



TECHNISCHE  
THERMODYNAMIK

VON

PROF. DIPL.-ING. W. SCHÜLE

VIERTE, ERWEITERTE AUFLAGE

ZWEITER BAND: HÖHERE THERMODYNAMIK  
MIT EINSCHLUSS DER CHEMISCHEN ZUSTANDSÄNDERUNGEN  
NEBST AUSGEWÄHLTEN ABSCHNITTEN AUS DEM GESAMMTGEBIET  
DER TECHNISCHEN ANWENDUNGEN

*Пролетарии всех стран, соединяйтесь!*

ПРОФ. В. ШЮЛЕ

# ТЕХНИЧЕСКАЯ Т Е Р М О Д И Н А М И К А

ТОМ ВТОРОЙ

Перевод с четвертого немецкого  
издания С. В. ПАПМЕЛЬ  
Под редакцией проф. М. В. НОСОВА

Цена 13 р. 50 к., пер. 1 р. 50 к.

НКТП



СССР

ОБЪЕДИНЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
МОСКВА 1938 ЛЕНИНГРАД

Индекс ЭТ—10—5—4

Пр. ТКК № 97, от 5/V 1937 г.

Редактор инж. **П. А. Петров**  
Технич. редактор **К. М. Шевель**

Сдано в производство 4/II 1938 г.  
Формат бумаги  $60 \times 92^{1/16}$   
Бумажн. лист. 17  
Авторских листов 39,25  
Уполном. Главлита № Б-31134  
Энергоредакция № 44. Тираж 7000

Подписано к печати 8/I 1938 г. с матриц  
32,5 печ. листа + 5 вклеек  
В бумажн. листе печ. зн. 107.160  
Учетно-автор. л. 45,5  
Учетный № 7385  
Заказ № 119

4-я тип. ОНТИ НКТП „Красный Печатник“, Ленинград, Междунар. пр., 75а.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

## 1. Общая термодинамика гомогенных систем, главным образом, реальных газов и перегретых паров

1. Параметры состояния вещества, математическая зависимость между параметрами; агрегатные состояния; фазы; диаграммы состояния. Частные производные параметров состояния . . . . . 11
2. Произвольные изменения состояния. Полные дифференциалы и производные параметров состояния . . . . . 17
3. Коэффициент расширения, термический коэффициент давления и коэффициент объемного сжатия . . . . . 21
4. Связь между поверхностями состояния и диаграммами состояния на плоскости . . . . . 23
5. Общие соотношения между параметрами  $p$ ,  $v$ ,  $T$ ,  $U$ ,  $I$ ,  $S$  и их связь с удельными теплоемкостями  $c_p$  и  $c_v$  на основании двух начал термодинамики . . . . . 25  
Определение  $Q$ ,  $U$ ,  $I$ ,  $S$  через  $p$ ,  $v$ ,  $T$ ,  $c_p$  и  $c_v$  . . . . . 29
  - а)  $v$  и  $T$  — независимые переменные . . . . . —
  - б)  $p$  и  $T$  — независимые переменные . . . . . 33
  - с)  $p$  и  $v$  — независимые переменные . . . . . 36
6. Общие соотношения между теплоемкостями  $c_p$  и  $c_v$  . . . . . 39
7. Теплоемкости при очень низких температурах . . . . . 51
8. Определение удельного объема перегретых паров по объему в газовом состоянии при помощи удельных теплоемкостей  $c_p$  . . . . . 58
9. Уравнения состояния для водяного пара по Эйхельбергу на основании мюнхенских определений теплоемкостей . . . . . 62
- 9а. Адиабатическое изменение состояния реальных газов и перегретых паров по Ван-дер-Ваальсу . . . . . 71

## 1а. Необратимые процессы

10. Основной случай необратимого изменения состояния . . . . . 76
- 10а. Основные уравнения для потока при наличии трения и при сообщении или отдаче тепла . . . . . 84
11. Падение температуры при дросселировании реальных газов и перегретых паров . . . . . 89
12. Определение границы между охлаждающим и тепловым эффектами по уравнению Ван-дер-Ваальса при дросселировании газа. Положе-

ние точек поворота (инверсионных точек) по отношению к критическим точкам. Абсолютное значение температуры и давления инверсии . . . . .	97
13. Величины коэффициентов дросселирования $\alpha$ , выведенные из уравнения Ван-дер-Ваальса . . . . .	99
14. Графическое изображение значений коэффициента дросселирования $\alpha$ для различных тел и при их различных состояниях. Сравнения с опытами. Диаграммы дросселирования . . . . .	103
14а. Охлаждение при дросселировании и удельная теплоемкость . . . .	108
14б. Теплоемкость $c_p$ для воздуха при давлении от 1 до 215 <i>ата</i> и температурах от +60 до —110°, подсчитанная на основании опытов с дросселированием Бредлея и Хэлла . . . . .	112
14с. Уравнения состояния воздуха, выведенные на основании охлаждения при дросселировании . . . . .	115

## II. Переход газов, перегретых паров и жидкостей в состояние насыщения и обратно

15. Переход газов в жидкое состояние по уравнению Ван-дер-Ваальса .	120
15а. Сравнение уравнения Ван-дер-Ваальса с уравнениями средних состояний реальных газов. Эмпирическое уравнение средних состояний Каммерлинг Оннеса. Общее уравнение состояния и особые уравнения состояния А. Воля . . . . .	128
16. Перегретая жидкость и первоохлажденный пар . . . . .	137
17. Соотношение между теплотой испарения и удельной теплоемкостью жидкости и перегретого пара. Изменение теплоты испарения в зависимости от температуры . . . . .	142
17а. Общие соотношения между состоянием насыщения и жидким и газообразным состоянием . . . . .	147
18. Давление пара над жидкими и твердыми телами. Теплота испарения и теплота возгонки. Константа давления пара (по Нернсту — химическая постоянная) . . . . .	149

## III. Термодинамика химических реакций

19. Физические, химические и физико-химические изменения состояния	162
20. Применение первого начала термодинамики к химическим процессам. Химическая энергия. Теплота химической реакции . . . . .	164
21. Закон постоянства сумм теплот. Теплота образования . . . . .	170
22. Зависимость теплоты химической реакции от агрегатного состояния реагирующих веществ . . . . .	174
23. Зависимость теплоты химической реакции от температуры (закон Кирхгоффа) . . . . .	176

## Применение второго начала термодинамики к химическим реакциям

24. Смещение газов и обратимое разделение газовых смесей. Полупроницаемые перегородки . . . . .	181
---	-----

