-1)/k} = T_1 b^{(k-1)/k} l (1 / b l)^{(k-1)/k},$$

$$T_4 = T_1 l^{1/k}$$

Подставив полученные значения температур в выражение для термического к.п.д. цикла. Тогда

$$h_T = 1 - \frac{k(T_4 - T_1)}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{k(T_1 l^{1/k} - T_1)}{T_1 b^{(k-1)/k} l - T_1 b^{(k-1)/k}},$$

или

$$h_T = 1 - \left[k(l^{1/k} - 1) \right] / \left[b^{(k-1)/k} (l - 1) \right]. \quad (11.8)$$

Термический к. п. д. ГТУ с подводом теплоты при $J = \text{const}$ зависит от k, b, l и увеличивается с возрастанием этих величин.

На T_s -диаграмме к. п. д. цикла ГТУ с подводом теплоты при

$J = \text{const}$ определяется из соотношения площадей, подведенной и отведенной теплоты (рис. 11.16)

$$h_T = (nл.5236 - nл.5146) / nл.5236 = nл.1234 / nл.5236.$$

11.5 Сравнение циклов ГТУ

На рис. 11.17 представлены циклы ГТУ при одинаковых степенях повышения давления и одинаковых максимальных температурах. Из рисунка

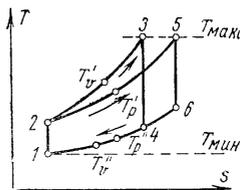


Рисунок 11.17

видно, что цикл ГТУ с изохорным подводом теплоты имеет больший к. п. д.

Действительно, из рис. 11.17 видно, что в цикле с подводом теплоты при $J = \text{const}$ среднеинтегральная температура подвода теплоты T'_J будет выше, а среднеинтегральная температура отвода теплоты T''_J ниже, чем в цикле с подводом теплоты при $p = \text{const}$

$$\eta_{t \text{ изох}} > \eta_{t \text{ изоб}}$$

Сравнение циклов ГТУ при разных степенях повышения давлений и одинаковых максимальных температурах подтверждает вывод, полученный при исследовании работы поршневых двигателей, что цикл с подводом теплоты при $p = \text{const}$ будет иметь больший к. п. д., чем цикл с подводом теплоты при $J = \text{const}$, т.е. к. п. д., определяемый по среднеинтегральным температурам, дает большее значение для цикла ГТУ с подводом теплоты при $p = \text{const}$ (рис. 11.18)

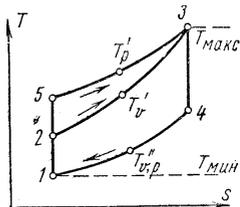


Рисунок 11.18

$$\eta_{t \text{ изоб}} > \eta_{t \text{ изох}}$$

11.6 Методы повышения к.п.д. ГТУ

Термический к. п. д. ГТУ со сгоранием топлива при $p = \text{const}$ растет с увеличением степени повышения давления β . Однако с ростом β увеличивается и температура газов в конце сгорания топлива T_3 , в результате чего быстро разрушаются лопатки турбин и сопловые аппараты, охлаждение которых затруднительно.

Чтобы увеличить к. п. д. ГТУ, частично изменили условия их работы. В установках стали применять регенерацию теплоты, многоступенчатое сжатие воздуха в компрессоре, многоступенчатое сгорание и т. д. Это дало значительный эффект и повысило в установках степень совершенства превращения теплоты в работу.

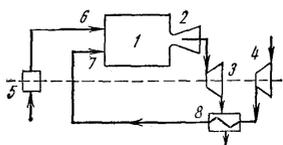


Рисунок 11.19

Рассмотрим несколько подробнее применение регенерации теплоты в ГТУ со сгоранием топлива при $p = \text{const}$ (рис. 11.19). Сжатый воздух из турбокомпрессора направляется в регенератор 8, где получает теплоту при постоянном давлении от газов, вышедших из камеры сгорания 1 через сопло 2 в турбину 3. Подогретый воздух из регенератора 8 через форсунку 7, а топливо из топливного насоса 5 через форсунку 6 направляется в камеру сгорания 1.

Подогретый воздух из регенератора 8 через форсунку 7, а топливо из топливного насоса 5 через форсунку 6 направляется в камеру сгорания 1.

Идеальный цикл такой ГТУ с регенерацией теплоты показан на рис. 11.20 и 11.21.

На этих рисунках: 1-2 – адиабатное сжатие воздуха в компрессоре; 2-5 – изобарный подвод теплоты в регенераторе; 5-3 – подвод теплоты при постоянном давлении в камере сгорания; 3-4 – адиабатное расширение продуктов сгорания в соплах турбины; 4-6 – изобарный отвод теплоты от газов в регенераторе; 6-1 – изобарный отвод теплоты от газов по выходе из

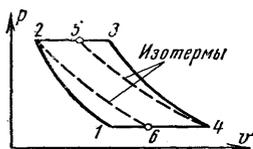


Рисунок 11.20

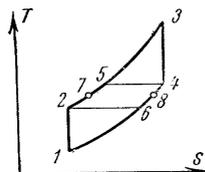


Рисунок 11.21

регенератора теплоприемнику.

Если предположить, что охлаждение газов в регенераторе происходит до температуры, воздуха, поступающего в него, т.е. от T_4 до $T_6 = T_2$, то регенерация будет полная.

Термический к.п.д. цикла при полной регенерации, когда $T_4 - T_6 = T_5 - T_2$, найдем по уравнению

$$h_T = 1 - q_2 / q_1,$$

где

$$q_1 = c_p(T_3 - T_5) = c_p(T_3 - T_4),$$

а

$$q_2 = c_p(T_6 - T_1) = c_p(T_2 - T_1),$$

тогда

$$h_t = 1 - [(T_2 - T_1) / (T_3 - T_4)].$$

Температуры в основных точках цикла определяются так

$$T_2 = T_1(p_2 / p_1)^{(k-1)/k} = T_1 b^{(k-1)/k}; T_3 = T_1 b^{(k-1)/k} r;$$

$$T_4 = T_1 r$$

К.п.д. цикла

$$\eta_{\text{тер}} = 1 - 1/r = 1 - T_1/T_4. \quad (11.9)$$

Термический к. п. д. цикла с подводом теплоты при $p = \text{const}$ и полной регенерацией зависит от начальной температуры газа T_1 и от температуры в конце адиабатного расширения T_4 .

Практически полную регенерацию осуществить нельзя вследствие ограниченных размеров регенераторов и наличия конечной разности температур между нагреваемым и охлаждаемым потоками газа. В этом случае нагреваемый в регенераторе воздух будет иметь температуру T_7 несколько меньшую T_5 , а охлаждаемые газы – температуру T_8 , более высокую, чем T_6 .

Поэтому термический к. п. д. цикла должен зависеть от степени регенерации, которая определяется как отношение температур

$$s = (T_7 - T_2)/(T_5 - T_2) = (T_4 - T_8)/(T_4 - T_6) = (T_4 - T_8)/(T_5 - T_2) \quad (11.10)$$

Термический к.п.д. цикла ГТУ с неполной регенерацией, т.е. при $\sigma < 1$, определяется следующим образом

$$h_{ппе} = 1 - [T_4 - T_1 - s(T_5 - T_2)] / [T_3 - T_2 - s(T_5 - T_2)] \quad (11.11)$$

Величина степени регенерации зависит от конструкции теплообменника или от величины рабочих поверхностей.

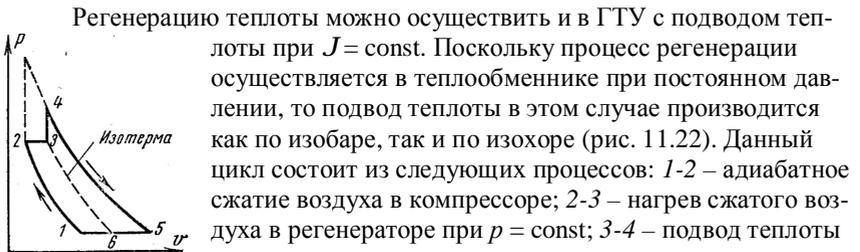


Рисунок 11.22

Регенерацию теплоты можно осуществить и в ГТУ с подводом теплоты при $J = \text{const}$. Поскольку процесс регенерации осуществляется в теплообменнике при постоянном давлении, то подвод теплоты в этом случае производится как по изобаре, так и по изохоре (рис. 11.22). Данный цикл состоит из следующих процессов: 1-2 – адиабатное сжатие воздуха в компрессоре; 2-3 – нагрев сжатого воздуха в регенераторе при $p = \text{const}$; 3-4 – подвод теплоты при $J = \text{const}$ в камере сгорания; 4-5 – адиабатное расширение продуктов сгорания в соплах турбины; 5-6 – отвод теплоты от газов в регенераторе при

$p = \text{const}$, 6-1 – отвод теплоты от газов при $p = \text{const}$ теплоприемнику.

Количество подведенной и отведенной теплоты составит

$$q_1 = c_J(T_4 - T_3);$$

$$q_2 = c_p(T_5 - T_1) = c_p(T_3 - T_2)$$

Термический к.п.д. рассматриваемого цикла равен

$$h_t = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{k[(T_5 - T_1) - (T_3 - T_2)]}{T_4 - T_3} \quad (11.12)$$

Термический к. п. д. цикла ГТУ с подводом теплоты при $J = \text{const}$ в результате регенерации теплоты также возрастает. Применение регенера-

ции позволяет уменьшить наибольшее давление в цикле без снижения его экономичности.

Кроме того, экономичность ГТУ можно повысить, осуществив изотермный подвод и отвод теплоты. Однако на практике из-за конструктивных трудностей невозможно в полной мере осуществить изотермные процессы сжатия и подвода теплоты. Для приближения действительного процесса сжатия к изотермному в компрессорах применяют многоступенчатое сжатие с промежуточным охлаждением. Точно так же в газовых турбинах для приближения действительного процесса подвода теплоты к изотермному применяют ступенчатое сгорание с расширением продуктов сгорания в отдельных ступенях турбины. Чем больше число ступеней расширения и сжатия, тем выше его термический к. п. д. Но применение большого числа камер сгорания и холодильников нецелесообразно, так как это в значительной степени усложняет конструкцию ГТУ и увеличивает потери от необратимости процессов.

Обычно исходя из технико-экономических соображений ГТУ делают с двухступенчатым расширением и трехступенчатым сжатием. В такой установке атмосферный воздух последовательно сжимается в отдельных ступенях давления компрессора и охлаждается в промежуточных холодильниках. Сжатый до высокого давления воздух поступает в первую камеру сгорания, где нагревается до максимальной температуры.

После расширения в турбине газ поступает во вторую камеру сгорания, где вследствие сжигания топлива при постоянном давлении он опять нагревается до предельной температуры. Затем продукты сгорания расширяются во второй турбине (или во второй ступени турбины) и выбрасываются в атмосферу. Если в ГТУ осуществляется цикл с регенерацией теплоты, то нагревание сжатого воздуха может быть произведено за счет охлаждения выхлопных газов.

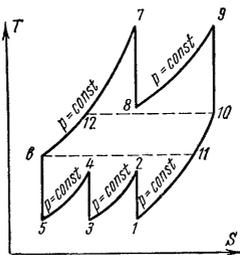


Рисунок 11.23

Идеальный цикл такой ГТУ изображен в Ts-диаграмме на рис. 11.23. Примененные мероприятия – регенерация теплоты, ступенчатое сжатие, ступенчатый подвод теплоты – значительно повышают к. п. д. ГТУ, а идеальный цикл при этом приближается к обобщенному (регенеративному) циклу Карно.

Все действительные ГТУ работают по разомкнутой схеме, в которой продукты сгорания после работы на лопатках турбины выбрасываются в ат-

мосферу. В этих схемах применяют жидкое или газообразное топливо, содержащее минимальное количество твердых частиц, которые не вызывают преждевременный износ лопаток турбины.

При использовании твердых топлив ГТУ работают по замкнутому процессу, где рабочим телом является чистый воздух или другой газ, нагреваемый в поверхностных теплообменниках. В такой установке одна и та же порция воздуха или газа проходит через газовую турбину и теплообменники, в результате чего получается замкнутый процесс рабочего тела.

Замкнутый процесс обладает рядом достоинств. В нем можно использовать дешевые твердые топлива и применять воздух при повышенных давлениях, что приводит к уменьшению объема рабочего тела, а, следовательно, и габаритов установки. В таких установках вместо воздуха используют более тяжелые газы и низкокипящие вещества, например углекислоту. Замена воздуха углекислотой позволяет вместо компрессора применить насос, что повышает к. п. д. и надежность установки. Недостатком замкнутой схемы являются большие габариты теплообменников.

Тема №12

ЦИКЛЫ ПАРОСИЛОВЫХ УСТАНОВОК

12.1 Цикл Карно для водяного пара и его недостатки

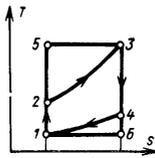


Рисунок 12.1

Оценивая совершенство какого-либо цикла путем сравнения его с циклом Карно, удобно пользоваться коэффициентом заполнения. Эта величина представляет собой отношение площади рассматриваемого цикла в Ts-диаграмме к площади соответствующего ему цикла Карно. Например, газовый цикл 1-2-3-4-1 (рис. 12.1) характеризуется коэффициентом заполнения

$$j = \frac{нл.1-2-3-4-1}{нл.1-5-3-6-1}.$$

Нетрудно видеть, что коэффициент заполнения фактически представляет собой относительный термический к. п. д. цикла, т.е. отношение термического к. п. д. рассматриваемого цикла к термическому к. п. д. соответствующего цикла Карно. Из рисунка 12.1 видно, что у газовых циклов коэффициент заполнения значительно меньше единицы, потому что изобарные процессы подвода тепла (линия 2-3) и отвода тепла (линия 4-1) осуществляются при переменной температуре. Если же вместо неконденсирующегося газа в качестве рабочего тела использовать влажный пар какого-либо вещества, то в принципе становится возможным доведение коэффициента заполнения цикла до единицы (т.е. осуществление цикла Карно), ибо в области влажного пара легко осуществимые изобарные процессы одновременно являются процессами изотермическими.

Требования, которым должно удовлетворять такое рабочее тело, определяются с одной стороны параметрами окружающей среды, а с другой – параметрами самого рабочего тела, которые можно считать достижимыми при современном уровне техники.

Температура окружающей среды является нижним температурным пределом осуществляемого цикла, поэтому температура тройной точки рабочего тела должна быть не выше ее. Давление в тройной точке должно быть по возможности ниже, но не меньше атмосферного, чтобы установке не пришлось работать в условиях вакуума.

Верхним пределом температуры рабочего тела, определяемым из условия прочности металла при длительном воздействии на него высоких температур, в настоящее время можно считать температуру около 600 °С. Чтобы при этой температуре теплота парообразования была достаточно большой, критическая температура рабочего тела

должна быть значительно выше нее (следует вспомнить, что по мере приближения температуры влажного пара к критической теплота парообразования уменьшается, а при критической температуре становится равной нулю). Одновременно давление насыщения на верхнем температурном пределе должно быть по возможности ниже, ибо работа установки на высоком давлении связана с утяжелением и усложнением ее конструкции. В настоящее время считается, что с этой точки зрения предельным является давление около 300 бар.

Веществ, которые удовлетворяли бы перечисленным требованиям по всем пунктам, в природе не существует, наиболее же подходящим по своим теплофизическим свойствам является водяной пар. Вода широко распространена в природе и дешева, поэтому естественно, что именно водяной пар и использовался в качестве рабочего тела еще на начальной стадии развития теплосиловых установок, в основном он используется и в современной стационарной теплоэнергетике.

Рассмотрим вопрос о практической осуществимости на водяном паре цикла Карно, представленную в pJ – и Ts -диаграммах на рисунке 12.2,а и б.

Этот цикл состоит из изобарно-изотермического процесса парообразования 4-1, адиабатного расширения пара 1-2, изобарно-изотермического процесса неполной конденсации пара 2-3 и, наконец, адиабатного сжатия влажного пара 3-4 с полным превращением его в воду.

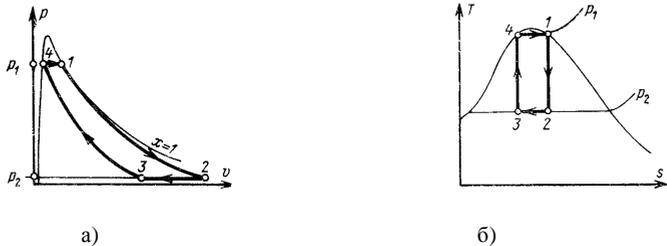


Рисунок 12.2

Нижняя температура такого цикла определяется параметрами тройной точки воды и получается равной около 25°C как с точки зрения возможности теплообмена с окружающей средой при конденсации пара, так и с точки зрения практической достижимости глубокого вакуума (этой температуре соответствует $p_2=0,03$ бар). Верхняя температура такого цикла определяется критической температурой воды (374,15°C) может быть принятой около 350°C чему соответствует p_1 около 170 бар.

Таким образом, располагаемый диапазон температур ограничивается неблагоприятными теплофизическими свойствами воды и, несмотря на большой перепад дав-

лений, получается довольно узким. Соответственно и максимально достижимый термический к. п. д. цикла составляет всего

$$h_T = 1 - \frac{25 + 273}{350 + 273} = 0,52,$$

что само по себе уже ставит под сомнение целесообразность применения цикла Карно в паросиловых установках.

Однако не это соображение является главным. Если бы можно было создать технически совершенную установку с таким термическим к. п. д., то цикл Карно, вероятно, нашел бы практическое применение. Основным препятствием в данном случае является именно практическая неосуществимость такой установки.

Действительно, несложный расчет показывает, что при использовании сухого насыщенного пара с параметрами $p_1=170$ бар и $t_1=352^\circ\text{C}$ (которые выше были приняты за предельно высокие) конечная влажность его при адиабатном расширении до $p_2=0,03$ бар составляет 41,3%. Таким образом, двигателю пришлось бы работать в чрезвычайно неблагоприятных гидродинамических условиях очень высокой влажности пара.

Далее, на осуществление адиабатного сжатия частично сконденсировавшегося при $p_2=0,03$ бар отработавшего пара до начального давления $p_1=170$ бар с полным превращением его в воду необходимо затратить работу $l_T = 562$ кДж/кг, что составляет 55,3% всей работы $l_T = 1014$ кДж/кг, совершаемой двигателем. Это означает, что компрессор по своим габаритам был бы соизмерим с самим двигателем, гидродинамические же условия его работы были бы еще тяжелее, чем у последнего (по расчету начальная влажность адиабатного сжатия получается равной 58%, конечная же влажность, как ясно из сказанного, составляет 100%). Даже если бы можно было создать двигатель и компрессор, приспособленные к работе в области влажного пара, их механический к. п. д. неизбежно был бы весьма мал в силу высоких гидродинамических потерь.