25. Превращение тепла в работу без перепада температур. Применение второго начала к химическим реакциям . . . . .	186
26. Изменение энтропии при смешивании газов . . . . .	188
27. Максимальная работа изотермических химических реакций . . . . .	190
28. Наибольшая работоспособность тепла в процессе при падении температуры. Изменение максимальной работы изотермических реакций в зависимости от температуры. Общее математическое выражение второго начала для химических реакций, протекающих изотермически . . . . .	191
29. Объединение первого и второго начал термодинамики для изотермических химических реакций. (Уравнение Гельмгольца) . . . . .	196
30. Понятие о химическом равновесии . . . . .	198
31. Условия равновесия газовых реакций при постоянной температуре. Константа равновесия. Изотерма реакции. Максимальная работа (реакция образования водяного пара) . . . . .	200
32. Диссоциация водяного пара . . . . .	207
33. Равновесие при постоянной температуре любых газовых реакций . . . . .	211
34. Зависимости константы химического равновесия от температуры. Уравнение Вант Гоффа . . . . .	216
35. Определение константы равновесия при любых температурах по ее значению при какой-либо одной температуре . . . . .	219
36. Зависимость между максимальной работой и теплотой химической реакции. Термодинамически неопределенная интегративная константа максимальной работы . . . . .	221
37. Общее протекание теплоты химической реакции и максимальной работы в зависимости от температуры. Реакции между твердыми телами. Состояние в точке температуры абсолютного нуля . . . . .	223
38. Тепловая теорема Нернста или третье начало термодинамики . . . . .	225
39. Тепловая теорема Нернста в применении к реакциям между газами. Определение постоянной химического равновесия и абсолютного значения максимальной работы из термических данных . . . . .	232
40. Практические приемы расчета химических равновесий газов на основании тепловой теоремы Нернста . . . . .	235
41. Диссоциация углекислоты. (Пример к гл. 40) . . . . .	239
42. Диссоциация водяного пара . . . . .	243
43. Равновесие водяного газа . . . . .	247

Применение второго начала термодинамики и нового теплового закона к реакциям между газами и твердыми (или жидкими) телами (гетерогенные реакции)

44. Определение константы равновесия и максимальной работы при гетерогенных реакциях . . . . .	252
45. Образование окиси углерода . . . . .	255
46. Равновесие при сгорании и максимальная работа твердого (аморфного) углерода. (Пример к гл. 44) . . . . .	259

#### IV. Изменение физико-химического состояния

47. Понятие и сущность изменения физико-химического состояния . . . . .	262
---	-----

48. Условия равновесия при сгорании и диссоциации . . . . .	263
49. Общее уравнение состояния диссоциирующих смесей . . . . .	267
50. Основное уравнение тепла и изменение энтропии диссоциирующих смесей . . . . .	269
51. Основное уравнение для любого изменения состояния диссоциирующих смесей . . . . .	272
52. Процесс при постоянной степени диссоциации . . . . .	273
53. Изотермический процесс диссоциирующей газовой смеси . . . . .	278
54. Процесс при постоянном давлении . . . . .	281
55. Процесс при постоянном объеме . . . . .	284
56. Адиабатический процесс диссоциирующих смесей . . . . .	288
57. <i>TS</i> -диаграмма для диссоциирующей углекислоты . . . . .	295
58. Диссоциирующие смеси с химически индифферентными примесями. (Разбавленные диссоциирующие смеси) . . . . .	300
59. <i>TS</i> -диаграмма диссоциирующей смеси, состоящей из 21 объемной части углекислоты и 79 объемных частей азота (продукт сгорания углерода) . . . . .	309
60. Диссоциация продуктов сгорания углерода при избытке кислорода и окиси углерода (избыток или недостаток воздуха) . . . . .	312
61. Температура сгорания с учетом диссоциации продуктов сгорания . . . . .	316

#### V. Построение энтропийных диаграмм для продуктов сгорания и водяного пара

62. Энтропийная диаграмма и кривые тепла для воздуха, двухатомных газов, углекислоты, водяного пара ( $H_2O$ газ) и для продуктов сгорания при температурах между $0^\circ$ и $3000^\circ C$ . . . . .	322
63. Построение энтропийных диаграмм для водяного пара до критического состояния . . . . .	336

#### VI. Избранные главы из различных областей

64. Калориметрия паровых машин . . . . .	348
а) Введение . . . . .	—
б) Энтропийная диаграмма предполагаемого термодинамического кругового процесса и процесса расширения . . . . .	350
в) Период выпуска . . . . .	356
г) Период сжатия . . . . .	362
д) Период впуска . . . . .	364
е) Использование тепла в вышеразобранном примере . . . . .	368
65. Паровые машины, работающие перегретым паром давления 60 <i>ата</i> по Шмидту . . . . .	369
66. Истечение из резервуаров ограниченной емкости. . . . .	373
67. Общее основное уравнение истечения из резервуара ограниченной емкости . . . . .	377



68. Опораживание резервуара постоянной емкости через отверстие постоянного сечения $F$ . . . . .	379
А. Надкритическая область . . . . .	—
В. Подкритическая область . . . . .	382
С. Полное время опораживания от начала истечения в подкритической области до его окончания в области подкритической . . . . .	388
69. Опораживание цилиндра постоянной емкости через отверстие переменного сечения $f$ . . . . .	390
69а. Опораживание резервуара переменной емкости через отверстие переменного сечения . . . . .	399

#### Сжижение газов и разделение газовых смесей

70. Идеальный процесс сжижения газов . . . . .	404
71. Способ сжижения по Клоду . . . . .	409
72. Способ сжижения по Линде . . . . .	416
а) Введение . . . . .	—
б) Достижение очень низких температур путем повторного дросселирования. Регенеративный метод . . . . .	419
с) Сжижение при установившемся режиме работы в машине Линде . . . . .	423
73. Разделение газовых смесей . . . . .	430
74. Газогенераторный процесс . . . . .	436

#### Процессы сгорания

75. Температура воспламенения . . . . .	445
76. Скорость сгорания газовых смесей . . . . .	453
77. Скорость сгорания в закрытом сосуде (бомбе) . . . . .	458
78. Поверхностное сгорание или сгорание без пламени . . . . .	471

#### Газовые турбины

79. Сущность газовых турбин и результаты их испытаний . . . . .	474
80. Энергия струи нагретого газа, вытекающего под давлением из резервуара постоянной емкости . . . . .	477

#### Энергия истечения

А. Адиабатическое расширение внутри резервуара . . . . .	478
В. Истечение из камеры, сопровождаемое тепловым обменом между газом и стенками . . . . .	481
81. Идеальный процесс газовой турбины Хольцварта . . . . .	486
82. Повышение температуры и давления в газовой турбине Хольцварта и скорости истечения продуктов сгорания. Значение работы и к. п. д. при отсутствии потерь и при учете их . . . . .	491
83. Смешанный цикл Хольцварта со взрывом и процессом $p = \text{const}$ для газовых и нефтяных турбин . . . . .	509