Снижение начального давления p_1 и повышение конечного давления p_2 изменяет и улучшает условия работы двигателя, но при этом уменьшается термический к. п. д. цикла. Так, при $p_1=10$ бар и $p_2=1$ бар величина lk составляет лишь 8,6% от l_T , но зато и термический к. п. д. получается равным всего лишь 0,176.

Приведенные данные показывают, что паросиловые установки, в которых нашел бы практическое осуществление цикл Карно, являются совершенно бесперспективными. Поэтому развитие паросиловой техники с самого начала пошло в другом направлении, связанном с полной конденсацией отработавшего пара и применением перегретого пара. Это направление открыло большие возможности расширения используемого температурного интервала и соответственно повышения термического к. п. д. паросилового цикла.

12.2 Цикл Ренкина

В результате замены парового компрессора насосом, подающим в котел конденсат отработавшего пара, а также введения перегрева пара перед двигателем цикл Карно превращается уже в другой цикл, называемый *циклом Ренкина*. Хотя последний по сравнению с циклом Карно и менее совершенен теоретически, но зато более прост и экономичен в действительности.

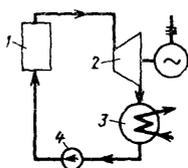


Рисунок 12.3

Схема простейшей паросиловой установки, работающей по циклу Ренкина, представлена на рис. 12.3. Она включает в себя паровой котел 1 с пароперегревателем (наличие последнего необязательно), паровой двигатель 2, конденсатор 3 и насос 4.

Паровой котел представляет собой устройство, в котором производится сжигание топлива и теплота образующихся газообразных продуктов сгорания используется для превращения поступающей в него воды в перегретый (или насыщенный) пар. Паровой двигатель является основным элементом всей установки, поскольку именно в нем потенциальная энергия пара используется для совершения полезной работы. Большой частью эта работа состоит во вращении ротора электрического генератора, как, например, показано на схеме. Конденсатор представляет собой трубчатый теплообменник, внутренняя поверхность трубок которого охлаждается циркуляционной водой, за счет чего на наружной поверхности их происходит конденсация отработавшего пара. Скапливающийся внизу конденсат откачивается насосом, который повышает его давление до необходимой величины и подает обратно в котел.

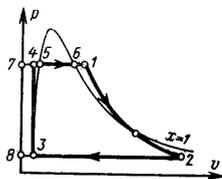


Рисунок 12.4

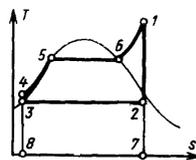


Рисунок 12.5

Цикл Ренкина,

представленный в pJ -диаграмме на рисунке 12.4, а в Ts -диаграмме на рисунке 12.5, состоит из адиабатного процесса 1-2, соответствующего расширению пара в двигателе, изобарно-изотермического процесса 2-3, соответствующего конденсации отработавшего пара в конденсаторе, адиабатного процесса 3-4, соответствующего повышению давления воды в насосе,

и, наконец, изобарного процесса 4-5-6-1, соответствующего парообразованию в котле. При этом участок 4-5 соответствует нагреванию воды до температуры кипения, изобарно-изотермический участок 5-6 – превращению кипящей воды в сухой насыщенный пар, а участок 6-1 – перегреву пара в пароперегревателе.

На pJ -диаграмме площадь 1-2-8-7-1 изображает техническую работу двигателя l_T , площадь 3-4-7-8-3 – техническую работу, затраченную на привод насоса l_H , а площадь цикла 1-2-3-4-1 – их разность, т.е. полезную работу цикла l_0 , совершаемую над внешним объектом (генератором). На Ts -диаграмме площадь 4-5-6-1-7-8-4 изображает тепло q_1 , получаемое рабочим телом от горячего источника (газообразных продуктов сгорания топлива), площадь 2-3-8-7-2 – тепло q_2 , отдаваемое рабочим телом холодному теплоприемнику (циркуляционной воде конденсатора), площадь цикла 1-2-3-4-5-6-1 – их разность $q_1 - q_2$, т.е. полезное тепло, превращаемое в работу l_0 .

Поскольку математически работа двигателя l_T положительна, а работа, затраченная на привод насоса l_H , отрицательна, полезная работа цикла может быть представлена как алгебраическая сумма этих работ, т. е.

$$l_0 = l_T + l_H = i_1 - i_2 + (i_3 - i_4). \quad (12.1)$$

Предполагая, что вода несжимаема, т.е., что в точках 3 и 4 удельные объемы ее одинаковы ($J_3 = J_4 = J'_2$), получаем

$$l_H = i_3 - i_4 = - \int_{p_2}^{p_1} J dp = -J'_2(p_1 - p_2),$$

и тогда

$$l_0 = i_1 - i_2 - J'_2(p_1 - p_2). \quad (12.2)$$

Отсюда же получаем и выражение для энтальпии воды, поступающей в котел

$$i_4 = i_3 + \int_{p_2}^{p_1} J dp = i_3 + J'_2(p_1 - p_2),$$

тогда тепло, подводимое к рабочему телу от горячего источника, составит

$$q_1 = i_1 - i_4 = i_1 - i_3 - J'_2(p_1 - p_2),$$

а термический к.п.д. цикла Ренкина

$$h_T = \frac{l_0}{q_1} = \frac{i_1 - i_2 - J'_2(p_1 - p_2)}{i_1 - i_3 - J'_2(p_1 - p_2)}.$$

Величина i_3 представляет собой энтальпию кипящей воды при давлении p_2 , которую следует обозначить буквой i'_2 . Тогда получаем

$$h_T = \frac{i_1 - i_2 - J'_2(p_1 - p_2)}{i_1 - i'_2 - J'_2(p_1 - p_2)}. \quad (12.3)$$

Таково выражение для термического к. п. д. цикла Ренкина с учетом затраты работы на привод насоса.

Величина $J'_2(p_1 - p_2)$ по сравнению с разностью $i_1 - i'_2$ очень мала, и в знаменателе ее можно не учитывать. Вместе с тем, по сравнению с разностью $i_1 - i_2$ она не так уж мала и, не учитывая ее в числителе, можно допустить ощутимую погрешность в значении термического к. п. д. Правда, это относится к установкам высокого давления, для средних же и тем более низких давлений погрешность получается настолько малой, что величину $J'_2(p_1 - p_2)$ можно не учитывать вообще. Это означает, что при анализе работы паросиловых установок с невысоким начальным давлением можно пренебречь затратами работы на привод насоса и термический к: п. д. определять по более простой формуле

$$h_T = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i'_2}. \quad (12.4)$$

Графически такое упрощение выражается в том, что на pJ -диаграмме (рис. 12.4) адиабата 3-4 совмещается с осью ординат, а в Ts -диаграмме (рис. 12.5) точка 4 совмещается с точкой 3.

Последняя формула пригодна и для определения термического к.п.д. установок, работающих по разомкнутой схеме, в которых отработавший пар выбрасывается в атмосферу, а котел питается водой из внешнего источника. Для этого следует лишь вместо i'_2 подставить энтальпию питательной воды i_{ne} , так как в этом случае тепло, затрачиваемое на осуществление цикла, составляет не $i_2 - i'_2$, а $i_1 - i_{ne}$.

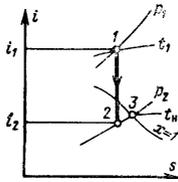


Рисунок 12.6

Величину термического к.п.д. цикла Ренкина удобно определять графо-аналитическим методом с помощью *is*-диаграммы. Для этого по заданным начальным параметрам p_1 и t_1 на *is*-диаграмме (рис. 12.6) находится точка 1, затем от нее проводится вертикальная прямая до пересечения с изобарой в точке 2, соответствующая адиабате расширения пара в двигателе. Очевидно, что отрезок 1-2 представляет собой в масштабе диаграммы располагаемое теплопадение $h_0 = i_1 - i_2$, т.е. числитель выражения

для термического к. п. д. Что же касается знаменателя, то его определяют как разность между энтальпией пара i_1 в точке 1 и энтальпией кипящей воды i_2 при температуре изотермы t_w , проходящей через точку 3 на верхней порограничной кривой.

Помимо термического к.п.д. показателем эффективности цикла Ренкина может служить теоретический удельный расход пара, т. е. количество пара, теоретически расходуемое на единицу работы. Очевидно, что величина его определяется по формуле

$$d_0 = \frac{1}{i_1 - i_2}, \text{ кДж/кг, или } d_0 = \frac{3600}{i_1 - i_2}, \text{ кг/(кВт·ч)}. \quad (12.5)$$

12.3 Влияние параметров пара на термический к.п.д. цикла Ренкина

Исследование термического к.п.д. цикла Ренкина при различных начальных и конечных состояниях пара позволяет сделать вывод, что с увеличением начального давления и начальной температуры пара и понижением конечного давления в конденсаторе к.п.д. паротурбинной установки растет. Выясним влияние этих параметров на к.п.д. цикла Ренкина.

Влияние начального давления пара. При увеличении начального

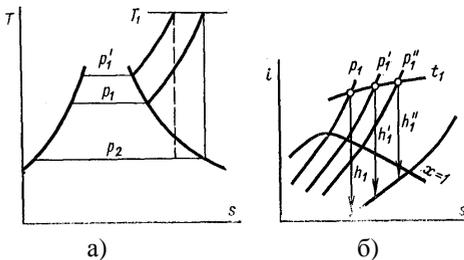


Рисунок 12.7

давления пара и одном и том же конечном давлении в конденсаторе термический к.п.д. паротурбинной установки значительно увеличивается, а удельный расход пара уменьшается.

Увеличение начального давления с p_1 до p_1' связано с повышением температуры насыщенного пара, т.е. с повышением средней температуры подвода теплоты, что ясно видно из T_s – диаграммы (рис. 12.7 а). Возрастание средней температуры подвода и отвода теплоты в конденсаторе при $p = \text{const}$ приводит к увеличению к.п.д. цикла. Следовательно, не начальное давление является причиной увеличения к.п.д. паросиловой установки, а увеличение средней температуры подвода теплоты. Из i_s – диаграммы (рис.12. 7 б) также можно установить, что с увеличением начального давления пара увеличивается адиабатное теплопадение h_1 , но повышается конечная влажность пара и капли воды разрушают лопатки последних ступеней турбины. Конечная влажность пара свыше 13 – 14 % не допускается.

Значительное увеличение к.п.д. с ростом начального давления пара играет существенную роль в повышении экономичности работы паротурбинных установок. В настоящее время осваиваются давления до 30,0 МПа.

Влияние начальной температуры пара. При повышении начальной температуры пара происходит увеличение к.п.д. паротурбинного цикла, т.к. увеличивается среднеинтегральная температуры подвода теплоты и при этом растет адиабатное теплопадение h (рис. 12.8). Увеличение к.п.д. цикла будет более значительным, если с увеличением температуры возрастет и начальное давление пара. Например, при начальном давлении в 2,0 МПа и повышении температуры с 400°C до 550°C к.п.д. цикла увеличивается с 0,332 до 0,355. Если же одновременно увеличивается и давление, например до 20,2 МПа при тех же условиях, то к.п.д. цикла возрастает с 0,405 до 0,434.

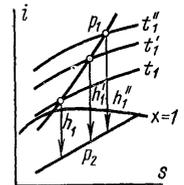


Рисунок 12.8

Одновременно с увеличением начальной температуры уменьшается удельный расход пара. В настоящее время используют пар с температурой до 565°C и осваивается пар с температурой до 600°C и выше. Повышение температуры перегрева пара ограничивается способностью металла, из которого сделаны трубы, выдерживать большие давления при высоких температурах, т.е. конечные параметры пара определяются наличием относительно дешевых жаропрочных металлов.

Влияние конечного давления в конденсаторе. Понижение давления в конденсаторе является особенно эффективным средством для повышения термического

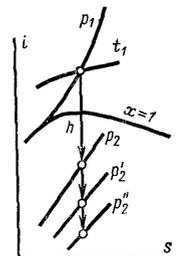
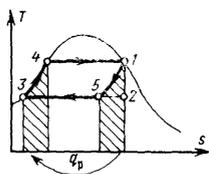


Рисунок 12.9

к.п.д. паротурбинной установки. Из i_s – диаграммы (рис.12.9) видно, что понижение давления в конденсаторе значительно уменьшает среднеинтегральную температуру отвода теплоты и увеличивает адиабатное теплопадение h , а следовательно, и к.п.д. цикла. Например, при начальном давлении в 10 МПа, $t_1 = 600^\circ\text{C}$ и конечном давлении 0,1 МПа к.п.д. цикла равен 0,308. При понижении давления в конденсаторе до 0,03 МПа к.п.д. цикла увеличивается до 0,356. при уменьшении давления до 0,005 МПа, что соответствует температуре насыщения 33°C , к.п.д. цикла возрастает до 0,47. Однако, выбор конечного давления в конденсаторе определяется температурой охлаждающей воды, т.к. для интенсивного теплообмена разность температур между паром и охлаждающей водой должна быть $10 - 15^\circ\text{C}$.

12.4 Регенеративный цикл для водяного пара

Весьма существенное повышение экономичности паросиловых установок достигается путем применения в них регенеративного подогрева питательной воды за счет теплоты парообразования пара, расширяющегося в двигателе.



Если в паросиловой установке осуществляется цикл Ренкина без перегрева пара 1-2-3-4-1 (рис.12.10), то путем полной регенерации тепла термический к.п.д. этого цикла можно повысить до величины термического к. п. д. соответствующего цикла Карно.

Для этого адиабата расширения 1-2 заменяется политропой 1-5, эквидистантной линии нагрева воды 3-4. Если представить себе, что турбина одновременно служит идеальным противоточным теплообменником, то все тепло политропного процесса 1-5 передается питательной воде. Вследствие эквидистантности линий 1-5 и 3-4 заштрихованные на чертеже площади равны, поэтому вода в теплообменнике будет нагрета до температуры кипения.

Термический к. п. д. такого регенеративного цикла может быть определен по формуле

$$h_T^{pez} = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{i_5 - i_3}{i_1 - i_4} \quad (12.6)$$

$$d_o = \frac{1}{(1-a)(i_1 - i_2) + a(i_1 - i_{om\bar{o}})}, \text{ кДж/кг. (12.11)}$$

Если расход пара на турбину составляет D , кг/сек, то теоретическая мощность, вырабатываемая за счет пара, поступающего в конденсатор, составит

$$N_k = D(1-a)(i_1 - i_2), \text{ кВт,}$$

а мощность, вырабатываемая за счет пара, поступающего в отбор

$$N_{om\bar{o}} = Da(i_1 - i_{om\bar{o}})$$

и общая мощность турбины будет равна

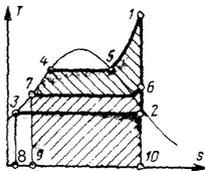
$$N = N_k + N_{om\bar{o}} = D[(1-a)(i_1 - i_2) + a(i_1 - i_{om\bar{o}})], \text{ кВт. (12.12)}$$

Термический к. п. д. рассматриваемого никла можно определить как отношение работы обоих потоков пара ко всему теплу, затраченному на цикл, т. е.

$$h_T = \frac{(1-a)(i_1 - i_2) + a(i_1 - i_{om\bar{o}})}{i_1 - i'_{om\bar{o}}}. \text{ (12.13)}$$

Каково бы ни было давление регенеративного отбора (конечно, при $p_1 > p_{om\bar{o}} > p_2$), всегда какая то часть работы турбины совершается паром, теплота парообразования которого не теряется в конденсаторе, а полезно используется в регенеративном подогревателе, поэтому значение термического к. п. д., вычисленное по этой формуле, всегда получается большим, чем у соответствующего цикла Ренкина без регенерации.

12.5 Теплофикационные циклы



Основной тепловой потерей паросиловой установки, работающей по циклу Ренкина, является теплота парообразования отработавшего пара, отдаваемая охлаждающей воде конденсатора и нигде не используемая. В Ts -диаграмме (рис. 12. 15) эта потеря

Рисунок 12.15

для цикла 1-2-3-4-5-1 изображается площадью прямоугольника 2-3-8-10-2. Как было показано ранее, при максимальных начальных параметрах и наиболее глубоком вакууме в конденсаторе эта потеря составляет 55% – 52% всего тепла, сообщенного рабочему телу в котлоагрегате, а во всех других случаях она еще больше.

Невозможность использования теплоты охлаждающей воды конденсаторов для удовлетворения тепловых потребителей объясняется низкой температурой этой воды, составляющей обычно около 20°C , что примерно соответствует давлению в конденсаторе $p_2 = 0,04$ бар ($t_n = 29^{\circ}\text{C}$).

Устранить эту потерю можно путем существенного повышения давления, а следовательно, и температуры отработавшего пара, что делает его пригодным для удовлетворения тепловых нужд промышленности или коммунального хозяйства.

Положим, пар расширяется до давления, близкого к атмосферному, чему на Ts -диаграмме соответствует точка б. В таком случае количество тепла, превращенного в работу (а затем в электроэнергию), будет измеряться площадью 1-6-7-4-5-1, а тепло, полезно использованное для удовлетворения нужд тепловых потребителей, – площадью 7-6-10-9-7.

Из диаграммы видно, что работа 1 кг пара в этом случае будет меньше, чем при расширении до предельно низкого давления, и расход пара на получение того же количества электроэнергии будет больше. Зато теплота парообразования отработавшего пара не теряется, а полезно используется. Поэтому для оценки экономичности такого рода установок вводится понятие о *степени использования тепла*, под которой понимается отношение всего использованного (в виде механической и тепловой энергии) тепла к количеству тепла, затраченному на образование пара.

В цикле Ренкина и регенеративном цикле степень использования тепла есть не что иное, как термический η п. д. цикла. Следовательно, для чисто конденсационных установок степень использования тепла может достигнуть лишь 52 – 53%. В теоретическом цикле комбинированной выработки электроэнергии и тепла (иначе говоря – выработки электроэнергии на базе теплового потребления) степень использования тепла составляет 100%.

Из сравнения этих показателей видно, что комбинированная выработка электрической и тепловой энергии имеет огромное преимущество по сравнению с отдельной их выработкой на конденсационных электростанциях и в котельных.