## Т а б л и ц ы

I. Насыщенный водяной пар от 20 до 224, 2 кг/см <sup>2</sup> . . . . .	514
II. Насыщенный водяной пар от 200 до 374° . . . . .	515
III. Энтропия для жидкой воды $S_f$ . . . . .	516
IV. Теплоемкость $c_p$ перегретого водяного пара до 550° при давлениях от 0,5 до 30 ат по Кноблауху и Райшу . . . . .	516
V. Средняя теплоемкость между температурой насыщения и t° (до 550°) при давлениях от 0,5 до 30 ат по Кноблауху и Райшу . . . . .	518
VI. Теоретические значения полезного перепада тепла для 1 кг пара и термического к. п. д. паровых турбин и паровых машин . . . . .	519
VII. Теплота реакций . . . . .	520

---

## 1. Параметры состояния вещества, математическая зависимость между параметрами; агрегатные состояния; фазы; диаграммы состояний. Частные производные параметров состояния

Давление  $p$ , удельный объем  $v$  и температура  $T$  являются тремя параметрами, наиболее просто характеризующими состояние вещества. Эти параметры сравнительно легко измеримы. Между этими тремя параметрами существует свойственная каждому телу общая зависимость, состоящая в том, что какие-либо две величины определяют третью. Если, например, даны температура и давление перегретого пара, то существует только один единственный удельный объем, соответствующий этому давлению и температуре.

Для различных соответствующих значений  $p$  и  $T$  удельный объем  $v$  определяется из уравнения

$$v = f(p, T). \quad (1)$$

При этом  $f$  есть функция двух независимых переменных  $p$  и  $T$ . Уравнение (1) называется уравнением состояния.

Можно с таким же успехом рассматривать давление  $p$  и объем  $v$  как „независимые переменные“, и тогда существует только одна определенная температура для соответствующих значений  $p$  и  $v$  согласно уравнению

$$T = f(p, v). \quad (2)$$

Это уравнение представляет собой лишь другую форму уравнения (1) и получается из последнего при решении его относительно  $T$ . Третья форма уравнения

$$p = f(v, T), \quad (3)$$

где  $v$  и  $T$  — независимые переменные.

Одно и то же тело может находиться в различных агрегатных состояниях, а в твердом виде и в различных химических модификациях. Эти различные виды состояний называются фазами. Так, например, вода при данных  $p$  и  $T$  может находиться в парообразном, жидком или твердом состоянии. Следовательно, может существовать

два или более значений  $v$  для каждого данных  $p$  и  $T$ . Эти значения могут быть определены из уравнения (1), если в функции  $F(pvT) = 0$   $v$  имеет степень выше первой, как, например, в уравнении состояния Ван-дер-Ваальса

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

Однако выяснилось, что подобные уравнения, являющиеся выражением непрерывной зависимости между газообразной и жидкой фазой, дают лишь качественную характеристику явлений. Вычисленные по ним значения расходятся с опытными данными. Еще менее подчиняются общей функциональной зависимости твердые и жидкие фазы.

Вообще для каждой фазы существует особое уравнение состояния. Одно и то же тело может длительно находиться в одном и том же пространстве одновременно в различных фазах и притом не только в неустойчивом состоянии, но также и в устойчивом, или, как в этом случае принято говорить, в равновесии между фазами. Во влажном паре, например, жидкая и газообразная фазы существуют одновременно, а в смеси из воды, льда и пара, в так называемой тройной точке, могут быть в равновесии три фазы. В закрытом сосуде лед и образовавшийся благодаря сублимации пар могут существовать один рядом с другим продолжительное время. Для таких гетерогенных систем уравнения состояния однородных тел или их смесей (например, газовых смесей) уже более не действительны. Одновременное совместное существование двух или нескольких фаз в длительном устойчивом состоянии или вообще невозможно или в значительной мере связано с условиями равновесия. Так, например, влажный пар в противоположность перегретому может иметь при устойчивом состоянии только одно определенное давление при данной температуре; тогда вместо уравнения (3) будем иметь:

$$p = f(T).$$

Далее, объем  $v$ , в пределах известных границ, может принимать любые значения в зависимости от паросодержания  $x$ . Вместо уравнения (1) согласно т. I можно написать:

$$v'' = \varphi(T)$$

и

$$v_x = xv'' + (1 - x)v,$$

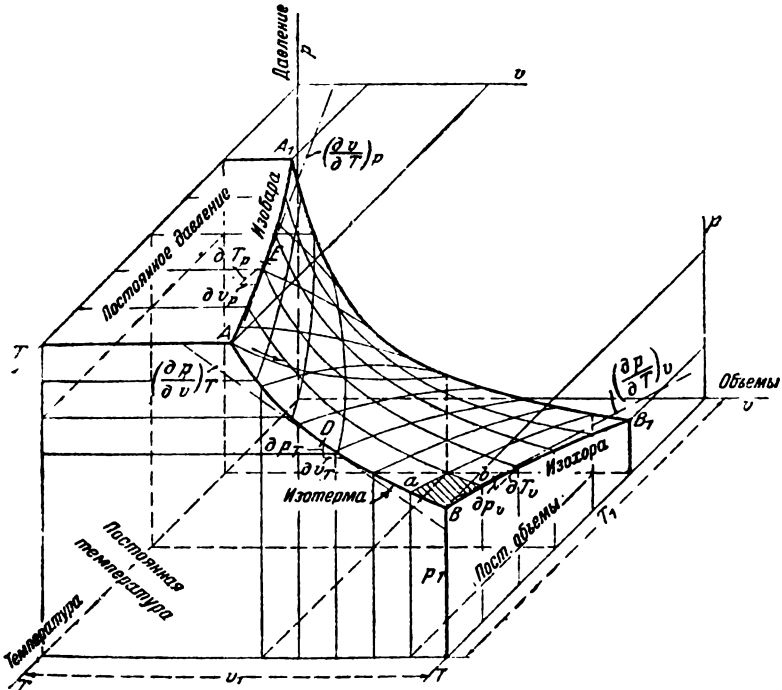
где  $\varphi(T)$  не может быть выведена из  $f(T)$ .

Нужно заметить, что одновременное существование льда, воды и пара в совместном длительном состоянии вообще возможно только при одном определенном давлении и одной определенной температуре.

В смесях химически различных тел фазами называют те твердые, жидкие или газообразные однородные части смеси, которые занимают различные положения в пространстве и вследствие этого могут быть разделены механическим путем. Смесь может состоять из любого ко-

личества твердых или жидких фаз, но всегда только из одной газообразной фазы, так как отдельные газы не могут не смешиваться при совместном существовании.

Графически можно представить уравнение состояния гомогенных систем согласно уравнений (1), (2) и (3), причем  $p$ ,  $v$  и  $T$  служат осями пространственных прямоугольных координат. При этом получается некоторая поверхность, так называемая поверхность состояния (фиг. 1); три координаты каждой лежащей на этой поверхности точки дают соответствующие значения  $p$ ,  $v$  и  $T$ . Поверхность фиг. 1



Фиг. 1

получается следующим образом: если принять  $T = \text{const}$ , то зависимость между  $p$  и  $v$  согласно уравнению (1) или (2) дает изотермическую кривую, которая связывает при  $T = \text{const}$  давление и объем и лежит в передней вертикальной плоскости на фиг. 1 (для газов и перегретых паров — гиперболообразные кривые). Другой температуре соответствует не только другая вертикальная плоскость, в которой лежит вышеуказанная кривая, но также и другое положение изотермы в этой плоскости. На фиг. 1 изображен целый ряд таких изотерм; образуемая всеми кривыми изогнутая пространственная поверхность и есть поверхность состояния.

Далее, можно вместо температуры принять за постоянную величину давление  $p$ , взяв, например, его значение в точке  $A$  на изотерме  $AB$ . Тогда уравнение (3) дает соотношение между  $v$  и  $T$ , изо-

бражаемое кривой  $AA_1$  на верхней горизонтальной плоскости ( $p = \text{const}$ ). Это есть изобара — кривая, показывающая изменение объема в зависимости от температуры при постоянном давлении (для идеальных газов процесс расширения по закону Гэй-Люссака изображается прямой линией). Более низким давлениям соответствуют более низко расположенные плоскости  $v$  и  $T$  и иначе протекающие изобары. Некоторые из них нанесены на фиг. 1.

Наконец, можно сохранить постоянным объем  $v$  равным, например, объему в точке  $B$ , лежащей на изотерме  $AB$ ; таким образом получается кривая постоянного объема, или изохора  $BB_1$ , которая дает изменение давления в зависимости от температуры при постоянном объеме. Каждому объему соответствует особая вертикальная плоскость, параллельная координатам  $p$ ,  $T$ , и особая, в ней лежащая изохора. Поверхность, на которой лежат изохоры, — та же, на которой лежат изотермы и изобары, а именно, поверхность состояния.

Изменения состояния, при которых ни одна из трех величин  $p$ ,  $v$  и  $T$  не остается постоянной, как, например, адиабатические изменения, изображаются на поверхности состояния пространственными кривыми. Их проекции на плоскости  $pv$ ,  $pT$ ,  $vT$  и будут теми кривыми состояния, которыми мы пользовались в т. I. О применении поверхности состояния для графических определений величин будет сказано ниже.

В данный момент речь идет о том, каким образом, не зная уравнения состояния, можно общим методом установить численную зависимость, даваемую поверхностью состояния, между величинами  $p$ ,  $v$  и  $T$  или между сетью изотерм, изобар и изохор.

**Частные производные параметров или величин, определяющих состояние.**

Пусть бесконечно малому отрезку изотермы  $AB$ , считая от точки  $D$ , соответствует такое же изменение объема и давления  $dv$  и  $dp$  и направление касательной к изотерме  $AB$  в точке  $D$  выразится отношением  $\frac{dp}{dv}$ . Это отношение, однако, не доказывает, что температура должна быть постоянной. Оно могло бы также выражать направление другого изменения состояния, например, адиабатического (проекция пространственной адиабаты на плоскость  $pv$ ). Если заранее известно, что дело касается адиабаты, изотермы или другой кривой, связывающей изменение давления и объема, то можно применить то же выражение, которое применяется в первом томе и в планиметрии. В этом случае приходится считаться с одновременным изменением только двух координат; если бы были три координаты, как это имеет место при любых изменениях состояния, то пришлось бы применить вторую плоскость координат, на которой были бы нанесены, например, кривые  $pT$  и  $vT$ . Направления касательных  $\frac{dp}{dT}$  и  $\frac{dv}{dT}$  этих кривых не зависимы, однако, от направления касательной кривой  $pv$ , так как все три кривые являются проекциями на три координатные плоскости общей пространственной кривой соответствующего произвольного изменения состояния. Проекции кривой вполне определяют как самую кривую,

так и направление касательной к ней. Можно установить определенную зависимость между этими проекциями и направлениями изотерм, изобар и изохор. Если требуется дать направление изотермы в координатах  $p, v$ , то производная обычно обозначается иначе. В этом случае пишут  $\frac{\partial p}{\partial v}$ , также для изобары  $\frac{\partial p}{\partial T}$  и изохоры  $\frac{\partial p}{\partial T}$ . Буква  $\partial$  такого вида указывает положение касательной в некоторой плоскости, параллельной тем из плоскостей координат, которые указаны в производной. Эта плоскость всегда перпендикулярна той оси пространственных прямоугольных координат, которая не входит в производную; например, отношение  $\frac{\partial p}{\partial v}$  указывает, что кривая лежит на плоскости, перпендикулярной оси температур (фиг. 1). Однако такое обозначение нельзя считать удобным для всех случаев. До сих пор было принято, что состояние тела определяется параметрами  $p$ ,  $v$  и  $T$ . Но из т. I известно, что существуют еще и другие параметры, которые определяют мгновенное состояние тела, например, внутренняя энергия  $U$ , теплосодержание при постоянном давлении  $I$  и энтропия  $S$ . Поэтому эти величины также могут служить для характеристики состояния тел. Можно, например,  $p$ ,  $v$  и  $U$  или  $p$ ,  $v$  и  $S$  применить в качестве параметров, определяющих состояние. Для каждого из этих трех параметров существует одно уравнение состояния, подобное уравнениям (1) — (3), например,

$$p = f(vS).$$

Каждому подобному уравнению состояния соответствует особая поверхность состояния, иная, чем на фиг. 1. Но все они определенным образом связаны с поверхностью в координатах  $p$ ,  $v$ ,  $T$ , а также и между собой.

Если взять на фиг. 1 в качестве третьей оси координат вместо температуры  $T$  энтропию  $S$ , то в передней вертикальной плоскости получатся совершенно иные кривые, показывающие изменение давления и объема, а именно, вместо изотерм будут кривые постоянной энтропии, т. е. адиабаты.

Если обозначить направления касательных к этим кривым также через  $\frac{\partial p}{\partial v}$ , то это обозначение не дает нам заметить разницу между этим и первым случаем, указанным на фиг. 1. Поэтому последнее отношение пишут с индексом  $S$ , например,  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S$ , который обозначает, что третья ось координат есть энтропия. Обозначение  $\frac{\partial p}{\partial v}$  без индексов может быть оставлено для того случая, когда в качестве третьего переменного при  $p$  и  $v$  будет температура  $T$ , так что эта частная производная изображает направление изотермы. Это можно выразить и яснее, обозначив таким образом:  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ , а производные изобар и изохор

выразятся соответственно  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$  и  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ . Мы изберем эти последние обозначения как не вызывающие никаких сомнений.