В отличие от центральных электрических станции (ЦЭС), на которых вырабатывается только электрическая энергия, паросиловые установки для комбинированной выработки электрической и тепловой энергий называются теплофикационными электростанциями или теплоэлектроцентралями (ТЭЦ). Практически комбинированная выработка, электрической и тепловой энергии осуществляется с помощью паровых турбин специальной конструкции, работающих либо с противодавлением, либо с ухудшенным вакуумом, либо с одним или несколькими регулируемыми отборами пара.

12.6 Циклы бинарных парогазовых установок

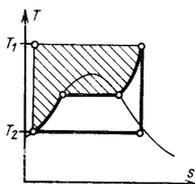


Рисунок 12.16

Сравнивая цикл Ренкина для перегретого пара с циклом Карно, взятым для того же температурного интервала (рис. 12. 16), можно заметить, что заполнение верхней части этого интервала у цикла Ренкина невелико из-за относительно низкой температуры насыщения, при которой идет парообразование в котле. Соответственно и термический к.п.д. его значительно

меньше, чем у цикла Карно.

Увеличить заполнение верхней части располагаемого температурного интервала, одновременно несколько расширив его за счет повышения верхнего температурного предела, можно путем создания установки с двумя турбинами – газовой и паровой. Схема такой бинарной парогазовой установки представлена на рис. 12. 17 .

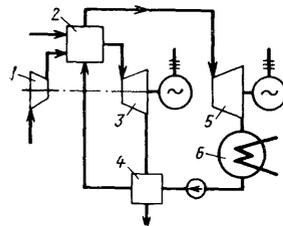


Рисунок 12.17

Воздух, сжатый в компрессоре 1, подается в камеру сгорания парогенератора 2, работающего на жидком или газообразном топливе, сжигаемом под давлением. Продукты сгорания топлива, охладившись до приемлемой температуры (в данном случае до 700 – 800 °С) в парогенераторе, расширяются до атмосферного давления в газовой турбине 3, а затем, охладившись в противоточном регенеративном подогревателе 4 до температуры 40 – 50 °С, удаляются в атмосферу. Перегретый пар, полученный в парогенераторе, расширяется в паровой турбине 5, затем направляется в конденсатор 6, а конденсат его, нагревшись за счет тепла отработавших газов газовой турбины, поступает в качестве питательной воды в парогенератор.

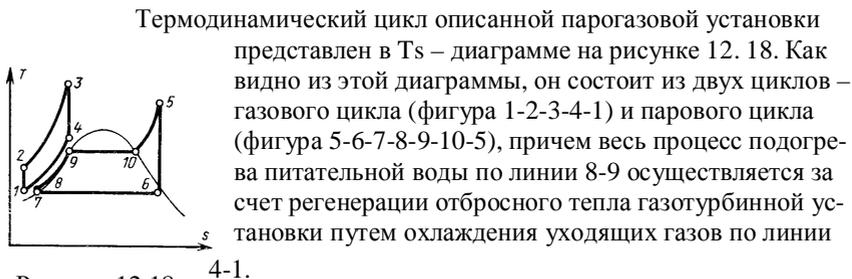


Рисунок 12.18

В связи с этим кратность расхода газа m (расход газа в килограммах на килограмм пара) может быть определена из уравнения теплового баланса регенеративного подогревателя

$$m(i_4 - i_1) = i_9 - i_8, \quad (12.14)$$

откуда

$$m = \frac{i_9 - i_8}{i_4 - i_1}.$$

Работа парогазового цикла складывается из работы парового цикла

$$l_n = (i_5 - i_6) - (i_8 - i_7)$$

и работы газового цикла

$$l_2 = m[(i_3 - i_4) - (i_2 - i_1)].$$

Теплота, затрачиваемая на весь цикл, также складывается из теплоты, затрачиваемой в процессе 9-10-5 на паровой цикл,

$$q_n = i_5 - i_9$$

и теплоты, затрачиваемой в процессе 2-3 на газовый цикл

$$q_2 = m(i_3 - i_2).$$

Таким образом, термический к.п.д. рассматриваемого парового цикла составит

$$h_T = \frac{l_n + l_e}{q_n + q_e} = \frac{(i_5 - i_6) - (i_8 - i_7) + m[(i_3 - i_4) - (i_2 - i_1)]}{i_5 - i_9 + m(i_3 - i_2)}. \quad (12.15)$$

Помимо рассматриваемой здесь схемы существуют и другие схемы парогазовых установок, также имеющие существенные преимущества по сравнению со схемами как чисто газовых, так и чисто паровых теплосило-вых установок. Известны схемы с использованием отработавших газов газовой турбины в парогенераторе, где они играют роль греющего агента, а также схемы, в которых продукты сгорания топлива и пар, образующийся в парогенераторе, смешиваются и полученная смесь используется в турбине в качестве рабочего тела.

Применение парогазовых циклов позволяет повысить общий к.п.д. установки до 0,55 – 0,6, и они находят все более широкое применение, особенно возрастает их значение, когда будет решена проблема создания высокотемпературной газовой турбины, которая сможет работать на газе с температурой около 1000⁰С.

12.7 Методы прямого преобразования энергии

Все теплоэнергетические установки, термодинамические основы работы которых были рассмотрены выше, объединяет то обстоятельство, что в них превращение химической энергии топлива в электроэнергию осуществляется ступенчато – сначала получается тепловая энергия, затем – механическая и только после этого – электрическая. Между тем в настоящее время известны и успешно разрабатываются и такие методы, в которых отсутствует промежуточная стадия получения механической энергии, т.е. осуществляется прямое преобразование тепловой или даже химической энергии в электрическую.

К числу устройств, в которых осуществляется прямое превращение тепла в электроэнергию, относятся термоэлектрические установки и термоэлектронные преобразователи; прямое превращение химической энергии топлива в электроэнергию осуществляется в устройствах, называемых топливными элементами.

Принцип действия *термоэлектрической установки* основан на следующем явлении, известном в физике под названием *эффекта Зеебека*: если спаять концами два разнородных проводника, в одном из которых имеется разрыв, и поместить спаи в источники тепла с разными температурами T_1 и T_2 , то между ними возникнет разность потенциалов, равная термоэлектродвижущей силе

$$E = a(T_1 - T_2), \quad (12.16)$$

где a – коэффициент пропорциональности.

При замыкании цепи на какое-либо внешнее сопротивление в ней возникнет ток I , поэтому в соответствии с *законом Пельтье*, также известным из физики, горячий спай будет поглощать из верхнего источника тепло в количестве $Q_1 = aT_1I$, а холодный спай – отдавать тепло нижнему источнику в количестве $Q_2 = aT_2I$. За счет разности этих теплот во внешнем сопротивлении будет совершаться работа тока, равная произведению разности потенциалов на ток, т.е.

$$L = a(T_1 - T_2)I. \quad (12.17)$$

Если пренебречь необратимыми потерями в установке, то ее термический к.п.д. составит

$$h_T = \frac{L}{Q} = \frac{a(T_1 - T_2)I}{aT_1I} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (12.18)$$

т.е. будет равен термическому к.п.д. цикла Карно.

В действительности в установке имеют место необратимые джоулевы потери, а в основном – весьма существенные потери тепла, обусловленные непосредственным переходом его от верхнего источника к нижнему за счет теплопроводности электродов. Поэтому действительный к.п.д. установки, который по аналогии с теплосиловыми установками может быть назван ее абсолютным электрическим к. п. д., составит:

$$h_{aэ} = h_{оэ} \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (12.19)$$

где относительный электрический к. п. д. $\eta_{оэ}$ учитывает вышеназванные потери.

Величина $\eta_{\text{оз}}$ зависит в основном от физических свойств материалов, из которых изготовлены электроды, и при использовании для этих целей чистых металлов или их сплавов не превышает сотых долей процента. Однако, как было обнаружено еще в 1929 г. советским физиком А. Ф. Иоффе, весьма значительный эффект дает применение полупроводников. Для области сравнительно низких температур пригодны легкоплавкие полупроводниковые электроды из соединений теллура (например, Bi_2Te_3 и PbTe); для более высоких температур пригодны тугоплавкие полупроводниковые электроды из соединений кремния (например, MnSi_2 , CrSi_2 и MoSi_2) или некоторых окислов и их сплавов (Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$).

Тем не менее даже при весьма широком диапазоне температур (при верхнем пределе 1300–1500°K) абсолютный электрический к. п. д. термоэлектрических устройств пока очень мал (1–10%). Можно лишь предполагать, что применение других, еще более тугоплавких полупроводниковых материалов, позволит увеличить его до 15–20% и даст возможность использовать эти устройства в качестве удобных автономных источников электроэнергии для потребителей малой мощности.

Принцип действия *термоэлектронного преобразователя* основан на том, что, как было установлено еще Т. Эдисоном в конце прошлого века, с поверхности нагретых металлов всегда происходит эмиссия свободных электронов, тем более интенсивная, чем выше температура металла. Это явление используется для создания тока в цепи, составленной из двух электродов с разными температурами и включенного между ними внешнего потребителя в виде электрического сопротивления. Для устранения потерь, обусловленных теплопроводностью, в промежутке между электродами поддерживается вакуум. Электроны эмитируются с горячего электрода на холодный, поэтому первый из них служит катодом, а второй – анодом.

Абсолютный электрический к. п. д. термоэлектронного преобразователя представляет собой отношение электроэнергии, потребляемой внешним сопротивлением, к теплу, получаемому катодом. Часть этого тепла расходуется на обеспечение эмиссии электронов и является полезно затраченной, остальное тепло, – передаваемое с катода на анод излучением, обусловленным разностью температур, является в соответствии со вторым законом термодинамики необратимой потерей. Такой потерей является и Джоулево тепло установки.

По величине к. п. д. термоэлектронных преобразователей несколько выше, чем у термоэлектрических установок, но практическое осуществление их пока еще связано с большими техническими трудностями. Не останавливаясь на этом вопросе подробно, можем лишь отметить, что в принципе представляется возможным использование таких преобразователей как в качестве удобных автономных источников электроэнергии, так и для

преобразования в нее тепла отработавших газов реактивных и газотурбинных двигателей или теплоносителя ядерных установок.

Особый интерес с точки зрения энергетики будущего представляют *топливные элементы*, поскольку прямое преобразование химической энергии топлива в электроэнергию в принципе возможно вообще без потерь, обусловленных вторым законом термодинамики.

Принцип действия этих устройств удобнее всего пояснить на примере водородно-кислородного элемента.

Этот элемент заполнен раствором щелочи КОН, которая является электролитом, а потому ее молекулы расщеплены на положительные ионы калия К и отрицательные ионы гидроксидов ОН. Слева и справа в элемент встроены каталитически активные пористые электроды, из которых один служит анодом, а другой катодом. Электроды соединены между собой через внешнее сопротивление, которым является потребитель вырабатываемой электроэнергии.

К аноду, через полость, предусмотренную с его внешней стороны, подается водород, а к катоду аналогичным способом и в эквивалентном количестве подается кислород. На аноде молекулы водорода распадаются на атомы, которые ионизируются, причем освободившиеся электроны устремляются через внешнее сопротивление к катоду, создавая этим во внешней цепи электрический ток, а положительные ионы водорода, встречаясь с ионами гидроксидов, образуют нейтральные молекулы воды, поступающие в раствор. На катоде молекулы кислорода также распадаются на атомы, которые присоединяют к себе электроны и таким образом превращаются в отрицательные ионы, устремляющиеся через электролит к аноду. Встречаясь с ионами водорода, они образуют частицы гидроксидов, которые также ионизируются и после второй встречи с ионами водорода превращаются в нейтральные молекулы воды.

В результате описанных реакций химическая энергия водорода преобразуется в электроэнергию, потребляемую включенным в цепь внешним сопротивлением. Напряжение тока в такой цепи составляет всего лишь около 1 в, поэтому отдельные элементы соединяются в батареи.

В качестве топлива для таких батарей можно использовать и другие горючие газы, более доступные и дешевые, чем водород; в качестве электролита можно применять расплавленные соли, что позволяет повысить температуру, а следовательно, и скорость химического процесса.

В настоящее время уже имеются лабораторные установки, в которых к. п. д. газовых батарей достигает 65%, но применению их в промышленности препятствуют малая удельная мощность и короткий срок службы (всего несколько месяцев). Когда эти препятствия будут устранены, техника обогатится новым видом энергетических установок, принципиально более совершенным, чем существующие в настоящее время.

Тема № 13

ЦИКЛЫ ХОЛОДИЛЬНЫХ УСТАНОВОК И ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ

13.1 Общие характеристики холодильного цикла

Холодильными установками или холодильными машинами называются устройства, предназначенные для понижения температуры тел ниже температуры окружающей среды и непрерывного поддержания заданной низкой температуры. Тепло, отнимаемое от охлаждаемого объекта, воспринимается холодильным агентом и передается им окружающей среде.

Искусственный холод находит широкое применение в народном хозяйстве на строительстве каналов и туннелей (замораживание грунта), при сжижении технически важных газов, в пищевой промышленности, при кондиционировании воздуха и т. д. В большинстве случаев производство искусственного холода основано на совершении холодильным агентом обратного цикла. Наиболее экономичным из обратных циклов является обратный цикл Карно (см. § 6.4).

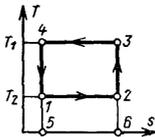


Рисунок 13.1

Ts-диаграмма этого цикла представлена на рис.13.1. При изотермическом расширении по линии 1-2 холодильный агент получает от охлаждаемого объекта тепло $q_2 = \text{пл. } 1-2-6-5-1$ при температуре T_2 . Затем холодильный агент подвергается сжатию по линии 2-3, в результате чего его температура повышается до T_1 , которую имеет теплоприемник, т. е. окружающая среда. Вступив в контакт с ней, холодильный агент в процессе 3-4 отдает ей тепло $q_1 = \text{пл. } 3-4-5-6-3$, после чего он адиабатно расширяется по линии 4-1 с понижением температуры до T_2 , чем цикл и завершается.

Для осуществления этого цикла необходимо затратить работу l_0 , измеряемую площадью, которая ограничена линией цикла 1-2-3-4-1 и равна разности работ расширения и сжатия холодильного агента. Затраченная работа превращается в тепло и передается вместе с теплом охлаждаемого объекта теплоприемнику, т. е.

$$q_1 = q_2 + l_0.$$

Количество тепла, отводимое в единицу времени от охлаждаемого объекта, называется *холодопроизводительностью установки*. Тепло, отводимое от охлаждаемого объекта одним килограммом холодильного агента, т. е. тепло q_2 , называется его *удельной холодопроизводительностью*.

Для характеристики эффективности холодильного цикла, осуществляемого путем затраты работы, как было сказано в гл. 5, служит холодильный коэффициент ϵ , определяемый по формуле (5.2).

В некоторых случаях холодильная установка действует за счет затраты не механической работы, а тепла q_0 , расходуемого при температуре, более высокой, чем у окружающей среды. В таких случаях эффективность установки оценивается *коэффициентом использования тепла* ξ , равным отношению количества тепла, отнятого от охлаждаемого объекта q_2 , к затраченному на это теплу q_0 , т.е.

$$\xi = \frac{q_2}{q_0}. \quad (13.1)$$

По виду применяемых холодильных агентов холодильные установки делятся на две группы – *воздушные*, в которых холодильным агентом служит воздух, и *паровые*, в которых в качестве холодильных агентов используются пары различных низкокипящих веществ. Паровые холодильные установки подразделяются на *парокомпрессионные*, *пароэжекторные* и *абсорбционные*.

13.2 Цикл воздушной холодильной установки

В первых холодильных установках в качестве холодильного агента использовался воздух. Принцип действия воздушной холодильной установки, схема которой приведена на рисунке 13.2, а идеализированный цикл на рисунках 13.3 и 13.4, состоит в следующем.

Воздух с давлением p_1 поступает в детандер 1, где адиабатно расширяется по линии 1-2 до давления p_2 и совершает при этом работу, отдаваемую детандером внешнему потребителю (например, генератору электрического тока).

Расширение воздуха сопровождается понижением его температуры от T_1 до T_2 . Затем он поступает в рефрижератор 2, где отбирает тепло от охлаждаемого объекта при $p_2 = \text{const}$ по линии 2-3. Температура его при этом повышается от T_2 до T_3 , теоретиче-

ски равной температуре охлаждаемого объекта. Далее воздух направляется в компрессор 3, где сжимается до давления p_1 с повышением температуры от T_3 до T_4 по адиабате 3-4. Наконец, воздух поступает в охладитель 4, где его температура понижается при $p = \text{const}$ по линии 4-1 за счет отдачи тепла охлаждающей воде, имеющей температуру окружающей среды, теоретически равную T_1 .

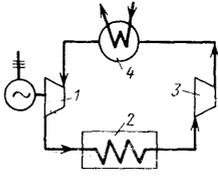


Рисунок 13.2

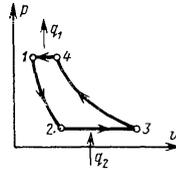


Рисунок 13.3

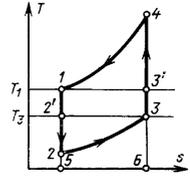


Рисунок 13.4

Таким образом, в результате осуществления цикла тепло q_2 передается с уровня, соответствующего температуре T_3 , на уровень, соответствующий температуре T_1 .

Холодильный коэффициент установки определяется по формуле

(5.2), т. е.

$$e = \frac{q_2}{q_1 - q_2},$$

причем, считая воздух идеальным газом с постоянной теплоемкостью, получаем

$$q_1 = c_p(T_4 - T_1); q_2 = c_p(T_3 - T_2).$$

Следовательно,

$$e = \frac{T_3 - T_2}{(T_4 - T_1) - (T_3 - T_2)} = \frac{1}{\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} - 1} = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

Для обратного цикла Карно, совершаемого в тех же температурных пределах, график которого в Ts-диаграмме (рис. 13.4) изображается прямоугольником 1-2'-3-3'-1, имеем

$$e_{\kappa} = \frac{нл.2' - 5 - 6 - 3 - 2'}{нл.1 - 2' - 3 - 3' - 1} = \frac{T_3}{T_1 - T_3}.$$

Поскольку $T_3 > T_2$, то $e_{\kappa} > \varepsilon$.

Этот же вывод можно сделать непосредственно из Ts-диаграммы, которая показывает, что в цикле воздушной холодильной машины отбирается меньше тепла, чем в обратном цикле Карно, а затрачиваемая работа значительно больше.