Существует еще третий вид производных, например,  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_S$ . Таким образом ясно обозначается направление касательной к кривой  $p, v$ , для которой  $S$  постоянно, т. е. для адиабаты. Эту кривую можно получить, проектируя адиабату с поверхности в координатах  $p, v, T$  (фиг. 1) на плоскости координат  $p, v$ .

Зависимость между  $p$  и  $v$  при адиабатическом изменении может быть также установлена при рассмотрении поверхности в координатах  $p, v, S$ . Здесь, в плоскости, перпендикулярной оси  $S$ , лежит адиабата и соответственно этому направлению касательной обозначается  $\left(\frac{dp}{dv}\right)_S$ . Однако обе кривые  $p, v$  (являющиеся проекцией пространственной кривой в координатах  $p, v, T$  и не являющиеся проекцией в координатах  $p, v, S$  в плоскости  $S = \text{const}$ ) совершенно идентичны, и поэтому будет справедливо равенство

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S,$$

т. е. оба способа дают идентичные значения и лишь указывают на различный вывод уравнения адиабаты.

**Примеры:** 1. Установить значения  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ ;  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ ;  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$  для идеальных газов.

Уравнение состояния:

$$pv = RT.$$

Предполагая  $T = \text{const}$ , получим

$$p = \frac{RT}{v}.$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{v^2} = -\frac{p}{v} = -\frac{p^2}{RT}. \quad (4)$$

Предполагая  $p = \text{const}, \dots, v = \frac{R}{p} T$ ,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{v}{T} = \text{const}. \quad (5)$$

При  $v = \text{const}$   $p = \frac{R}{v} T$ ,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} = \frac{p}{T} = \text{const}. \quad (6)$$

Изобары и изохоры представляют собой, как это следует из уравнения состояния и как это можно видеть из отношений  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \text{const}$  и  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \text{const}$ , прямые линии, проходящие через начало координат с различным



наклоном, равным  $\frac{R}{p}$  или  $\frac{R}{v}$ , смотря по величине постоянного давления или постоянного объема (см. т. I, книга I, фиг. 6 и 85).

2. Определить направление касательной к адиабате для идеальных газов  $pv^k = \text{const}$ , пользуясь этим уравнением и уравнением энтропии.

Уравнение  $pv^k = \text{const}$  можно рассматривать как проекцию пространственной адиабаты, лежащей на поверхности в координатах  $pvT$ , на плоскость координат  $pv$ .

Уравнение  $p = \frac{\text{const}}{v^k}$  дифференцируем по  $v$  и имеем

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_S = -\frac{k}{v^{k+1}} \text{const} = -k \frac{p}{v}. \quad (7)$$

Если исходить из уравнения энтропии для газов согласно т. I, то можно написать

$$S = c_p \ln v + c_v \ln p + \text{const}. \quad (8)$$

Это уравнение дает поверхность состояния в координатах  $pv$  и  $S$ . Кривые состояния на этой поверхности, лежащие в плоскостях, перпендикулярных к оси  $S$ , являются по отношению к  $S = \text{const}$  адиабатами.

Взяв в уравнении (8) для  $S = \text{const}$  производную по  $v$ , получаем (при постоянных  $c_p$  и  $c_v$ )

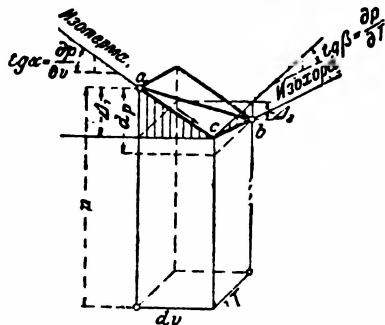
$$0 = \frac{c_p}{v} + \frac{c_v}{p} \left(\frac{dp}{dv}\right)_S, \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_S = -k \frac{p}{v},$$

как было уже получено выше.

## 2. Произвольные изменения состояния. Полные дифференциалы и производные параметров состояния

Любое изменение состояния, при котором  $p$ ,  $v$  и  $T$  изменяются одновременно, изображается на поверхности в координатах  $p$ ,  $v$ ,  $T$  (фиг. 1) пространственной кривой.

На фиг. 2  $ab$  — элемент этой кривой. Координаты точки  $b$  отличаются от координат точки  $a$  на величины  $dp$ ,  $dv$  и  $dT$ . Эти последние являются для данного изменения состояния полными дифференциалами параметров в точке  $a$ ; производные  $\frac{dp}{dv}$ ,  $\frac{dv}{dT}$  и  $\frac{dp}{dT}$  имеют геометрический смысл. Если спроектировать пространственную кривую с ее отрезком  $ab$  на плоскость  $pv$ , то получится кривая изменения состояния в координатах  $pv$ .



Фиг. 2.

Бесконечно малые приращения  $dp$  и  $dv$  ничем не отличаются от таковых же пространственной кривой фиг. 1. Следовательно, отношение  $\frac{dp}{dv}$  изображает направление касательной к кривой в координатах  $pv$  для данного изменения состояния; таким же образом может быть получена

путем проектирования пространственной кривой на плоскость  $vT$  кривая в координатах  $vT$  данного изменения состояния, и отношение  $\frac{dv}{dT}$  определяет направление касательной; наконец, проектируя отношение  $\frac{dp}{dT}$  на плоскость  $pT$ , получаем направление касательной кривой в координатах  $pT$ .

Какова же зависимость между этими тремя отношениями? В точку  $b$  из  $a$  можно помимо пространственной кривой прийти следующим путем: из точки  $a$  продвинемся в плоскости  $pv$ , проходящей через эту точку, иначе говоря, по проходящей через точку  $a$  изотерме поверхности состояния, на величину  $dv$  до точки  $c$ . Тангенс угла изотермы есть  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ . Поэтому давление от  $a$  до  $c$  изменяется на

$$\Delta_1 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot dv.$$

Из точки  $c$  достигаем конечного пункта  $b$ , продвинувшись на величину  $dT$  по изохоре, лежащей в плоскости, параллельной  $vT$ , проходящей через точку  $c$ .

Так как направление изохоры выражается через  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ , то давление изменяется на

$$\Delta_2 = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot dT.$$

Итак, на расстоянии между точками  $a$  и  $b$  давление изменяется на

$$dp = \Delta_1 + \Delta_2,$$

или

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT. \quad (1)$$

Так выражается зависимость между полными дифференциалами давления, объема и температуры. Отсюда можем получить полную производную, деля это выражение на  $dv$ :

$$\frac{dp}{dv} = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \frac{dT}{dv}.$$

Благодаря этому мы имеем зависимость между направлениями кривых в координатах  $pv$  и  $Tv$  для любого изменения состояния. Эта зависимость, как видно, устанавливается направлением изотермы и изохоры при соответствующем бесконечно малом изменении. Если последние известны и даны, например,  $\frac{dT}{dv}$  для любого изменения состояния, то можно определить  $\frac{dT}{dv}$ .