В качестве примера рассмотрим сравниваемые циклы в интервале температур от $t_1 = 20^{\circ}\text{C}$ до $t_3 = -5^{\circ}\text{C}$. Положим при этом, что для воздушной холодильной установки $p_1 = 4$ бар, $p_2 = 1$ бар. Тогда для адиабаты 1-2 получаем из (4.15)

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} = 293 \left(\frac{1}{4} \right)^{1,4-1} = 197^0 \text{ K}.$$

В соответствии с этим холодильный коэффициент цикла воздушной холодильной установки

$$e = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{197}{293 - 197} = 2,05,$$

а холодильный коэффициент обратного цикла Карно

$$e = \frac{T_3}{T_1 - T_3} = \frac{268}{293 - 268} = 10,7,$$

т.е. в 5,22 раз больше.

Это сравнение показывает, что эффективность воздушных холодильных установок невелика. И действительно, такие установки отличаются малой холодопроизводительностью и требуют больших расходов воздуха.

Во второй половине XIX в. были распространены воздушные холодильные установки с поршневыми компрессорами, однако впоследствии они практически перестали применяться из-за их малой экономичности. В настоящее время благодаря применению турбокомпрессоров и регенерации тепла экономичность воздушных холодильных установок возросла, и они находят все более широкое применение.

13.3 Цикл парокомпрессионной холодильной установки

Низкое значение холодильного коэффициента воздушной холодильной установки обусловлено тем, что подвод и отвод тепла производятся, не по изотермам, а по изобарам. Эти процессы удается осуществить изотермически, если в качестве холодильного агента используется влажный пар какой-либо низкокипящей жидкости, т.е. жидкости, у которой температура кипения при атмосферном давлении $t_n < 0^\circ\text{C}$.

Эти соображения лежат в основе устройства парокомпрессионных холодильных установок. Принципиальная схема такой установки представлена на рисунке 13.5, а ее идеальный цикл в Ts - диаграмме на рисунке 13.6.

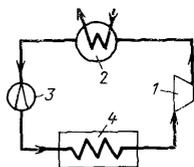


Рисунок 13.5

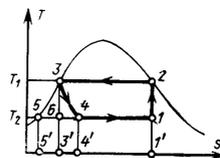


Рисунок 13.6

Влажный пар холодильного агента сжимается в компрессоре 1 до давления p_1 , причем влажность его уменьшается и в конце сжатия пар становится сухим насыщенным. В Ts - диаграмме сжатие в компрессоре изображается линией 1-2. После компрессора пар поступает в конденсатор 2, где за счет отдачи теплоты парообразования охлаждающей воде при постоянных давлении p_1 и температуре T_1 по линии 2-3 он превращается в жидкость.

Из конденсатора жидкость поступает в редукционный вентиль 3, где она дроселируется с понижением давления от p_1 до p_2 по линии 3-4, что сопровождается понижением температуры до T_2 и частичным испарением жидкости, которая таким образом превращается во влажный пар.

В рефрижераторе 4 этот пар отбирает тепло от охлаждаемого объекта и подсушивается при постоянных давлении p_2 и температуре T_2 по линии 4-1, чем цикл и завершается.

В процессе 4-1 влажный пар холодильного агента получает в рефрижераторе тепло

$$q_2 = \text{пл.4-1-1'-4'} - 4 = i_1 - i_4,$$

в процессе 2-3 холодильный агент отдает теплоту охлаждающей воде конденсатора в количестве

$$q_1 = \text{пл.2-3-3'-1'} - 2 = i_2 - i_3.$$

Кроме того, известно, что при дросселировании энтальпия не изменяется, следовательно, $i_3 = i_4$, откуда $i_3 - i_5 = i_4 - i_5$ или пл. 5-3-3'-5-5 = пл. 5-4-4'-5-5 и пл. 6-4-4'-3'-6 = пл. 5-3-6-5.

Следовательно, затрачиваемая на цикл работа

$$\begin{aligned} l_0 &= q_1 - q_2 = \text{пл.3-2-1'-3'} - 3 - \text{пл.4-1-1'-4'} - 4 = \\ &= \text{пл.3-2-1-6-3} + \text{пл.6-4-4'-3'-6} = \text{пл.3-2-1-6-3} +, \\ &+ \text{пл.5-3-6-5} = \text{пл.1-2-3-5-1} \end{aligned}$$

или

$$l_0 = i_1 - i_2.$$

Полученный результат подтверждает то обстоятельство, что изображение процесса дросселирования в Тs-диаграмме имеет совершенно условный характер: затрачиваемая в цикле 1-2-3-4-1 работа оказывается больше площади 1-2-3-4-1 на величину площади 5-4-3-5.

Основные требования, предъявляемые к холодильным агентам парокомпрессионных установок, сводятся к тому, чтобы, во-первых, температурный интервал цикла лежал между критической и тройной точками их (т.е. чтобы в этом интервале мог быть использован влажный пар); во-вторых, нужно, чтобы в этом интервале температур давление насыщенных паров холодильного агента было не слишком низким, но и не слишком высоким.

Верхняя температура цикла T_1 определяется значением температуры охлаждающей воды. Принимая последнюю в среднем равной 20°C , получаем температуру T_1 примерно $25 - 30^\circ\text{C}$.

Нижняя температура цикла T_2 задается в зависимости от назначения холодильной установки и соответствующей температуры охлаждаемого объекта, которая может быть равной от 0 до 120°C , а иногда еще ниже. Желательно, чтобы при температуре T_2 , на $9 - 10^\circ\text{C}$ меньшей, чем указан-

ные величины, давление насыщенных паров холодильного агента было близко к атмосферному, что важно с точки зрения вакуумной плотности.

В соответствии с этими требованиями хорошим холодильным агентом является аммиак NH_3 . При $t_1 = 20^\circ\text{C}$ давление насыщенных паров его равно 8,7 бар, а давление 1 бар соответствует температуре насыщения $t_2 = -34^\circ\text{C}$. Следовательно, создание аммиачной парокомпрессионной холодильной установки на температуры $t_2 \geq -34^\circ\text{C}$ не требует применения вакуума.

Близким по этим характеристикам к аммиаку холодильным агентом является хлористый метил CH_3Cl . Все большее распространение в качестве холодильных агентов получают так называемые фреоны – фторхлорпроизводные простейших предельных углеводородов (в основном метана). Они отличаются химической стойкостью, нетоксичностью, отсутствием взаимодействия с конструкционными материалами. Температура кипения при атмосферном давлении для фреонов различных типов изменяется в широком диапазоне. Так, для фреона-14 (CF_4) она равна -128°C , для фреона-13 (CF_3Cl) равна $-81,5^\circ\text{C}$, фреона-22 (CHClF_2) равна $-40,8^\circ\text{C}$, фреона-12 (CCl_2F_2) равна $-29,8^\circ\text{C}$. Наиболее распространенным из фреонов является фреон-12, используемый, в частности, во многих бытовых холодильниках. По своим термодинамическим свойствам фреон-12 сходен с аммиаком, хотя малая величина теплоты парообразования фреона-12 приводит к необходимости увеличенного по сравнению с аммиаком расхода его.

Парокомпрессионный холодильный цикл обеспечивает достаточно высокое значение холодильного коэффициента, лишь немного отличающееся от соответствующего значения его для обратного цикла Карно. Например, при $t_1 = 30^\circ\text{C}$ и $t_2 = 15^\circ\text{C}$ для аммиака $\varepsilon = 4,85$, для фреона-12

$\varepsilon = 4,72$, а для любого холодильного агента в обратном цикле Карно

$\varepsilon = 5,74$.

13.4 Цикл пароежекторной холодильной установки

Особенностью пароежекторных холодильных установок является то, что сжатие паров холодильного агента осуществляется в пароструйном компрессоре, причем рабочим паром последнего является пар самого холодильного агента, только более высокого давления. Этот рабочий пар получается в паровом котле за счет затраты тепла, полученного при сжигании топлива.

Работа парозжекторной установки, выполненной по простейшей схеме (рис. 13.7), происходит следующим образом.

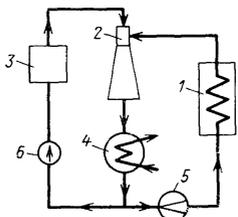


Рисунок 13.7

Пар холодильного агента из испарителя 1 поступает с низким давлением p_2

в смесительную камеру парового эжектора 2. Сюда же подводится пар холодильного агента более высокого давления p_1 из парового котла 3. Проходя через сопло эжектора, рабочий пар расширяется с понижением давления до p_2 , и струя его при выходе в смесительную камеру эжектора имеет большую скорость.

За счет кинетической энергии этой струи образующаяся смесь паров поступает в диффузор эжектора, где давление ее повышается до p_3 . После этого смесь поступает в конденсатор 4, где отдает теплоту парообразования охлаждающей воде и конденсируется. Далее поток конденсата разделяется на две части. Одна часть его дросселируется в редукционном вентиле 5 до давления p_2 и вновь поступает в испаритель. Другая часть подается питательным насосом 6 при давлении p_1 в паровой котел, где образуется пар того же давления, поступающий затем к соплу эжектора. Таким образом, необходимая для сжатия холодильного агента энергия доставляется рабочим паром, который в свою очередь приобретает ее в паровом котле, где сжигается топливо и образуются горячие продукты сгорания. Следовательно, парозжекторная установка действует за счет затраты тепла, а не работы, что более выгодно.

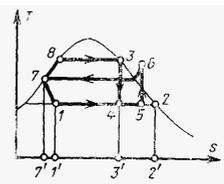


Рисунок 13.8

Теоретический цикл парозжекторной установки в Ts -диаграмме (рис. 13.8) изображается следующим образом.

Линия 1-2 соответствует испарению холодильного агента в испарителе, линия 3-4 – адиабатному расширению рабочего пара в сопле эжектора. Точка 5 дает параметры смеси после смешения рабочего пара (точка 4) и холодильного агента (точка 2). Линия 5-6 соответствует повышению давления смеси в диффузоре, линия 6-7 – охлаждению и конденсации смеси в конденсаторе. Линия 7-1 соответствует дросселированию жидкого холодильного агента в редукционном вентиле, а линии 7-8 и 8-3 – нагреву жидкости в котле и превращению ее в пар, поступающий затем к соплу эжектора.

Количество тепла, подводимое к 1 кг холодильного агента в процессе его испарения в испарителе 1, измеряется площадью прямоугольника 1-2-2'-1'-1. Тепло, затрачиваемое на осуществление цикла извне, отнесенное

к 1 кг рабочего пара, измеряется площадью $7-8-3-3'-7'-7$. Поскольку количества холодильного агента и рабочего пара в цикле различны, описанный график является до некоторой степени условным.

Если количество рабочего пара, необходимое для получения 1 кг смеси при промежуточном давлении p_3 , составляет m кг, то количество его, приходящееся на 1 кг холодильного агента, поступающего в испаритель, составляет $m/(1-m)$ кг. Поэтому для определения расхода тепла на 1 кг холодильного агента площадь $7-8-3-3'-7'-7$ нужно умножить на $m/(1-m)$.

Эффективность парозежекторной установки, затрачивающей для производства холода энергию не в виде работы, а в виде тепла сравнительно высокого потенциала, оценивается, как уже было упомянуто, коэффициентом использования тепла, определяемым по формуле (13.1).

Этот коэффициент характеризует степень необратимости рабочего цикла холодильной установки и является мерой ее термодинамического совершенства. Из двух холодильных установок, работающих в одном и том же интервале температур, более совершенной является та, у которой коэффициент использования тепла больше. Преимуществом парозежекторной установки является отсутствие громоздкого и дорогостоящего парового компрессора, а, кроме того, возможность использования весьма низкого давления p_2 без значительного увеличения габаритов установки. Это дает возможность применения в качестве холодильного агента воды. В парозежекторной установке, работающей на водяном паре, без особых затруднений удастся достигнуть температуры 0°C , при которой давление p_2 составляет всего 0,006108 бар, а удельный объем сухого насыщенного пара равен $206,3 \text{ м}^3/\text{кг}$. При таких параметрах ни турбокомпрессор, ни тем более поршневой компрессор использовать невозможно.

13.5 Абсорбционные холодильные установки

Абсорбционные холодильные установки также служат для производства искусственного холода, но сам принцип переноса тепла с более низкого на более высокий температурный уровень существенно отличает их от всех рассмотренных ранее.

В воздушных, пароконденсационных и парозежекторных холодильных установках сжатие холодильного агента, необходимое для переноса тепла

на более высокий температурный уровень, осуществляется при помощи компрессора. В абсорбционной же холодильной установке повышение давления рабочего вещества достигается термохимическим путем, для чего требуется затрата тепла при температуре более высокой, чем температура окружающей среды.

Рабочим веществом в абсорбционной машине является бинарный раствор, т.е. смесь, состоящая из двух полностью растворимых друг в друге веществ, причем эти вещества имеют резко различные температуры кипения. Вещество с меньшей температурой кипения является холодильным агентом, а с более высокой температурой кипения – абсорбентом.

Работа установки основана на том, что концентрация холодильного агента в кипящем растворе значительно ниже, чем в насыщенном паре этого раствора при том же давлении. Это свойство бинарных растворов отражается на фазовой диаграмме (рис. 13.9), в которой по горизонтальной оси отложены концентрации холодильного агента C , а по вертикальной оси температура t . Точки 1 и 2 соответствуют температурам кипения соответственно чистого абсорбента и чистого холодильного агента. Нижняя кривая 1-а-2 соответствует состояниям жидкой фазы, а

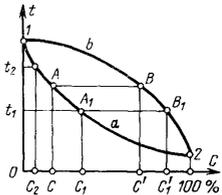


Рисунок 13.9

верхняя кривая 1-б-2 – газообразной фазе (насыщенному пару) при равновесном сосуществовании обеих фаз. Другими словами, кривая 1-а-2 представляет собой линию кипения раствора при данном давлении, а кривая 1-б-2 – линию конденсации насыщенного пара.

Пусть состояние кипящей жидкости раствора изображается точкой А на кривой 1-а-2; тогда состояние пара, находящегося с ней в равновесии, характеризуется точкой В на кривой 1-б-2, т.е. при кипении раствора с концентрацией легкокипящего компонента C образуется пар, имеющий по сравнению с исходным раствором более высокую концентрацию легкокипящего компонента C' .

Если в испарителе, помещенном в охлаждаемом помещении (холодильной камере), образуется насыщенный пар с высокой концентрацией C'_1 , состояние которого изображается точкой B_1 , то этот пар может находиться в равновесии с жидкостью, имеющей концентрацию C_1 . По отношению к жидкости с меньшей концентрацией $C_2 < C_1$, кипящей при температуре этот пар является переохлажденным; поэтому при соприкосновении их начнется конденсация пара, следствием которой будет полное поглощение (абсорбция) пара жидкостью. При этом тепло конденсации будет отво-

даться при температуре жидкости t_2 , более высокой, чем температура пара t_1 . В результате будет происходить переход тепла от тела менее нагретого (пар высокой концентрации) к телу более нагретому (жидкость низкой концентрации).

В соответствии со вторым законом термодинамики этот процесс должен сопровождаться некоторым компенсирующим процессом. В абсорбционной холодильной установке таким процессом является переход некоторого количества тепла от тела с более высокой температурой, чем t_2 , к телу, с менее высокой температурой, чем она, т. е. передача некоторого количества тепла окружающей среде.

Основные элементы абсорбционной холодильной установки (рис. 13.10) – парогенератор с конденсатором и абсорбер – предназначены для непрерывного воспроизводства жидкости высокой концентрации, поступающей затем в испаритель на парообразование, и жидкости низкой концентрации, служащей для абсорбции (поглощения) концентрированного пара.

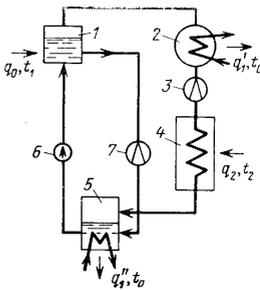


Рисунок 13.10

Пар высокой концентрации образуется за счет кипения жидкости низкой концентрации в парогенераторе 1 при давлении p_1 , более высоком, чем давление в испарителе и абсорбере. Для испарения жидкости к генератору подводится тепло q_0 при температуре t_1 , которая должна быть не ниже температуры кипения при данном давлении и данной концентрации и, во всяком случае, больше температуры окружающей среды t_0 .

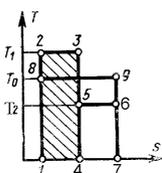
Пар высокой концентрации поступает в конденсатор 2, где конденсируется, отдавая тепло конденсации q'_1 охлаждающей воде, имеющей температуру окружающей среды. Образовавшаяся жидкость высокой концентрации дросселируется в регулирующем вентиле 3 от давления p_1 до давления p_2 . При дросселировании температура жидкости понижается до температуры более низкой, чем в охлаждаемом помещении.

После этого жидкость поступает в находящийся в охлаждаемом помещении испаритель 4. Вследствие того что температура жидкости меньше температуры охлаждаемого помещения, жидкость испаряется, поглощая от последнего тепло q_2 . Образующийся при этом пар, имеющий температуру t_2 и давление p_2 , поступает из испарителя в абсорбер 5, где абсорбируется при температуре $t_0 > t_2$, отдавая тепло абсорбции q''_1 охлаждающей воде.

При кипении жидкости в генераторе концентрация холодильного агента в жидкости понижается, а в абсорбере вследствие поглощения концентрированного пара, наоборот, повышается. Для поддержания концентраций в обоих аппаратах неизменными между ними осуществляется циркуляция либо при помощи насоса 6, либо естествен-

ным путем, за счет разности плотностей растворов разной концентрации. По пути из генератора в абсорбер жидкость дросселируется регулирующим вентилем 7.

Так как затрата энергии в абсорбционной холодильной машине производится в виде тепла (работа, затрачиваемая на привод насоса, незначительна), то эффективность ее действия характеризуется коэффициентом использования тепла ξ , определяемым по формуле (13.1).



С термодинамической точки зрения идеальная абсорбционная холодильная установка может рассматриваться как совокупность трех тепловых резервуаров, работа которых иллюстрируется графиком, приведенным на рис. 13.11.

В первой резервуар (генератор) поступает тепло q_0 (пл. 1-2-3-4-1) при наивысшей температуре T_1 ; во второй резервуар (испаритель) вводится тепло q_2 (пл. 4-5-6-7-4) при наинизшей температуре T_2 ; из третьего резервуара (конденсатора и абсорбера) отводится тепло

$q_1 = q_1' + q_1''$ (пл. 1-8-9-7-1) при температуре охлаждающей воды T_0 , равное сумме подведенных теплот, т. е.

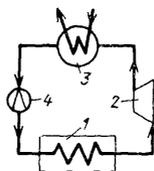
$$q_1 = q_1' + q_1'' = q_0 + q_2,$$

где q_1' – тепло, отведенное в конденсаторе; q_1'' – тепло, отведенное в абсорбере.

13.6 Цикл теплового насоса

Для отопительных целей расходуется огромное количество ценного топлива, тогда как в природе имеются неиспользуемые или, вернее, очень мало используемые, практически бесконечные источники тепла низкой температуры (наружный воздух, вода различных водоемов).

Использование тепла низкотемпературных источников для отопления может быть осуществлено с помощью теплового насоса,



представляющего собой установку, в которой температура рабочего тела (теплоносителя) повышается посредством затраты механической (или какой-либо другой) энергии до такого уровня, при котором теплоноситель способен отдать тепло в отопительную систему. Работа

Рисунок 13.12

теплового насоса, схема которого представлена на рисунке 13.12, состоит в следующем.

В испарителе 1 за счет тепла, воспринятого от наружной среды (например, от речной воды), происходит парообразование низкокипящего теплоносителя (например, фреона); образовавшийся пар сжимается в компрессоре 2 с повышением температуры от T_0 до T_1 (зависящей от степени сжатия в компрессоре); затем пар поступает в конденсатор 3, в котором он, конденсируясь, отдает тепло в отопительную систему. Образовавшийся при этом конденсат теплоносителя направляется в дроссельный вентиль 4, в котором происходит понижение его давления до p_0 , после чего конденсат вновь поступает в испаритель 1.

Таким образом, несмотря на внешнее сходство, между работой холодильной установки и работой теплового насоса имеется принципиальное различие. В первом случае наружная среда является теплоприемником, в который сбрасывается тепло, отнимаемое от охлаждаемого объекта, во втором случае она является источником тепла, которое передается на более высокий температурный уровень.

Это различие наглядно иллюстрируется Ts -диаграммой (рис. 13.13), на которой представлены одновременно два цикла в области влажных паров рабочего агента – цикл холодильной установки 1-2-3-4-1 и цикл теплового насоса 5-6-7-8-5. Как видно из графика, цикл холодильной установки располагается ниже горизонтали, соответствующей температуре окружающей среды T_0 , а цикл теплового насоса – выше нее.

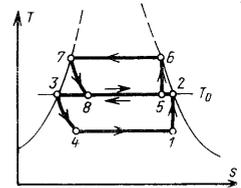


Рисунок 13.13

Естественно, что и критерии оценки эффективности этих двух циклов должны быть различными. Если совершенство цикла холодильной установки определяется количеством тепла, отнимаемым от охлаждаемого объекта за счет единицы затрачиваемой энергии, т. е. ее холодильным коэффициентом ϵ , то совершенство цикла теплонасосной установки определяется количеством тепла, передаваемым в отопительную систему за счет единицы затрачиваемой энергии. Соответственно этому эффективность его характеризуется величиной

$$\chi = \frac{q_1}{q_1 - q_2}, \quad (13.2)$$

называемой *отопительным коэффициентом*.

Величина отопительного коэффициента зависит прежде всего от температур холодного источника и горячего приемника тепла. Если эти

температуры заданы, то предельно высокую величину отопительного коэффициента можно получить, определив его значение для соответствующего обратного цикла Карно. Так, если температуру внешней среды T_0 принять равной 275 °К, а температуру теплоносителя в отопительной системе T – равной 340 °К, то для цикла Карно получаем

$$x = \frac{T}{T - T_0} = \frac{340}{340 - 275} = 5,2.$$

Естественно, что в действительности отопительный коэффициент теплонасосных установок получается меньшим, но он все же имеет значение от 3 до 4. Этим и определяется преимущество применения тепловых насосов перед непосредственным использованием электронагревательных устройств. Поэтому они и находят все более широкое применение в отопительной технике.

Тема № 14

ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

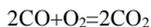
14.1 Основные понятия термодинамики химических реакций

Как известно, молекулы всех веществ представляют собой совокупности атомов тех или иных химических элементов, находящихся в определенном сочетании. Структура молекул может быть очень сложной, но она всегда одинакова для всех молекул одного и того же вещества.

Всякое вещество, состоящее из однородных молекул, обладает совершенно определенными физическими и химическими свойствами, всецело зависящими от структуры этих молекул. Если под влиянием каких-либо факторов (тепла, света, электрического тока, соударения с другими молекулами и т. д.) структура молекул изменяется, то данное вещество перестает существовать как таковое, а вместо него появляется одно или несколько новых веществ, обладающих совершенно иными физическими и химическими свойствами. Такой процесс превращения одних веществ в другие называется *химической реакцией*, а принимающие в нем участие вещества (как исходные, так и конечные) называются *компонентами химической реакции*.

Химическая реакция может происходить между веществами, находящимися в одной фазе, и между веществами, находящимися в разных фазах (например, газовой и твердой, жидкой и твердой и т. д.). В первом случае реакции называются *гомогенными*, а во втором – *гетерогенными*.

В каждом конкретном случае химическая реакция может быть выражена в виде уравнения, отражающего химическую природу компонентов и количественные соотношения между ними. Например, уравнение



означает, что при взаимодействии двух киломолей окиси углерода и одного киломоля кислорода образуется два киломоля двуокиси углерода (углекислого газа).

Уравнение реакции, выражающее эквивалентные соотношения между компонентами, называется *стехиометрическим уравнением*, молярные соотношения между эквивалентными количествами компонентов реакции называются *стехиометрическими соотношениями*, а смесь, состоящая из

эквивалентных количеств компонентов, называется *стехиометрической смесью*.

Для рассмотрения основных закономерностей термодинамики химических реакций нет необходимости конкретизировать уравнение химической реакции, оно может быть представлено в общем виде формулой



Здесь большими буквами обозначаются химические формулы компонентов реакции, а малыми – соответствующие им коэффициенты эквивалентности.

В каждый момент протекания химической реакции исходные вещества образуют с продуктами реакции однородную смесь, которую можно рассматривать как замкнутую термодинамическую систему. Содержание компонентов реакции в такой системе, изменяющееся с течением времени в сторону уменьшения для исходных веществ и в сторону увеличения для конечных веществ, характеризуется их *концентрацией*, под которой понимается количество киломолей каждого из реагирующих веществ, приходящееся на единицу объема реагирующей системы. Концентрация обозначается буквой *C* с индексом, указывающим, к какому веществу она относится. Например, величина C_A обозначает концентрацию вещества *A*;

C_B – концентрацию вещества *B* и т. д.

Каждому состоянию реагирующей системы соответствует вполне определенное значение концентраций входящих в ее состав веществ. Таким образом, концентрация является добавочным параметром состояния и для полного представления о состоянии системы необходимо знать значения не двух каких-либо ее параметров, как при рассмотрении термодинамических систем, в которых происходят только физические процессы, а трех. Соответственно этому в процессах изменения состояния реагирующей системы могут оставаться постоянными уже два параметра, а не только один, как это имеет место при протекании одних лишь физических процессов (в последних такое положение возможно лишь при изменении агрегатного состояния рабочего тела). В частности, в реагирующих системах могут оставаться постоянными удельный объем и температура или давление и температура. Именно такие системы и изучаются в химической термодинамике, причем в первом случае, система называется *изохорно-изотермической*, а во втором случае – *изобарно-изотермической*.

Процессы, протекающие в таких системах, являются абстракцией, идеализирующей условия протекания реальных химических процессов. Дело в том, что всякая химическая реакция неизбежно связана с поглощением или выделением тепла (в первом случае реакция называется *эндотермической*, во втором – *экзотермической*). В связи с этим реальные химические процессы всегда сопровождаются изменением температуры реагирующей системы. Однако, для упрощения термодинамического анализа их предполагается, что все тепло реакции отводится из системы непосредственно в момент выделения, если реакция экзотермична, и подводится к системе в количестве, необходимом и достаточном для протекания реакции, если последняя эндотермична. Таким образом, реальные процессы заменяются идеализированными изотермическими схемами их, что, однако, не препятствует распространению выводов термодинамики химических реакций и на реальные процессы.

В связи с этим термодинамика изучает лишь два типа реакций – изохорно-изотермические и изобарно-изотермические, в которых идеализируются особенности тех реальных изохорных или изобарных, но не изотермических процессов, с которыми только и приходится иметь дело на практике.

Так, горение топлива в топке парового котла или в рабочем пространстве технологической печи, сжигание газообразного топлива в калориметре и т. д. представляют собой примеры реальных процессов, протекающих при постоянном давлении. Сгорание топлива в цилиндре некоторых двигателей внутреннего сгорания и сжигание его в калориметрической бомбе являются примерами процессов, протекающих при постоянном объеме.

Идеализация реальных процессов в термодинамике химических реакций сводится к тому, что вместо конечного по времени процесса, протекающего в общем случае при переменной температуре, изменяющейся иногда весьма резко, рассматривается бесконечно медленный процесс, протекающий при постоянной температуре вследствие отвода всего выделяющегося в ходе реакции тепла.

При рассмотрении химических реакций понятие о внутренней энергии имеет более широкий смысл, чем при рассмотрении процессов чисто физических. Под внутренней энергией в этом случае, кроме тепловой энергии (т. е. кинетической энергии поступательного и вращательного движения молекул, а также колебаний внутримолекулярного характера и потенциальной энергии взаимодействия молекул) понимается также химическая энергия внутримолекулярных связей и даже внутриатомная энергия оптических уровней, поскольку химические реакции часто сопровождаются

световым эффектом, т. е. выделением световой энергии внутриатомного происхождения.

Для того чтобы наглядно показать, какие последствия вытекают из такого расширенного толкования внутренней энергии, рассмотрим следующий пример.

Положим имеется 3 м³ стехиометрической смеси СО и О₂ при температуре 20 °С к 2 м³ двуокиси углерода СО₂ при той же температуре. Отправляясь от привычных представлений технической термодинамики, мы получим в обоих случаях почти одинаковую величину внутренней энергии. В самом деле, в первом случае мы будем иметь

$$U_1 = V_1 c'_1 t = 3 \frac{5 \cdot 4,187}{22,4} 20 = 56 \text{кДж},$$

а во втором случае

$$U_2 = V_2 c'_2 t = 2 \frac{7 \cdot 4,187}{22,4} 20 = 52,3 \text{кДж}.$$

В действительности же запас внутренней энергии в горючей смеси окиси углерода с кислородом больше запаса внутренней энергии в инертной двуокиси углерода на значительную величину, составляющую в данном случае около 25000 кДж (что примерно соответствует теплоте образования 2 м³ СО₂ из 3 м³ стехиометрической смеси СО с кислородом).

Наконец, в противоположность физическим процессам изменения состояния, в которых работа всегда представляет собой работу изменения объема рабочего тела (расширения или сжатия), химическая реакция может сопровождаться работой, не связанной с изменением объема реагирующей системы (например, работа тока в цепи гальванического или топливного элемента). Такая работа называется *полезной работой* химической реакции. В термодинамически обратимых процессах, где эта работа имеет наибольшее значение, она называется *максимальной полезной работой* или просто *максимальной работой*. В противоположность этому работа, связанная с изменением объема системы, происходящим вследствие изменения числа киломолей при реакции, называется *минимальной работой*.

14.2 Тепловой эффект химических реакций

К химической реакции, как и вообще ко всем процессам, сопровождающимся превращением энергии, применим первый закон термодинамики, уравнение которого с учетом сказанного выше принимает вид

$$U_1 - U_2 = Q + L_0 + L_n. \quad (14.2)$$

Здесь $U_1 - U_2$ – убыль внутренней энергии системы (с учетом химической составляющей ее); Q – выделившаяся в процессе теплота; L_0 – работа изменения объема системы; L_n – полезная работа реакции.

Таким образом, выделение в реакции тепла и совершение реагирующей системой работы происходит за счет убыли внутренней энергии системы. Из уравнения видно, что тепло экзотермических реакций является величиной положительной, а эндотермических реакций — отрицательной. Величины, входящие в данное уравнение, обычно относятся ко всей реагирующей системе в целом, а потому здесь они обозначены большими буквами.

Если реакция происходит при постоянной температуре таким образом, что никакой работы, кроме работы изменения объема, не совершается (т. е. $L_n = 0$), то тепло, выделяющееся при реакции, будет иметь максимальную величину. Тогда

$$U_1 - U_2 = Q_{\max} + L_0. \quad (14.3)$$

Величина Q_{\max} называется *тепловым эффектом* химической реакции. Таким образом, под тепловым эффектом химической реакции понимается количество тепла, выделяющегося или поглощаемого в условиях, когда обеспечено, во-первых, постоянство температуры реагирующей системы и, во-вторых, отсутствие полезной работы. Тепловые эффекты экзотермических реакций положительны, а эндотермических – отрицательны.

Как уже говорилось, изотермичность реакции обеспечивается отводом всего выделяющегося тепла в момент выделения, что в реальных условиях, конечно, не соблюдается. Однако если при изучении реального процесса обеспечено равенство начальной и конечной температур системы, то такая идеализация никак не сказывается на искомом результате реакции – ее тепловом эффекте.

Например, при сжигании топлива в калориметрической бомбе в ней развивается весьма высокая температура. По окончании процесса продукты сгорания охлаждаются водой до исходной температуры топлива и количество отданного ими тепла подсчитывается по повышению температуры охлаждающей воды. Очевидно, что оно будет в

точности равно тому теплу, которое выделилось бы в процессе, если бы оно отводилось полностью по мере его выделения, а не по окончании химического процесса, т. е. если бы реакция протекала при постоянной температуре.

Тепловой эффект изохорной реакции, обозначаемый через Q_V , можно определить из формулы (14.3), откуда, учитывая, что работа изменения объема в такой реакции равна нулю, получаем

$$Q_V = U_1 - U_2, \quad (14.4)$$

т.е. тепловой эффект изохорной реакции равен убыли внутренней энергии реагирующей системы.

Тепловой эффект изобарной реакции, обозначаемый через Q_p , также можно определить из уравнения (14.3), которое в данном случае примет вид

$$U_1 - U_2 = Q_p + p(V_2 - V_1),$$

где $p(V_2 - V_1)$ – работа изменения объема системы.

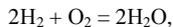
Решая полученное уравнение относительно Q_p , получаем

$$Q_p = U_1 - U_2 + p(V_1 - V_2) = (U_1 + pV_1) - (U_2 + pV_2) = I_1 - I_2, \quad (14.5)$$

т.е. тепловой эффект изобарной реакции равен убыли энтальпии реагирующей системы.

Изложенное показывает, что тепловые эффекты одних и тех же реакций при $V = \text{const}$ и при $p = \text{const}$, вообще говоря, не равны между собой.

Изменение объема в изобарных реакциях вызывается исчезновением или образованием некоторого числа киломолей газообразных компонентов реакции. Например, при горении водорода, которое описывается уравнением



в начале реакции имелось три киломоля, а в конце осталось лишь два.

Положим, что суммарное число киломолей газообразных веществ, вступающих в изобарно – изотермическую реакцию, равно n_1 , а число киломолей газообразных продуктов реакции равно n_2 . Тогда, считая исходные и конечные газообразные вещества идеальными газами, мы можем написать для начального и конечного состояний системы следующее уравнение

$$p_1 V_1 = n_1 \bar{R} T$$

и

$$p_2 V_2 = n_2 \bar{R} T,$$

где \bar{R} – универсальная газовая постоянная.

Из этих уравнений имеем

$$p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1) \bar{R} T = \Delta n R T.$$

Отсюда вытекает зависимость между эффектами изохорной и изобарной реакций. Действительно, для идеального газа внутренняя тепловая энергия зависит лишь от температуры, химическая же внутренняя энергия вообще не зависит от параметров состояния и определяется лишь природой компонентов реакции. Следовательно, если осуществить одну и ту же реакцию при одной и той же температуре один раз при постоянном объеме, а другой раз при постоянном давлении, то в обоих случаях изменение внутренней энергии (представляющее собой сумму внутренней тепловой и внутренней химической энергии) будет одинаковым. Поскольку $Q_V = U_1 - U_2$, $Q_p = U_1 - U_2 + p(V_1 - V_2)$, а $p(V_2 - V_1) = \Delta n R T$, то

$$Q_V = Q_p + \Delta n \bar{R} T. \quad (14.6)$$

Таким образом, если реакция сопровождается увеличением числа киломолей, то тепловой эффект ее при постоянном давлении будет меньше; чем если эта же реакция будет протекать (в тех же температурных условиях) при постоянном объеме, т. е. $Q_p < Q_V$. Наоборот, если реакция идет с уменьшением числа киломолей, то $Q_p > Q_V$. Наконец, если число киломолей в результате реакции не изменяется, то, очевидно, $Q_p = Q_V$. Полученное соотношение остается верным и в том случае, если в реакции участвуют твердые или жидкие вещества. Так как плотность последних значительно больше плотности газообразных веществ, их объемов можно пренебречь и

под Δn следует понимать лишь изменение числа киломолей газообразных компонентов реакции.

14.3 Закон Гесса и его следствия

Как внутренняя энергия, так и энтальпия являются функциями состояния. Таким образом, и в процессе с постоянным объемом, и в процессе с постоянным давлением тепловой эффект реакции измеряется изменением функций состояния, которое не зависит от хода процесса, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы. Отсюда непосредственно следует, что и тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути, по которому протекает реакция.

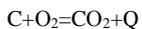
Это положение было открыто и экспериментально доказано в 1840 г. русским ученым *Г. И. Гессом*, почему оно и носит название закона Гесса.

Непосредственно из закона Гесса вытекают следующие следствия:

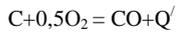
1. Тепловой эффект образования численно равен, но противоположен по знаку тепловому эффекту разложения.
2. Если из двух начальных состояний достигается одно и то же конечное состояние, то разница тепловых эффектов обеих реакций равна тепловому эффекту перехода из одного начального состояния в другое.
3. Если из одного и того же начального состояния достигаются два различных конечных состояния, то разница тепловых эффектов обеих реакций равна тепловому эффекту перехода из одного конечного состояния в другое.

Закон Гесса имеет исключительное значение в различного рода термодимических вычислениях, т. е. в определении тепловых эффектов сложных или неосуществимых реакций с помощью данных, полученных для других реакций, более доступных для непосредственных калориметрических измерений.