**Пример.** Пусть изменение состояния идеального газа в координатах  $pv$  следует закону

$$pv^m = \text{const.}$$

причем  $m$  есть любое число (показатель политропы).

Как при этом изменяется температура в функции объема?  
 Так как вопрос касается идеального газа, то согласно гл. 1

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{v^2}$$

и

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}.$$

Поэтому по уравнению (1)

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{RT}{v^2} + \frac{R}{v} \cdot \frac{dT}{dv},$$

следовательно,

$$\frac{dT}{dv} = \frac{v}{R} \left( \frac{dp}{dv} + \frac{RT}{v^2} \right).$$

Далее, вследствие того что

$$p = \frac{\text{const}}{v^m}, \quad \frac{dp}{dv} = -\frac{m \cdot \text{const}}{v^{m+1}} = -m \frac{p}{v},$$

итак

$$\frac{dT}{dv} = \frac{v}{R} \left( -m \frac{p}{v} + \frac{RT}{v^2} \right) = -m \cdot \frac{p}{R} + \frac{T}{v}.$$

При  $p = \frac{RT}{v}$  имеем

$$\frac{dT}{dv} = -(m-1) \frac{T}{v}.$$

Следовательно, при возрастающем объеме температура падает, если  $m > 1$ , и возрастает, если  $m < 1$  (т. 1, гл. 28, п. 5; гл. 25, а также фиг. 38). Эти же соотношения были там выведены иначе.

Из направления касательных следует, что для кривой в координатах температуры и объема ( $vT$ ) действительно уравнение гиперболы в общем виде

$$T \cdot v^{m-1} = \text{const}.$$

Если, далее, требуется определить, какому закону следует кривая в координатах  $pT$ , то для уравнение (1) на  $dp$  и получают

$$1 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \frac{dv}{dp} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \frac{dT}{dp}.$$

При тех же значениях частных производных, как и выше, получим

$$1 = -\frac{RT}{v^2} \cdot \frac{dv}{dp} + \frac{R}{v} \cdot \frac{dT}{dp},$$

откуда

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v}{R} \cdot \left( 1 + \frac{RT}{v^2} \cdot \frac{dv}{dp} \right).$$

При значении  $\frac{dv}{dp}$  имеем

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v}{R} - \frac{1}{m} \frac{T}{v} \cdot \frac{v}{p}$$

и при

$$\frac{v}{R} = \frac{T}{p}$$

окончательно имеем

$$\frac{dT}{dp} = \left( 1 - \frac{1}{m} \right) \cdot \frac{T}{p}.$$

При падении давления падает также и температура при  $m > 1$  и возрастает при  $m < 1$ .

Уравнение политропы в координатах  $T, p$ :

$$T \cdot p^{\frac{1-m}{m}} = \text{const.}$$

Можно перейти из точки  $a$  к точке  $b$  еще и другим способом: например (фиг. 2), продвинувшись сперва по изобаре на величину  $dv$  и затем по изохоре на величину  $dp$ . Тогда точно таким же образом получаем

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv + \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp; \quad (2)$$

или же можно сперва продвинуться по изотерме на величину  $dp$  и затем по изобаре на величину  $dT$  и тогда получить

$$dv = \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT. \quad (3)$$

Уравнение (2) отличается от уравнения (1) тем, что оно содержит вместо  $\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$  выражение  $\left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p$ , а уравнение (3) — тем, что оно содержит вместо  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$  отношение  $\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ . Если имеется полное уравнение состояния, как в случае идеальных газов, то каждое из трех уравнений приводит к цели. Если же этого нет и если, например, изотермическое протекание не известно, а известно только изохорическое и изобарическое, то тогда вместо уравнения (1) надлежит применять уравнение (2).

**Связь между частными производными для одной и той же поверхности состояния.**

Если в уравнении (1) принять  $dp = 0$ , т. е. применить это уравнение к изменению состояния при постоянном давлении, то получим:

$$0 = \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv_p + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT_p,$$

и вследствие того что

$$\left( \frac{dv}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

получим

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = -1. \quad (4)$$

Следовательно, если известны две частных производных параметров любых газообразных (перегретые пары), жидких или твердых однородных тел, то может быть определена и третья. К таким же результатам приводят уравнения (2) и (3).

Состояние тела может быть определено вместо параметров  $p, v$  и  $T$  и любыми другими тремя параметрами, например,  $p, \nu, S$ , или  $v, u, I$  и т. д. Поэтому между каждым тремя параметрами, опреде-

ляющими состояние, существует общая зависимость, как между  $p$ ,  $v$ ,  $T$ , в виде уравнений (1), (2) и (3).

Если мы выберем, например,  $T$ ,  $S$ ,  $p$ , то в случае если  $p$ ,  $T$  — независимые переменные:

$$S = f(p, T),$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT$$

и

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = -1.$$

### 3. Коэффициент расширения, термический коэффициент давления и коэффициент объемного сжатия<sup>1</sup>

Если подогреть какое-либо тело при постоянном давлении, то с каждым повышением температуры увеличивается на некоторую долю его объем. Если изменения объема остаются сравнительно малыми, как, например, для жидких и твердых тел, то безразлично, что принять за начальную величину — истинный мгновенный объем или начальный объем.

При больших изменениях объема, что имеет место при нагревании газов, приходится брать объем при определенных температурных условиях, например,  $v_0$  при  $0^\circ \text{C}$ . Тогда, если обозначить через  $\Delta v$  изменение объема при нагревании на  $1^\circ$  при постоянном давлении  $p$ , получим коэффициент расширения

$$\alpha_p = \frac{\Delta v}{v_0},$$

и так как

$$\Delta v = \left(\frac{dv}{dT}\right)_p,$$

то

$$\alpha_p = \frac{1}{v_0} \left(\frac{dv}{dT}\right)_p. \quad (1)$$

Для газов согласно гл. I

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \frac{R}{p},$$

следовательно,

$$\alpha_p = \frac{R}{pv_0},$$

и так как  $pv_0 = RT_0$ , то

$$\alpha_p = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273 + t_0} = \frac{1}{273},$$

если  $t_0 = 0$  (закон Гэй-Люссака).

При подогривании тела при постоянном объеме возрастает давление. Возрастанию температуры на  $dt$  соответствует возрастание давления на  $dp$ , следовательно, абсолютное изменение давления при изменении температуры на  $1^\circ$  выразится

$$\Delta p = \left(\frac{dp}{dt}\right)_v$$

<sup>1</sup> Название коэффициентов взято из физики Хвольсона, т. III, изд. ГИЗ 1929 г., стр. 382. *Прим. ред.*

и относительное изменение давления, отнесенное к давлению при  $0^\circ\text{C}$ , будет

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{1}{p_0} \left( \frac{dp}{dt} \right)_v.$$

Термический коэффициент давления

$$\alpha_v = \frac{1}{p_0} \left( \frac{dp}{dt} \right)_v. \quad (2)$$

Для газов

$$\left( \frac{dp}{dt} \right)_v = \frac{R}{v},$$

поэтому

$$\alpha_v = \frac{R}{p_0 v},$$

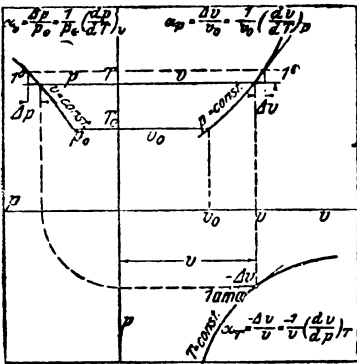
и вследствие того, что  $p_0 v = RT_0$ , имеем

$$\alpha_v = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273}.$$

Первое соотношение представляет собой закон Гэи-Люссака для газов в его простейшей форме, а второе получается из него, как это уже известно из т. I, с помощью закона Бойля-Мариотта.

Таким образом для газов эти определения содержат уже известные основы уравнения состояния. Для других тел коэффициенты расширения и давления не равны и, например, для перегретых паров  $\alpha_v$  также не равно  $\frac{1}{273}$ . Вообще же имеем

$$\alpha_p = \frac{p_0}{v_0} \cdot \frac{\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v}. \quad (3)$$



Фиг. 3.

Если повышать давление при постоянной температуре, например, при сжатии жидкого тела, то объем при повышении давления на  $dp$  уменьшится на  $dv$ , следовательно, при повышении давления на  $1 \text{ кг/м}^2$  на:

$$\Delta v = \left( \frac{dv}{dp} \right)_T.$$

В долях мгновенного объема это выразится

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{1}{v} \left( \frac{dv}{dp} \right)_T.$$

Для того чтобы это число не было отрицательным, так как положительному  $dp$  всегда соответствует отрицательное  $dv$ , напишем отношение  $\frac{dp}{dv}$  со знаком минус, следовательно, будем иметь

$$\alpha_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{dv}{dp} \right)_T. \quad (4)$$

Для газов имеем

$$\left(\frac{dv}{dp}\right)_T = -\frac{RT}{p^2},$$

следовательно,

$$\alpha_T = \frac{RT}{p^2 v} = \frac{1}{p},$$

т. е.  $\alpha_T$  обратно пропорционально давлению.

Относительная сжимаемость и расширяемость, т. е. упругость тел, будет тем меньше, чем выше давление. Это также можно вывести непосредственно из закона Бойля.

Фиг. 3 дает понятие об изменении трех указанных выше коэффициентов графически на плоской диаграмме с координатами  $p, v, T$ .

#### 4. Связь между поверхностями состояния и диаграммами состояния на плоскости

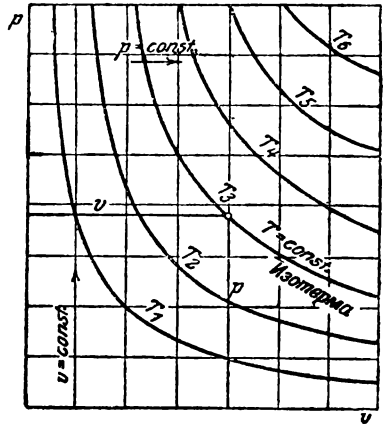
Хотя поверхности состояния и достаточно наглядно характеризуют изменение состояния тел, но ввиду того, что они расположены в пространстве, они являются не пригодными для практических вычислений. Для этой цели существуют графики и диаграммы состояний на плоскости, которые дают связь между тремя или многими параметрами.

Такие диаграммы, которые в большом количестве встречаются и в т. I и II, можно себе представить образовавшимися из поверхностей состояния путем проектирования системы кривых, как, например, изотермы, изобары, адиабаты и т. д. Смотря по роду параметров, служащих координатами поверхности состояния, проектируемые изотермы, адиабаты и т. д. протекают различно.

Если мы возьмем в качестве координат параметры  $p, v$  и  $T$  и спроектируем пучок кривых фиг. 1 на

плоскость  $pv$ , то мы получим диаграмму, изображенную на фиг. 4.

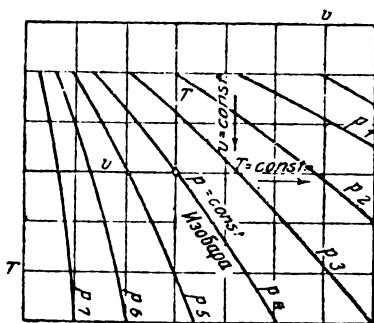
Изотермы для идеальных газов являются гиперболообразными кривыми, конгруэнтными изотермам поверхности состояния; изохоры и изобары будут прямыми, параллельными осям. Таким образом  $p$  и  $v$  определяются в любой точке плоскости координатами. Напротив, координата  $T$ , имеющаяся в пространстве, в этом случае исчезает. Вместо нее должна быть численно выражена температура  $T_3$ , соответствующая изотерме, проходящей через  $p$ , таким же образом должны быть обозначены температуры и других изотерм. Если какая-либо точка не лежит на нанесенной на график изотерме, то ее температура определяется интерполяцией. Вместо плоскости в координатах  $pv$  можно было бы с таким же успехом взять плоскость в координатах  $vT$



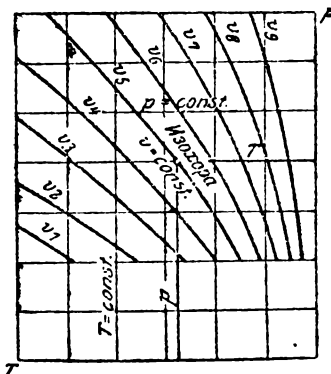
Фиг. 4.

или  $pT$ , тогда получаются графики, изображенные на фиг. 5 и 6. Для совершенных газов графики типа фиг. 5 и 6 будут особенно простыми, так как изобары и изохоры будут в виде ряда прямых (сравнить т. I, фиг. 6 и диаграмму Па, правую часть).

На графиках состояния поверхностей в координатах  $pv$  можно нанести и любые другие изменения состояния. Если представить себе пространственную адиабату, лежащую на поверхности состояния, спроектированную на плоскости  $pv$ , то получится адиабата в координатах  $pv$ , ордината и абсцисса которой показывают изменение давле-



Фиг. 5.



Фиг. 6.

ния и объема. Но в точках пересечения кривой  $pv$  с изотермами могут быть найдены и изменения температур. Как мы видели, для вышеуказанной цели достаточно одной плоскости.