Например, реакция полного горения углерода



может быть представлена, как показано на рисунке 14.1, в виде последовательности двух реакции: реакции неполного горения углерода



и реакции догорания окиси углерода

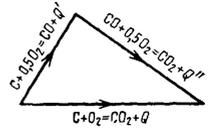
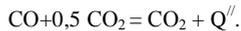


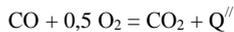
Рисунок 14.1

Тепловые эффекты первой и третьей реакций легко могут быть найдены экспериментально, вторая же реакция в чистом виде неосуществима. Однако ее тепловой эффект может быть найден на основании 2-го следствия из закона Гесса, согласно которому

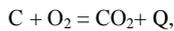
$$Q' = Q - Q''$$

Закон Гесса позволяет находить неизвестные тепловые эффекты реакций путем алгебраического сложения или вычитания химических уравнений. Так, в разнообразном примере можно поступить следующим образом.

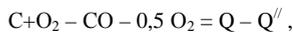
Вычитая почленно уравнение третьей реакции



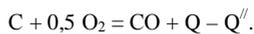
из уравнения первой реакции



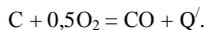
получаем



а после приведения подобных членов и перенесения CO вправо –



Сравнивая полученное уравнение с уравнением второй реакции



находим окончательно

$$Q' = Q - Q''.$$

14.4 Закон Кирхгофа

Тепловые эффекты Q_V и Q_P являются функциями соответственно внутренней энергии и энтальпии, поэтому они, очевидно, зависят от температуры и давления, а для идеальных газов – только от температуры.

Чтобы установить зависимость от температуры теплового эффекта изохорной реакции, продифференцируем по температуре уравнение

$$Q_V = U_1 - U_2,$$

считая $J = \text{const}$. Тогда

$$\left(\frac{\partial Q_V}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_V = C_{V1} - C_{V2}, \quad (14.7)$$

где C_{V1} , C_{V2} – суммарные истинные теплоемкости соответственно исходных и конечных компонентов реакции.

Аналогичным образом для теплового эффекта изобарной реакции

$$Q_P = I_1 - I_2$$

получаем

$$\left(\frac{\partial Q_P}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial I_1}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial I_2}{\partial T}\right)_P = C_{P1} - C_{P2}. \quad (14.8)$$

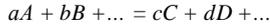
Полученные соотношения можно обобщить формулой

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = C_1 - C_2, \quad (14.9)$$

которая означает, что производная теплового эффекта по температуре равна разности суммарных истинных теплоемкостей исходных, и конечных компонентов реакции.

Это положение, устанавливающее зависимость теплового эффекта реакции от температуры, называется *законом Кирхгофа*.

Конкретные значения теплоемкостей C_1 и C_2 зависят от формы уравнения химической реакции. В общем виде для реакции



имеем

$$C_1 = a\bar{c}_A + b\bar{c}_B + \dots = \sum n_1 \bar{c}_1 ;$$

$$C_2 = c\bar{c}_C + d\bar{c}_D + \dots = \sum n_2 \bar{c}_2 ,$$

где под n_1 имеется ввиду количество киломолей каждого из исходных веществ, а под \bar{c}_1 – его молярная истинная теплоемкость. Равным образом под n_2 и \bar{c}_2 имеются ввиду количество киломолей и молярная теплоемкость каждого из продуктов реакции.

Для получения искомой зависимости в явном виде проинтегрируем дифференциальное уравнение

$$dQ = C_1 dT - C_2 dT ,$$

тогда получим

$$Q_2 - Q_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_1 dT - \int_{T_1}^{T_2} C_2 dT = \int_{t_1}^{t_2} C_1 dt - \int_{t_1}^{t_2} C_2 dt$$

или, учитывая, что $C_1 = \sum n_1 \bar{c}_1$ и $C_2 = \sum n_2 \bar{c}_2$,

$$Q_2 - Q_1 = \sum n_1 \int_{t_1}^{t_2} \bar{c}_1 dt - \sum n_2 \int_{t_1}^{t_2} \bar{c}_2 dt ,$$

(3.18) поскольку интеграл суммы равен сумме интегралов. В соответствии с формулой

$$\int_{t_1}^{t_2} c dt = c_m t_2 - c_m t_1 ,$$

поэтому

$$\begin{aligned}
 Q_2 - Q_1 &= \sum n_1 \begin{pmatrix} t_2 & t_1 \\ \bar{c}_{m1} & -\bar{c}_{m1} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} t_2 - \sum n_2 \begin{pmatrix} t_2 & t_1 \\ \bar{c}_{m2} & -\bar{c}_{m2} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} t_1 = \\
 &= \sum n_1 \begin{pmatrix} t_2 \\ \bar{c}_{m1} \\ 0 \end{pmatrix} t_2 - \sum n_2 \begin{pmatrix} t_2 \\ \bar{c}_{m2} \\ 0 \end{pmatrix} t_2 - \left(\sum n_1 \begin{pmatrix} t_1 \\ \bar{c}_{m1} \\ 0 \end{pmatrix} t_1 - \sum n_2 \begin{pmatrix} t_1 \\ \bar{c}_{m2} \\ 0 \end{pmatrix} t_1 \right)
 \end{aligned}$$

или в более общем виде

$$Q_2 - Q_1 = \sum n \begin{pmatrix} t_2 \\ \bar{c}_m \\ 0 \end{pmatrix} t_2 - \sum n \begin{pmatrix} t_1 \\ \bar{c}_m \\ 0 \end{pmatrix} t_1, \quad (14.10)$$

где под n имеется в виду число киломолей каждого из компонентов реакции, положительное для исходных веществ и отрицательное для конечных продуктов реакции. Равным образом, под \bar{c}_m имеется в виду средняя молярная теплоемкость каждого из компонентов реакции.

Естественно, что из таблиц следует брать значения теплоемкостей \bar{c}_{Jm}^t или \bar{c}_{pm}^t в зависимости от того, идет ли речь о тепловых эффектах изохорных или изобарных реакций.

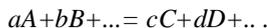
Экспериментальные данные по тепловым эффектам химических реакций обычно приводятся к стандартным условиям – давлению 760 мм.рт.ст. и температуре 25 °С. Зная стандартный тепловой эффект реакции Q_0 , значение его при любой другой температуре t может быть найдено по формуле

$$Q_t = Q_0 + \sum n \begin{pmatrix} t \\ c_m \\ 0 \end{pmatrix} t - \sum n \begin{pmatrix} 25^0 \\ \bar{c}_m \\ 0 \end{pmatrix} \cdot 25. \quad (14.11)$$

Возможность определения теплового эффекта реакции при любой температуре по известному стандартному тепловому эффекту этой же реакции и определяет практическую значимость закона Кирхгофа.

14.5 Скорость химической реакции и закон действующих масс

Интенсивность протекания химической реакции принято характеризовать величиной изменения концентрации какого-либо из ее компонентов в единицу времени. Величина этого изменения концентрации называется скоростью химической реакции. Скорость реакции в общем случае не остается постоянной во времени, в связи с чем приходится ввести понятие о средней скорости химической реакции. Средней скоростью реакция



за промежуток времени Δt называется отношение изменения концентрации одного из компонентов, например компонента А, к этому промежутку времени

$$w_A^{cp} = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t} \quad (14.12)$$

Если речь идет о скорости реакции в данный то это отношение превращается в производную концентрации по времени

$$w_A = -\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta C_A}{\Delta t} \right) = -\frac{dC_A}{dt} \quad (14.13)$$

В обоих случаях выражение для скорости реакции отрицательно, потому что в ходе реакции концентрация исходного вещества А уменьшается, т. е. ее приращение отрицательно, а промежуток времени, к которому оно отнесено, положителен. В то же время скорость реакции представляет собой по смыслу величину положительную.

Если скорость реакции отнести к одному из конечных веществ (например, к компоненту D), то минус будет отсутствовать, ибо концентрация этого компонента в ходе реакции увеличивается

$$w_D = \frac{dC_D}{dt}$$

Нетрудно заметить, что скорости одной и той же реакции, взятые применительно к различным компонентам, в общем случае не одинаковы, но пропорциональны друг другу, ибо компоненты реакции расходятся и образуются в эквивалентных количествах. Например, в приведенной выше реакции при расходовании a киломолей вещества А образуется d киломолей вещества D, следовательно,

$$w_A = \frac{a}{d} w_D$$

и т.д.

В основе учения о скоростях химических реакций лежит закон действующих масс, гласящий, что скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Этот закон легко обосновать исходя из тех соображений, что для совершения каждой элементарной реакции молекулы должны столкнуться и частота таких столкновений определяет скорость реакции. Очевидно, что эта частота пропорциональна числу молекул каждого из реагентов, т.е. пропорциональна произведению их концентраций.

Для реакции $A + B = C + D$ закон действующих масс дает

$$w = -\frac{dC}{dt} = kC_A C_B,$$

где k – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости.

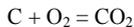
Для более сложной реакции, когда реагенты вступают во взаимодействие в различных мольных количествах,



в выражение для скорости реакции концентрация реагента A должна войти, очевидно, a раз, концентрация реагента вещества B – b раз и т.д., т.е.

$$w = -\frac{dC}{dt} = kC_A^a C_B^b \dots$$

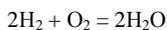
Вышеуказанные зависимости справедливы лишь в тех случаях, когда все реагенты находятся в газовой фазе. Если же в реакции участвуют твердые или жидкие вещества, то изменение их не сказывается на скорости реакции и поэтому в формулу для нее эти концентрации не входят. Так, например, для реакции горения углерода



скорость реакции определяется из формулы, в которую концентрация углерода не входит

$$w = kC_{O_2}.$$

В то же время для реакции горения водорода



в выражение скорости реакции входят концентрации обоих исходных веществ

$$w = kC_{\text{H}_2}^2 C_{\text{O}_2}.$$

14.6 Обратимость реакций и химическое равновесие

Всякая химическая реакция связана с образованием конечных продуктов из исходных веществ, т. е. внешне имеет одностороннюю направленность. Однако в действительности одновременно с прямой реакцией всегда идет и обратная реакция, в ходе которой из конечных продуктов образуются исходные вещества. Видимость односторонней направленности создается тем, что скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции, вследствие чего по мере протекания процесса количество исходных веществ уменьшается, а конечных продуктов увеличивается. Это изменение соотношения между компонентами реакции определяется результирующей скоростью реакции, представляющей собой разность скоростей прямой и обратной реакций.

Если скорость обратной реакции при данных условиях несоизмеримо мала по сравнению со скоростью прямой реакции, то процесс идет практически до конца, т. е. до практически полного исчезновения исходных веществ. Такие реакции носят название химически необратимых и записываются в общем виде следующим образом



Если же скорость обратной реакции при данных условиях соизмерима со скоростью прямой реакции, то полное превращение исходных веществ в конечные продукты невозможно. Такие реакции называются *химически обратимыми* и записываются в общем виде следующим образом



Следует иметь в виду, что в принципе, как это следует из сказанного, все реакции химически обратимы.

В ходе обратимой реакции, описываемой последним уравнением, концентрация исходных веществ уменьшается, а вместе с ней уменьшается и скорость прямой реакции

$$w_1 = k_1 C_A^a C_B^b \dots$$

Одновременно возрастает концентрация конечных продуктов и увеличивается скорость обратной реакции

$$w_2 = k_2 C_C^c C_D^d \dots$$

Это влечет за собой уменьшение результирующей скорости

$$w = w_1 - w_2 = k_1 C_A^a C_B^b \dots - k_2 C_C^c C_D^d \dots,$$

которая, в конце концов становится равной нулю. При этом видимое течение реакции прекращается, так как количество исходных веществ, расходуемых на образование конечных продуктов, становится равным количеству их, образующихся из конечных продуктов. Наступает состояние так называемого химического равновесия, которое является равновесием динамическим: при нем прекращается лишь видимое изменение состояния системы, но продолжают протекать с одинаковыми скоростями противоположно направленные реакции. Поэтому условие химического равновесия может быть записано в виде равенства скоростей прямой и обратной реакции

$$w_1 = w_2$$

или

$$k_1 C_A^a C_B^b \dots = k_2 C_C^c C_D^d \dots,$$

где буквами *c* обозначены равновесные концентрации компонентов реакции.

Отсюда имеем

$$\frac{C_A^a C_B^b \dots}{C_C^c C_D^d \dots} = \frac{k_2}{k_1} = K_C. \quad (14.14)$$

Поскольку константы скорости k_1 и k_2 не зависят от изменяющихся в ходе реакций концентраций, от них не зависит и величина K_C . Как будет показано ниже, численное значение этой величины для каждой реакции однозначно определяется давлением и температурой равновесной смеси исходных веществ с продуктами этой реакции. Характеризуя собой состав этой равновесной смеси, величина K_C является весьма важной характеристикой реакции и называется *константой равновесия*.

Если в химически равновесной системе, занимающей объем V , число киломолей какого-либо из газообразных реагентов равно n , то согласно определению равновесная концентрация этого реагента выражается следующим образом

$$c_i = \frac{n}{V}, \text{ откуда } V = \frac{n_i}{c_i}.$$

Подставляя это выражение в уравнение состояния рассматриваемого реагента

$$p_i V = n_i \bar{R} T,$$

в котором \bar{R} – универсальная газовая постоянная, получаем, что концентрация всякого газообразного реагента равновесной химической системы пропорциональна его парциальному давлению в этой равновесной системе

$$p_i \frac{n_i}{c_i} = n_i \bar{R} T \text{ или } c_i = \frac{p_i}{\bar{R} T}. \quad (14.15)$$

Из этого следует, что константа равновесия может быть выражена не только через равновесные концентрации, но и через равновесные парциальные давления компонентов. Подставляя в формулу (14.14) вместо концентраций парциальные давления, получаем

$$K_c = \frac{p_A^a \cdot p_B^b \cdots}{(RT)^a \cdot (RT)^b \cdots} = \frac{p_A^a p_B^b \cdots}{p_C^c p_D^d \cdots} (RT)^{c+d+\dots-a-b-\dots} =$$

$$\cdot \frac{p_C^c \cdot p_D^d \cdots}{(RT)^c \cdot (RT)^d \cdots}$$

$$= \frac{p_A^a p_B^b \cdots}{p_C^c p_D^d \cdots} (RT)^{\Delta n}$$

Здесь $\Delta n = c+d+\dots-a-b-\dots$ представляет собой увеличение числа киломолей газообразных компонентов в результате реакции. Выражение

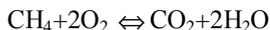
$$\frac{p_A^a p_B^b \cdots}{p_C^c p_D^d \cdots}$$

в такой же мере характеризует реакцию и равновесный состав системы, как и K_c . Поэтому оно тоже называется константой равновесия, но в отличие от K_c обозначается буквой K_p . Из полученных соотношений видно, что связь между K_c и K_p выражается уравнением

$$K_c = K_p (\overline{RT})^{\Delta n}. \quad (14.16)$$

Если известно численное значение константы равновесия K_c или K_p и исходные концентрации реагентов, то в каждом конкретном случае можно не только установить степень полноты протекания реакции, но и вычислить равновесный состав компонентов реакции. Естественно, что исходные соотношения при этом имеют индивидуальную форму, зависящую от характера рассматриваемой реакции.

Следует заметить, что в любой химической системе взаимодействие между компонентами не ограничивается какой-либо одной реакцией. В ней одновременно протекает множество других реакций, наличие которых неизбежно вследствие тесного контакта между компонентами. Например, если в начальном состоянии система состоит из метана CH_4 и кислорода O_2 , то наряду с основной реакцией окисления метана



в ней возможны и действительно протекают реакции

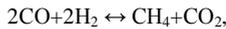




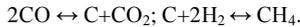
и многие другие реакции разложения, восстановления и соединения между входящими в состав системы компонентами.

Естественно, что при равновесном состоянии системы в целом имеет место и равновесие каждой из этих реакций в отдельности. Это означает, что константы равновесия всех этих реакций при данной температуре имеют такие численные значения, которые дают один и тот же равновесный состав смеси. Поэтому и можно, зная константу равновесия лишь одной из всех возможных для данной системы реакций, определить равновесный состав этой системы. С другой стороны, это означает, что все константы равновесия упомянутых реакций взаимосвязаны и поэтому по известным значениям констант равновесия для одних реакций можно определить неизвестные значения констант равновесия других, не поддающихся прямому исследованию, реакций.

Например, предположим, требуется определить константу равновесия K_p реакции



если известны константы равновесия реакций



Формулы для этих известных констант равновесия имеют вид

$$K_p' = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}; K_p'' = \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4}}.$$

Перемножая левые и правые части этих равенств, получаем

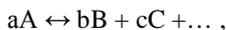
$$K_p' K_p'' = \frac{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{CH}_4}} = K_p.$$

14.7 Степень диссоциации и ее связь с константой равновесия

Диссоциацией называется реакция разложения химически сложного вещества на более простые, которая может возникнуть, если изменятся условия, в которых находится исходное вещество (т. е. его давление или температура). Начавшись, диссоциация продолжается до тех пор, пока между исходным веществом и ее продуктами не установится химическое равновесие, соответствующее новым условиям. После этого видимое течение реакции прекращается.

Глубина реакции может быть различной в зависимости от давления и температуры равновесной смеси исходного вещества с продуктами диссоциации. Ее принято характеризовать *степенью диссоциации*, обозначаемой буквой α , которая представляет собой ту долю исходного вещества, которая разложилась к моменту достижения равновесия.

Очевидно, что для процесса диссоциации, характеризуемого уравнением



константа равновесия $K_p = p_A^a / p_B^b \cdot p_C^c \dots$ и степень диссоциации α связаны между собой зависимостью $K_p = f(\alpha)$, причем эта зависимость обратна в том смысле, что с увеличением степени диссоциации константа равновесия уменьшается, и наоборот.

Величина константы равновесия всякой реакции зависит от давления (а также и от температуры, но эта последняя зависимость рассматривается не здесь, а в § 14.14). При этом связь между константой равновесия и давлением выражается простой формулой

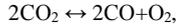
$$\left(\frac{\partial K_p}{\partial p} \right)_T = \frac{\Delta n}{p}, \quad (14.17)$$

где Δn – изменение числа киломолей в ходе реакции.

Применяя эту формулу к реакциям диссоциации, можно видеть, что в зависимости от изменения числа киломолей последние делятся на три группы: реакции, идущие с увеличением числа киломолей ($\Delta n > 0$), у которых с ростом давления константа равновесия увеличивается, следовательно, степень диссоциации уменьшается; реакции, идущие с уменьшением числа киломолей ($\Delta n < 0$), у которых с ростом давления константа равновесия уменьшается, следовательно, степень диссоциации увеличивается,

наконец, реакции, идущие без изменения числа киломолей, у которых ни константа равновесия, ни степень диссоциации от давления не зависят.

Зависимость $K_p = f(\alpha)$ для каждой конкретной реакции имеет свою форму, вытекающую непосредственно из уравнения реакции. В качестве примера рассмотрим диссоциацию двуокиси углерода по уравнению



относящуюся к реакциям первой группы ($\Delta n > 0$).

Обозначая степень диссоциации CO_2 через α , получаем, что к моменту равновесия из двух киломолей CO_2 останется $2(1 - \alpha)$ киломолей, причем образуется 2α киломолей CO и α киломолей O_2 . Таким образом, при равновесии смесь будет содержать $n_{\text{см}} = 2(1 - \alpha) + 2\alpha + \alpha = 2 + \alpha$ киломолей вместо двух киломолей в начале реакции.

Соответственно парциальные давления компонентов смеси составят при общем давлении смеси $p_{\text{см}}$.

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{см}}} p_{\text{см}} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} p_{\text{см}}; p_{\text{CO}} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} p_{\text{см}}; p_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} p_{\text{см}}.$$

Тогда выражение для K_p принимает вид

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} = \frac{2(1-\alpha)^2 p_{\text{см}}^2 (2+\alpha)^2 (2+\alpha)}{(2+\alpha)^2 \cdot 4\alpha^2 p_{\text{см}}^2 \alpha^2 p_{\text{см}}} = \frac{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)}{\alpha^3 p_{\text{см}}}.$$

Полученное выражение и является искомой зависимостью $K_p = f(\alpha)$. Аналогичным методом можно составить уравнение связи между константой равновесия и степенью диссоциации для реакций второй или третьей группы.

Иногда в уравнении диссоциации исходное вещество помещается не слева, а справа, т. е. диссоциация выражается уравнением $b\text{B} + c\text{C} + \dots \leftrightarrow a\text{A}$. В таких случаях константа равновесия выражается обратной формулой

$$K_p = p_{\text{B}}^b p_{\text{C}}^c \dots / p_{\text{A}}^a,$$

а поэтому зависимость между ней и степенью диссоциации становится прямой в том смысле, что с увеличением степени диссоциации константа равновесия также увеличивается.

14.8 Термодинамические условия равновесия химических реакций

Ранее было показано, что общим условием равновесия термодинамической системы является максимальное значение ее энтропии, математическим выражением которого являются соотношения

$$ds = 0 \text{ и } d^2s < 0.$$

В некоторых случаях, в частности для химических реакций, это условие может быть выражено и через другие функции состояния системы.

Так, объединенное аналитическое выражение первого и второго законов термодинамики для системы, в которой не совершается полезная работа,

$$TdS \geq dU + pdV$$

или

$$dU - TdS + pdV \leq 0$$

для изохорно-изотермических реакций, протекающих без совершения полезной работы, при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ принимает вид:

$$dU - TdS \leq 0$$

или в конечной форме

$$U_2 - U_1 - T(S_2 - S_1) \leq 0. \quad (14.18)$$

Этому выражению можно придать другой вид

$$U_2 - TS_2 - (U_1 - TS_1) \leq 0.$$

Величина $U - TS$, являющаяся функцией состояния, поскольку все входящие в нее величины зависят только от состояния системы, называется *свободной энергией* и обозначается буквой F . Смысл этого названия будет виден из дальнейшего.

Таким образом,

$$U_2 - TS_2 = F_2 \text{ и } U_1 - TS_1 = F_1,$$

следовательно, для изохорно – изотермических систем получаем

$$F_2 - F_1 \leq 0, \quad (14.19)$$

где знак равенства относится к обратимым, а знак неравенства – к необратимым изменениям системы.

Полученное соотношение показывает, что при обратимых изменениях изохорно-изотермических систем их свободная энергия остается без изменения, а при необратимых – уменьшается.

Это означает, что равновесие таких систем, создающееся в результате термодинамически необратимых изменений в них, наступает при достижении их свободной энергией минимума, когда

$$dF = 0 \text{ и } d^2F > 0. \quad (14.20)$$

Полученные соотношения и выражают аналитическое равновесие изохорно– изотермических систем.

Аналогично этому общее уравнение

$$dU - TdS + pdV \leq 0$$

для изобарно – изотермических реакций, протекающих при $p = \text{const}$ и

$T = \text{const}$, в конечной форме примет вид

$$U_2 - U_1 - T(S_2 - S_1) + p(V_2 - V_1) \leq 0, \quad (14.21)$$

или

$$(U_2 + pV_2 - TS_2) - (U_1 + pV_1 - TS_1) \leq 0,$$

или, наконец,

$$(I_2 - TS_2) - (I_1 - TS_1) \leq 0, \quad (14.22)$$

где I – энтальпия системы.

Функция состояния $I - TS$ называется *изобарным потенциалом* и обозначается через Z . Таким образом,

$$I_2 - TS_2 = Z_2 \text{ и } I_1 - TS_1 = Z_1,$$

следовательно, для изобарно – изотермических систем получаем

$$Z_2 - Z_1 \leq 0, \quad (14.23)$$

т. е. при обратимых изменениях изобарно-изотермических систем их изобарный потенциал остается без изменения, а при необратимых изменениях – уменьшается.

Это означает, что равновесие изобарно-изотермических систем, создающееся в результате необратимых изменений в ней, наступает при минимальном значении изобарного потенциала и аналитически условие этого равновесия выражается соотношениями

$$dZ = 0 \text{ и } d^2Z > 0. \quad (14.24)$$

14.9 Свободная энергия и изобарный потенциал как характеристические функции

Характеристическими называются такие функции состояния, по аналитическому выражению которых через два независимых параметра системы можно получить в явной форме выражения для всех остальных параметров состояния. К числу таких функций относятся внутренняя энергия U и энтальпия I . Легко показать, что характеристическими функциями являются также свободная энергия F и изобарный потенциал Z .

В самом деле, дифференцируя выражение

$$F = U - TS,$$

получаем

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

Учитывая, что в обратимых процессах

$$TdS = dU + pdV \text{ или } dU - TdS = -pdV,$$

получаем

$$dF = -SdT - pdV.$$

Будем считать, что независимыми переменными, зависимость от которых свободной энергии известна, является V и T , т.е. что задано уравнение $F = f(V, T)$. Продифференцируем это уравнение по T при $V = \text{const}$. При этом полная производная

$$\frac{dF}{dT} = -S - p \frac{dV}{dT}$$

превращается в частную производную и принимает вид

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \text{ откуда } S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (14.25)$$

Далее, дифференцируя это же уравнение по V при $T = \text{const}$, из полной производной

$$\frac{dF}{dV} = -S \frac{dT}{dV} - p$$

получаем частную производную

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \text{ откуда } p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (14.26)$$

Соответственно получаем и остальные параметры

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V; \quad (14.27)$$

$$I = U + pV = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_V. \quad (14.28)$$

Аналогичным путем можно определить все зависимые параметры системы, если задано уравнение $Z = f(p, T)$.

Так, дифференцируя уравнение

$$Z = I - TS = U - TS + pV,$$

получаем

$$dZ = dU - TdS + pdV + Vdp,$$

а с учетом того, что $dU - TdS = -pdV$, имеем

$$dZ = -SdT + Vdp.$$

Продифференцируем уравнение $Z = f(p, T)$ по p при $T = \text{const}$, тогда полная производная функции Z

$$\frac{dZ}{dp} = -S \frac{dT}{dp} + V$$

превращается в частную производную и принимает вид

$$V = \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T. \quad (14.29)$$

Дифференцируя теперь это уравнение уже по T при $p = \text{const}$, находим, что выражение

$$\frac{dZ}{dT} = -S + V \frac{dp}{dT}$$

принимает вид

$$S = - \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p. \quad (14.30)$$

Соответственно этому получаем

$$U = I - pV = Z + TS - pV = Z - T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T; \quad (14.31)$$

$$I = Z + TS = Z - T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p; \quad (14.32)$$

$$F = Z - pV = Z - p \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T. \quad (14.33)$$

14.10 Максимальная работа химических реакций

Как уже упоминалось, в ходе химической реакции может совершаться работа, не связанная с изменением объема (например, работа тока в цепи гальванического элемента). Эту составляющую суммарной работы химической системы называют полезной работой.

Всекие необратимые изменения в системе связаны с потерей полезной работы, поэтому величина последней будет максимальной в том случае, если реакция протекает термодинамически обратимо. В связи с этим полезную работу термодинамически обратимых реакций называют максимальной работой.

В отличие от работы изменения объема, которая обозначается буквой L , максимальную работу химической реакции обозначим буквой A . Тогда общее уравнение первого и второго законов термодинамики для термодинамически обратимых реакций примет вид

$$TdS = dU + dL + dA.$$

Для изохорно-изотермических реакций $dL = 0$, поэтому

$$TdS = dU + dA_V,$$

откуда

$$dA_V = TdS - dU.$$

Интегрируя это уравнение с учетом того, что $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$, получаем

$$A_V = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$$

или

$$A_V = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2),$$

т.е.

$$A_V = F_1 - F_2. \quad (14.34)$$

Таким образом, максимальная работа термодинамически обратимой изобарно-изотермической реакции равна убыли изобарного потенциала системы. В связи с этим последний иногда называют свободной энтальпией.

Это вывод разъясняет смысл термина «свободная энергия», принятый для обозначения функции состояния F . Он показывает, что из всей внутренней энергии системы

$$U = F + TS$$

может быть превращена в полезную работу только часть ее, равная F . В соответствии с этим вторая часть ее TS , которая в полезную работу превращена быть не может, называется *связанной энергией*.

Для изобарно – изотермических обратимых реакций общее уравнение первого второго законов термодинамики имеет вид

$$TdS = dU + dL + dA_p$$

или

$$dA_p = TdS - dU - pdV,$$

поскольку элементарная работа изменения объема

$$dL = pdV.$$

Интегрируя это уравнение с учетом того, что $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$, получаем

$$A_p = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - p(V_2 - V_1)$$

или

$$A_p = (U_1 + pV_1 - TS_1) - (U_2 + pV_2 - TS_2)$$

и далее

$$A_p = (I_1 - TS_1) - (I_2 - TS_2),$$

т.е.

$$A_p = Z_1 - Z_2. \quad (14.35)$$

Таким образом, максимальная работа термодинамически обратимой изобарно – изотермической реакции равна убыли изобарного потенциала системы. В связи с этим последнее иногда называется *свободной энтальпией*.

По аналогии с механикой, в которой работа перемещения тела в силовом поле равна разности потенциалов в начальной и конечной точках, функции $F = f(V, T)$ и $Z = f(p, T)$, разность значений которых в двух состояниях системы представляет собой полезную работу этой системы при обратимом переходе в соответствующих условиях (т. е. при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ или при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$) из одного состояния в другое, получили название *термодинамических потенциалов*. Нетрудно видеть, что свойствами термодинамических потенциалов обладают, кроме функций F и Z , также и характеристические функции U и I , поскольку в обратимом адиабатном процессе разность $U_1 - U_2$ равна работе изменения объема рабочего тела, а разность $I_1 - I_2$ – технической работе потока этого рабочего тела.

14.11 Уравнение Гиббса – Гельмгольца

Максимальная работа изохорно-изотермической реакции и ее тепловой эффект связаны между собой однозначной зависимостью. Действительно, из уравнений (14.34) и (14.14) имеем

$$A_V = (U_2 - U_1) - T(S_1 - S_2) = Q_V - T(S_1 - S_2).$$

Вместе с тем, из уравнения (14.25) получаем

$$S_1 - S_2 = -\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_V = -\left[\frac{\partial}{\partial T}(F_1 - F_2)\right]_V = -\left(\frac{\partial A_V}{\partial T}\right)_V,$$

следовательно,

$$A_V = Q_V + T\left(\frac{\partial A_V}{\partial T}\right)_V. \quad (14.36)$$

Аналогичным путем можно найти зависимость между максимальной работой и тепловым эффектом изобарно - изотермической реакции. Действительно, из уравнений (14.35) и (14.5) имеем

$$A_p = (I_1 - I_2) - T(S_1 - S_2) = Q_p - T(S_1 - S_2).$$

Вместе с тем из уравнения (14.30) получаем

$$S_1 - S_2 = -\left(\frac{\partial Z_1}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial Z_2}{\partial T}\right)_p = -\left[\frac{\partial}{\partial T}(Z_1 - Z_2)\right]_p = -\left(\frac{\partial A_p}{\partial T}\right)_p,$$

следовательно,

$$A_p = Q_p + T \left(\frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_p. \quad (14.37)$$

Соотношения (14.36) и (14.37) можно объединить в одну формулу

$$A = Q + T \frac{dA}{dT}, \quad (14.38)$$

устанавливающую однозначную связь между максимальной работой и ее тепловым эффектом. Эта формула носит название *уравнения Гиббса – Гельмгольца*.

Как будет видно из дальнейшего, это уравнение является исходным для определения зависимости констант равновесия химической реакции от температуры.

14.12 Максимальная работа как мера химического сродства

Химическим сродством называется стремление исходных веществ реакции к взаимодействию. Можно сказать, что чем больше химическое сродство этих веществ, тем полнее протекает реакция, тем больше выход конечных продуктов по ее завершении.

Ранее было установлено, что изохорно-изотермические реакции сопровождаются уменьшением свободной энергии F и при достижении равновесия, которому соответствует минимальное значение ее F_0 , прекращаются. Равным образом изобарно-изотермические реакции сопровождаются уменьшением изобарного потенциала Z и прекращаются при достижении равновесия, которому соответствует минимальное значение его Z_0 .

Поэтому связь между свободной энергией F изохорно-изотермической системы (или изобарным потенциалом Z изобарно-изотермической системы) и ее составом может быть изображена графически в виде кривой A - C - B (рисунок 14.2). Здесь точка A соответствует свободной энергии (или изобарному потенциалу) системы, состоящей только из исходных веществ, точка B – свободной энергии (или изобарному по-

тенциалу) системы, состоящей только из конечных продуктов, а точка С – минимальному значению ее F_0 (или Z_0), соответствующему равновесной смеси тех и других.

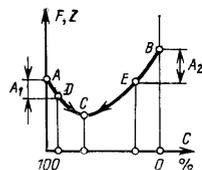


Рисунок 14.2

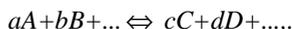
С помощью такой кривой можно по заданному начальному содержанию исходных веществ определить свободную энергию (или изобарный потенциал) системы F или Z , а по разности $F - F_0$ или $Z - Z_0$, в обоих случаях равной максимальной работе реакции A , получить определенное представление о силах химического средства: чем дальше начальная точка будет находиться от точки C , тем больше будут эти силы, а поскольку тем больше будет и максимальная работа реакции, то, очевидно, что последнюю и следует считать мерой химического средства.

Далее будет показано, что если начальная точка лежит левее точки C , то максимальная работа положительна, а если правее – то отрицательна. Таким образом, величина максимальной работы позволяет не только характеризовать силу химического средства, но и определить течение реакции: если она положительна, то реакция идет в прямом направлении, если отрицательна – то в обратном направлении, а если она равна нулю, то реакция не идет, поскольку система находится в состоянии химического равновесия.

14.13 Уравнение изотермы химической реакции

Чем больше химическое средство реагирующих веществ, тем больше максимальная работа реакции и тем больше полнота ее протекания, определяемая величиной константы равновесия. С увеличением полноты протекания реакции величина константы равновесия уменьшается, следовательно, между ней и максимальной работой реакции должна существовать некоторая обратная зависимость.

Для установления этой зависимости рассмотрим изотермическую реакцию, описываемую уравнением



условия протекания которой обеспечивают получение максимальной полезной работы.

Чтобы обеспечить эти условия, реакция должна осуществляться термодинамически обратимо, т. е. в каждый данный момент вся система в целом должна находиться в равновесном состоянии и только может переходить из одного равновесного состояния к другому, бесконечно близкому равновесному состоянию.

Осуществить практически такой процесс невозможно, но мысленно можно себе представить его происходящим в установке, схема которой, изображенная на рисунке 14.3, в несколько ином виде была предложена еще в XIX веке Вант-Гоффом.

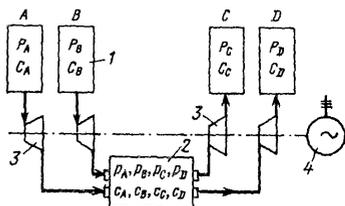


Рисунок 14.3

Установка состоит из емкостей 1, каждая из которых содержит в чистом виде соответствующий компонент реакции при постоянных давлении P и концентрации C , и сосуда 2, в котором находится равновесная смесь этих компонентов. Сосуд 2, называемый ящиком Вант-Гоффа, снабжен полупроницаемыми перегородками, пропускающими свободно лишь один из компонентов и совершенно не пропускающими всех остальных компонентов.

Емкости, содержащие исходные вещества (давления которых P больше равновесных давлений p), и емкости, содержащие конечные продукты (давления которых меньше равновесных давлений), сообщаются с ящиком Вант-Гоффа через турбины 3.

Исходные вещества проходят в эквивалентных количествах через турбины, в которых расширяются изотермически до равновесных давлений, а затем через полупроницаемые перегородки поступают в ящик Вант-Гоффа. Одновременно с этим из ящика Вант-Гоффа в эквивалентных же количествах отводятся через полупроницаемые перегородки продукты реакции. Последние также проходят через турбины, в которых изотермически расширяются до необходимого давления, после чего поступают в соответствующие емкости.

Техническая работа турбин используется в генераторе 4. Очевидно, что работа, передаваемая генератору, и представляет собой максимальную работу рассматриваемой реакции, т. е.

$$A = L_A + L_B + \dots + L_C + L_D + \dots$$

Учитывая, что техническая работа потока, отнесенная к n киломолям, при изотермическом процессе в аппарате выражается формулой

$$L = n\bar{R}T \ln \frac{P_1}{P_2},$$

в рассматриваемом случае получаем

$$A = \bar{R}T \left(a \ln \frac{P_A}{P_A} + b \ln \frac{P_B}{P_b} + \dots - c \ln \frac{P_C}{P_C} - d \ln \frac{P_D}{P_d} - \dots \right),$$

откуда

$$A = \bar{R}T \left(\ln \frac{P_A^a P_B^b \dots}{P_A^a P_B^b \dots} - \ln \frac{P_C^c P_D^d \dots}{P_C^c P_D^d \dots} \right)$$

или

$$A = \bar{R}T \left(\ln \frac{P_A^a P_B^b \dots}{P_A^a P_D^d \dots} - \ln \frac{P_A^a P_B^b \dots}{P_C^c P_D^d \dots} \right)$$

и окончательно

$$A = \bar{R}T \left(\ln \frac{P_A^a P_B^b \dots}{P_C^c P_D^d \dots} - \ln K_p \right). \quad (14.39)$$

Полученное уравнение связывает максимальную работу реакции с константой равновесия и начальными давлениями веществ, участвующих в реакции, и называется *уравнением изотермы* данной реакции.

Воспользовавшись соотношениями (14.15) и (14.16), нетрудно получить уравнение изотермы реакции, выраженное не через парциальные давления и константу равновесия K_p , а через концентрации реагентов и константу равновесия K_c

$$A = \bar{R}T \left(\ln \frac{C_A^a C_B^b \dots}{C_C^c C_D^d \dots} - \ln K_c \right). \quad (14.40)$$

Следует заметить, что уравнения (14.39) и (14.40) в равной степени справедливы как для изохорно-изотермических, так и для изобарно-изотермических реакций. Однако при одинаковых исходных состояниях химической системы давления ее в соответствующих равновесных состояниях будут разными (если реакции идут с изменением количества киломолей). Поэтому и подставляемые в эти уравнения величины констант равновесия K_c или K_p будут разными, а поскольку исходные парциальные давления (или концентрации) в обоих случаях одинаковы, подсчитываемые по этим уравнениям значения A_V и A_p будут тоже разными (также при условии, что $\Delta n \neq 0$). Практически применительно к изохорно-изотермическим реакциям удобнее пользоваться уравнением (14.40), а применительно к изобарно-изотермическим реакциям – уравнением (14.39).

Ранее было показано, что если

$$\frac{P_A^a P_B^b \dots}{P_C^c P_D^d \dots} > K_p \quad \text{или} \quad \frac{C_A^a C_B^b \dots}{C_C^c C_D^d \dots} > K_c,$$

то химическая система находится в неравновесном состоянии и скорость у прямой реакции больше, чем у обратной, т. е. результирующая реакция протекает в сторону образования конечных продуктов из исходных веществ. Отсюда следует, что если максимальная работа, вычисленная по уравнению изотермы реакции, положительна, то при заданных начальных условиях возможна лишь прямая реакция. Наоборот, если максимальная работа получается отрицательно, и, то возможна лишь обратная реакция. Наконец, если максимальная работа равна нулю, то система находится в равновесии и видимого течения реакции нет вообще.

Уравнение изотермы реакции показывает, что максимальная работа одной и той же реакции при одной и той же температуре может быть различной, поскольку она зависит от начальных значений концентраций (или парциальных давлений) компонентов реакции. Поэтому для сравнительной оценки химического средства различных реакций исходные концентрации компонентов принимаются равными единице. Тогда первое слагаемое уравнения изотермы реакции обращается в нуль и химическое средство, измеряемое величиной максимальной работы, может быть вычислено по формулам

$$A_V = -\bar{R}T \ln K_c \quad \text{и} \quad A_p = -\bar{R}T \ln K_p. \quad (14.41)$$

Эти значения химического средства различных реакций при разных температурах приводятся обычно в таблицах.

14.14 Закон Вант – Гоффа

Как показывает опыт, положение химического равновесия обратимых реакций зависит от температуры, следовательно, от нее зависят и константы равновесия K_C и K_p .

Чтобы установить эту зависимость для изохорно-изотермических реакций, продифференцируем по T при $V = \text{const}$ уравнение (14.40).

Считая, что начальные концентрации компонентов реакции заданы и, следовательно, в этом уравнении первый член в скобках является величиной постоянной, получаем

$$\left(\frac{\partial A_V}{\partial T}\right)_V = \bar{R} \left(\ln \frac{C_A^a C_B^b \dots}{C_C^c C_D^d \dots} - \ln K_C \right) - \bar{R} T \left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T} \right)_V.$$

Подставляя полученную производную в уравнение Гиббса – Гельмгольца (14.38), получаем

$$\begin{aligned} A_V &= Q_V + \bar{R} T \left(\ln \frac{C_A^a C_B^b \dots}{C_C^c C_D^d \dots} - \ln K_C \right) - \bar{R} T^2 \left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T} \right)_V = \\ &= Q_V + A_V - \bar{R} T^2 \left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

или

$$\left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T} \right)_V = \frac{Q_V}{\bar{R} T^2}. \quad (14.42)$$

Аналогично этому для изобарно – изотермических реакций из уравнения (14.39) получаем

$$\left(\frac{\partial A_p}{\partial T}\right)_p = \bar{R} \left(\ln \frac{P_A^a P_B^b \dots}{P_C^c P_D^d \dots} - \ln K_p \right) - \bar{R} T \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p.$$

Подставляя полученную частную производную в уравнение (14.38), находим

$$\begin{aligned}
 A_p &= Q_p + \bar{R}T \left(\ln \frac{P_A^a P_B^b \dots}{P_C^c P_D^d \dots} - \ln K_p \right) - \bar{R}T^2 \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \\
 &= Q_p + A_p - \bar{R}T^2 \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p
 \end{aligned}$$

или

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{Q_p}{\bar{R}T^2}. \quad (14.43)$$

Объединяя выведенные формулы, получаем уравнение, устанавливающее в дифференциальной форме зависимость константы равновесия изохорно-изотермических реакций от температуры, при которой они протекают

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{\bar{R}T^2}. \quad (14.44)$$

Эта зависимость носит название закона Вант-Гоффа. Иногда ее в виде, написанном для изохорно-изотермической или изобарно-изотермической реакции, называют соответственно изохорой или изобарой изотермической реакции.

Непосредственно из закона Вант-Гоффа следует, что если $Q > 0$, то и $d \ln K / dT > 0$, т.е. экзотермических реакциях с увеличением температуры константа равновесия увеличивается (так как если производная функция положительна, то с увеличением аргумента возрастает и сама функция). Значит, с увеличением температуры равновесие сдвигается влево и выход продуктов реакции уменьшается. Наоборот, если $Q < 0$, то и $d \ln K / dT < 0$, т.е. в эндотермических реакциях с увеличением температуры константа равновесия уменьшается, т.е. равновесие сдвигается вправо и выход продуктов реакции увеличивается.

Если известно значение константы равновесия K_1 рассматриваемой реакции при какой-либо температуре T_1 , то, интегрируя уравнение, выражающее закон Вант-Гоффа, можно получить значение константы равновесия K_2 этой же реакции при любой другой температуре T_2 .

Действительно, этому уравнению можно придать вид

$$d \ln K = \frac{Q}{RT^2} dT,$$

а после интегрирования

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Q}{RT^2} dT = \frac{Q}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = -\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

или

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}. \quad (14.45)$$

В этой формуле \bar{Q} – среднее значение теплового эффекта реакции в заданном интервале температур. Оно не учитывает действительную зависимость теплового эффекта от температуры, а потому является приближенным, причем точность его с уменьшением интервала температур повышается. Эта же формула позволяет определить средний тепловой эффект реакции в заданном интервале температур, если известны значения констант равновесия при крайних температурах этого интервала. Для этого случая формула принимает вид

$$Q = \bar{R} \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1}. \quad (14.46)$$

В качестве примера определим тепловой эффект реакции

$\text{NO} \leftrightarrow 0,5 \text{N}_2 + 0,5 \text{O}_2$, если известно, что при $T_1 = 1811^\circ\text{K}$ константа равновесия $K_1 = 9,16 \cdot 10^{-3}$, а при $T_2 = 2195^\circ\text{K}$ константа равновесия $K_2 = 24,2 \cdot 10^{-3}$.

Приняв, что практически тепловой эффект от температуры не зависит, получим

$$Q = \bar{R} \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} = 8,314 \frac{2195 \cdot 1811}{2195 - 1811} 2,303 \lg \frac{24,2 \cdot 10^{-3}}{9,16 \cdot 10^{-3}} = 198200 \lg 2,64 = 198200 \cdot 0,422 = 83600 \text{ кДж}.$$

Однако имеются реакции, для которых экспериментальное определение констант равновесия или очень сложно, или совсем неосуществимо. В таких случаях выражение (14.44) приводит к неопределенному интегралу

$$\ln K = -\frac{Q}{RT} + D, (14.47)$$

где D – константа интегрирования. Вычисление ее, которое стало возможным лишь после установления излагаемого ниже теплового закона Нернста, здесь не рассматривается.

14.15 Зависимость скорости реакции от температуры

Элементарный химический акт между молекулами реагентов может произойти лишь при столкновении молекул между собой. Однако этого условия недостаточно. Необходимо еще наличие у этих молекул запаса энергии, достаточного для разрушения внутримолекулярных связей, существовавших до столкновения. Это же относится и к реакциям разложения: молекула может разделиться на несколько других молекул лишь после того как ей будет сообщена энергия, достаточная для разрушения старых связей.

Количество энергии, необходимое для разрушения внутримолекулярных связей, имеющее для каждой реакции вполне определенную величину, называется *энергией активации*. Энергию активации принято обозначать буквой E_a и относить не к одной молекуле, а к киломолю (т. е. к $6,023 \cdot 10^{26}$ совершенно идентичных по скорости движения молекул). Таким образом, величина энергии активации измеряется в кДж/кмоль. Суммарная кинетическая энергия хаотического движения газа распределяется между отдельными молекулами неравномерно: некоторые молекулы имеют большую скорость, а потому и большой запас энергии, другие, наоборот, имеют малую скорость и малый запас энергии. Поэтому активными являются не все молекулы газа при данных условиях, а лишь те, у которых запас энергии больше энергии активации E_a . Очевидно, что с повышением температуры доля активных молекул увеличивается, поэтому скорость реакции возрастает.

Наиболее простой является мономолекулярная реакция разложения



с которой и начнем выяснение зависимости скорости реакции от температуры. Для этого рассмотрим закон распределения энергии между молекулами газа при заданных температуре и давлении.

Положим, что общее число молекул данного газа равно N_0 и энергия каждой молекулы, разная для разных молекул, равна E кДж/кмоль.

Разобьем всю область возможных значений E на отдельные сколь угодно малые интервалы ΔE . Число молекул, энергия которых больше произвольно выбираемой величины E , но меньше $E + \Delta E$, обозначим через ΔN .

Очевидно, что величина ΔN будет пропорциональна ΔE и каким-то образом зависит от выбранного значения E , т. е.

$$\Delta N = \Delta E f(E),$$

причем сумма всех ΔN для всего интервала возможных значений E должна дать общее число молекул газа N_0 .

Графически такое распределение молекул на группы удобно представить следующим образом (рисунок 14.4): отложив на оси абсцисс значение энергии E от нуля до максимума, делим всю область значений ее на равные интервалы ΔE . На каждом интервале как на основании по-

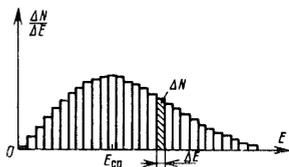


Рисунок 14.4

строим прямоугольник, площадь которого

равна ΔN . Высота такого прямоугольника равна отношению $\Delta N/\Delta E$, которое и следует откладывать на оси абсцисс при построении диаграммы.

Согласно теории вероятностей наибольшее число молекул будет обладать энергией, средней для данной системы (полученной делением суммарной энергии рассматриваемого газа на число составляющих его молекул). Поэтому наибольшую площадь, а следовательно, и наибольшую высоту будет иметь прямоугольник на том участке, который соответствует средней энергии молекул $E_{ср}$. Для других значений E высота прямоугольников будет

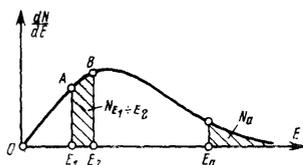


Рисунок 14.5

тем меньше, чем больше E отличается от $E_{\text{ср}}$.

Очевидно, что суммарная площадь диаграммы будет соответствовать полному числу молекул N_0 . Если уменьшить величину выбранного интервала ΔE_0 , то в пределе получается вместо ступенчатой линии плавная кривая (рисунок 14.5). Ординаты этой кривой представляют собой предел, к которому стремится отношение $\Delta N/\Delta E$, когда ΔE стремится к нулю, или, иными словами, производную dN/dE . Таким образом, полученная кривая дает функциональную зависимость

$$\frac{dN}{dE} = f(E).$$

Кинетическая теория газов дает возможность получить указанную зависимость аналитически. В развернутом виде она выражается формулой

$$f(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{2}{\sqrt{p}} N_0 \left(\frac{1}{RT} \right)^{3/2} e^{-E/\bar{R}T} E^{1/2}, \quad (14.48)$$

где e – основание натуральных логарифмов.

Для разных температур величина средней энергии молекул различна, поэтому каждой конкретной температуре соответствует своя кривая распределения энергии газа между молекулами.

Основное свойство кривой распределения состоит в том, что если взять на оси абсцисс две точки, соответствующие двум значениям энергии E_1 и E_2 , то площадь фигуры E_1ABE_2 будет представлять собой число молекул $N_{E_1 \rightarrow E_2}$, энергия которых будет больше E_1 , но меньше E_2 . Как известно, математически площадь, лежащая под кривой, выражается интегралом, поэтому, интегрируя выражение

$$dN = f(E)dE,$$

получаем

$$N_{E_1 \rightarrow E_2} = \int_{E_1}^{E_2} f(E)dE. \quad (14.49)$$

Отсюда следует, что число молекул, энергия которых равна или больше энергии активации E_a (и, следовательно, способных к реакции) составляет

$$N_a = \int_{E_a}^{\infty} f(E) dE.$$

Подставив сюда приведенную выше формулу для $f(E)$ и произведя интегрирование, можно получить быстро сходящийся ряд, первый член которого равен $N_0 e^{-E/\bar{RT}}$, а погрешность при отбрасывании всех остальных членов не превышает 3%. Поэтому можно считать, что

$$N_a = N_0 e^{-E/\bar{RT}}. \quad (14.50)$$

Скорость реакции пропорциональна числу молекул, одновременно участвующих в реакции. Поэтому, обозначая через ω_0 воображаемую скорость, которую имела бы реакция, если бы все сталкивающиеся молекулы газа немедленно реагировали, а через ω – действительную скорость реакции, получаем

$$\frac{\omega}{\omega_0} = \frac{N_a}{N_0} = e^{-E_a/\bar{RT}}$$

или

$$\omega = \omega_0 e^{-E_a/\bar{RT}}. \quad (14.51)$$

Полученная зависимость справедлива и для бимолекулярных реакции вида $A+B+ \dots \leftrightarrow C+D + \dots$. Действительно, пусть энергия активации такой реакции распределяется между реагирующими молекулами так, что энергия активации одной из них равна E_{a1} , а другой E_{a2} . Тогда доля молекул, обладающих энергией, не меньшей E_{a1} , равна $e^{-E_{a1}/\bar{RT}}$, а доля молекул, обладающих энергией, не меньшей E_{a2} , равна $e^{-E_{a2}/\bar{RT}}$. На основании теории вероятностей можно утверждать, что доля столкновений активных разноименных молекул по отношению к общему числу столкновений разноименных молекул будет равна произведению этих величин, т. е.

$$e^{-\frac{E_{a1}}{\bar{RT}}} e^{-\frac{E_{a2}}{\bar{RT}}} = e^{-\frac{E_{a1}+E_{a2}}{\bar{RT}}} = e^{-\frac{E_a}{\bar{RT}}}.$$

Следовательно, если обозначить скорость реакции по столкновениям (т. е. ту скорость, которую имела бы реакция, если бы каждое столкновение разноименных молекул вело к взаимодействию) через ω_0 , то действительная скорость бимолекулярной реакции будет равна

$$w = w_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Путем аналогичного рассуждения легко можно установить справедливость приведенной формулы и для реакций более высокого порядка (в действительности такие реакции встречаются весьма редко из-за малой вероятности одновременного столкновения трех и более молекул).

Приведенная выше зависимость (14.51) носит название *закона Аррениуса*. Графически она изображается возрастающей кривой, выходящей из начала координат и асимптотически приближающейся к горизонтальной прямой $\omega = \omega_0$ (рисунок 14.6).

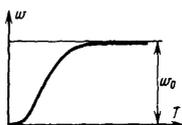


Рисунок 14.6

При обычных значениях энергии активации (составляющих величину в несколько тысяч или десятков тысяч кДж/(кмоль) температура, при которой рост скорости реакции начинает замедляться, составляет около 10 000 °К. Поэтому в обычных условиях для химических реакций характерен лишь первый, круто возрастающий участок аррениусовской кривой.

14.16 Тепловой закон Нернста

Экспериментальное исследование конденсированных (твердых) систем при температурах, близких к абсолютному нулю, позволило Нернсту установить положение, получившее название *теплого закона Нернста* и гласящее, что в этой области их свойства перестают зависеть от температуры. В частности, от нее перестает зависеть максимальная работа A , а также тепловой эффект Q , иными словами,

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = 0. \quad (14.52)$$

Кроме того, из уравнения Гиббса – Гельмгольца

$$A = Q + T \frac{dA}{dT}$$

получается, что при $T = 0$ К

$$A_0 = Q_0 \cdot (14.53)$$

Графически это положение выражается в том, что кривые $Q = f(T)$ и $A = f(T)$ при абсолютном нуле температур выходят из одной точки и имеют общую касательную (рисунок 14.7).

Таким образом, зная величину теплового эффекта реакции Q при различных температурах, можно теоретически вычислить величину максимальной работы ее A , а следовательно, и константу равновесия K , поскольку последние две величины связаны зависимостью

$$A = -\bar{R}T \ln K .$$

Из теплового закона Нернста вытекает, что вблизи абсолютного нуля перестает зависеть от температуры и сво-

бодная энергия F , а это значит, что энтропия системы

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

при приближении к абсолютному нулю сама становится равной нулю, причем изменяется все более и более медленно. Действительно, выражение

$$\Delta S = S_2 - S_1 = - \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V$$

при $T = 0$ К принимает вид

$$\Delta S = 0.$$

Это означает, что при приближении к абсолютному нулю теплообмен уменьшается, а при достижении его – прекращается полностью. Отсюда следует, что нельзя путем охлаждения тела понизить температуру его до абсолютного нуля. Иначе говоря, абсолютный нуль температур недостижим.

Это положение, опирающееся на установленный экспериментально тепловой закон Нернста, часто называют *третьим законом термодинамики*.

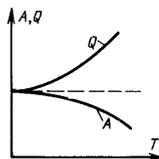


Рисунок 14.7