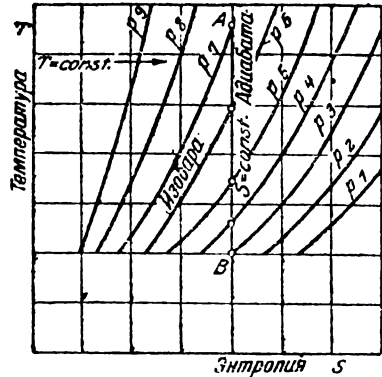
Практическое преимущество графического способа изучения состояний достаточно ясно, так как вместо пространственной адиабаты плоскостная адиабата совместно с изотермами дает полное представление об изменении состояния.

### Тепловые или энтропийные диаграммы

Адиабатические изменения состояния играют весьма существенную роль в теплотехнике. Если взять энтропию в качестве параметра и вместо осей координат  $p, v, T$  взять оси координат  $p, T, S$ , то изображение адиабаты значительно упрощается. При обратимых адиабатических процессах  $S$  остается неизменным, и поэтому адиабаты будут представлять собой линии  $S = \text{const}$ , т. е. линии, перпендикулярные к оси  $S$ . Если пространственные адиабаты в координатах  $p, T, S$  спроектировать, например, на плоскость  $ST$ , то получим диаграмму, изображенную на фиг. 7, где изобары оказываются изогнутыми и имеют тот же внешний вид, как и на поверхности состояния в координатах  $p, T, S$ . На каждой изобаре должно быть нанесено соответствующее давление. Изменение давления при адиабатическом расширении определяется тогда точками пересечения прямых вида  $AB$  с изобарами, для определения же температур служат сами ординаты.



Тем же способом можно себе представить образование  $IS$ -диаграммы Молье для водяного пара с кривыми постоянного давления. Поверхность состояния представляла бы собой поверхность, осями координат которой служили бы  $I$ ,  $S$  и  $p$ . При проектировании на плоскость  $IS$  кривые равного теплосодержания и равной энтропии параллельны этим осям, в то время как изобары образуют ряд кривых. Изотермы этой диаграммы суть проекции изогнутых в пространстве изотерм (поверхности состояния в координатах  $I$ ,  $S$ ,  $p$ ); однако они могут также образоваться как проекция на плоскость второй поверхности состояния в координатах  $I$ ,  $S$ ,  $T$ .



Фиг. 7.

В т. I диаграммы состояния объяснены с несколько иной точки зрения, а именно так, как они в действительности наносятся при построении. Приведенные выше рассуждения относительно получения плоских диаграмм из пространственных поверхностей состояния лишь объединяют все диаграммы на плоскости с одной общей точки зрения.

## 5. Общие соотношения между параметрами $p$ , $v$ , $T$ , $U$ , $I$ , $S$ и их связь с удельными теплоемкостями $c_p$ и $c_v$ на основании двух начал термодинамики

Не выводя определенной формы уравнения состояния (как, например, уравнение для газов), можно вывести ряд основных соотношений для любых однородных тел на основании общей зависимости между тремя параметрами, даваемой поверхностью состояния, а также первого и второго начал термодинамики.

При любом изменении состояния тела первое начало термодинамики имеет следующий вид:

$$dQ = dU + Ap dv \quad (I)$$

или в другом виде

$$dQ = di - Av dp. \quad (Ia)$$

Второе начало дает для того же количества тепла следующее выражение:

$$dQ = T dS \quad (II)$$

В том случае, если изменение состояния обратимо.

Приравниваем уравнение (I) уравнению (II):

$$T dS = dU + Ap dv. \quad (III)$$

Это уравнение (III) применимо для обратимых и необратимых изменений состояния, что можно заключить из того, что уравнение (III) само по себе есть соотношение между величинами, определяющими состояние ( $T, S, U, p, v$ ), так как количество тепла  $dQ$ , которое не является функцией состояния, в этом уравнении не фигурирует. Ниже приводятся причины, обосновывающие эту неограниченную применимость уравнения (III). Если изменение состояния необратимо, как, например, при истечении, которое сопровождается трением, то действительное сообщаемое тепло (т. I, гл. 106)

$$dQ < T dS. \quad (IIa)$$

Однако можно достигнуть одинакового конечного состояния и на любом обратимом пути, причем тогда требуется сообщить другое количество тепла:

$$dQ' = T dS,$$

но это количество тепла может быть также выражено для всех обратимых процессов в виде формулы

$$dQ' = dU + A p dv,$$

следовательно, уравнение (III), которое следует из двух последних соотношений, справедливо как для обратимых, так и для необратимых процессов.

К этим основным уравнениям присоединяются известные из гл. 2 дифференциальные уравнения между тремя любыми основными параметрами  $p, v$  и  $T$ . В дальнейшем дело сводится, главным образом, к тому, чтобы выразить через параметры  $p, v$  и  $T$  те величины, определяющие состояние, которые имеют более абстрактный характер и в большинстве случаев не могут быть измерены, а именно:

$U$  — внутренняя энергия;

$I$  — теплосодержание при постоянном давлении;

$S$  — энтропия.

При этом надо выбрать независимые переменные:  $v$  и  $T$ , или  $p$  и  $T$ , или  $p$  и  $v$ . В первом случае мы имеем четыре поверхности состояния:

$$p = f_1(v, T),$$

$$U = f_2(v, T),$$

$$I = f_3(v, T),$$

$$S = f_4(v, T)$$

и соответствующие им полные дифференциалы:

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT;$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT;$$

$$dI = \left( \frac{\partial I}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_v dT;$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT.$$

Такие соотношения можно написать и для двух других независимых переменных ( $pT$  или  $pv$ ).

**Удельные теплоемкости.** В основных уравнениях (I) и (II) встречается также количество тепла  $Q$ . Последнее, как известно, не является функцией состояния, и поэтому для него не может быть составлено уравнение, подобное написанному выше. Вследствие этого выгоднее иметь дело с величинами, которые являются функциями мгновенного состояния тела, и вместо  $Q$  вводить в расчеты теплоемкости  $c_p$  и  $c_v$ . Эти теплоемкости  $c_p$  и  $c_v$  тоже не являются в общем смысле параметрами состояния, так как они для различных состояний тела (например, для газов при различных давлениях) могут быть одинаковыми. Но, с другой стороны, для данного состояния тела они находятся вполне определенным образом, чего нельзя сказать о  $Q$ . Для  $c_p$  и  $c_v$  существуют простые зависимости с величинами, определяющими состояние. Если  $c$  — удельная теплоемкость, то справедливо равенство

$$dQ = c \cdot dT.$$

Следовательно, согласно уравнению (I)

$$c dT = dU + A p dv.$$

В случае изменения состояния при постоянном объеме, т. е.  $dv = 0$ , имеем

$$c_v dT_v = dU_v,$$

$$c_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_v,$$

или, как в гл. 1, идентично с

$$c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v. \quad (1)$$

Согласно уравнению (II) для постоянного объема

$$c_v dT_v = T dS_v,$$

следовательно,

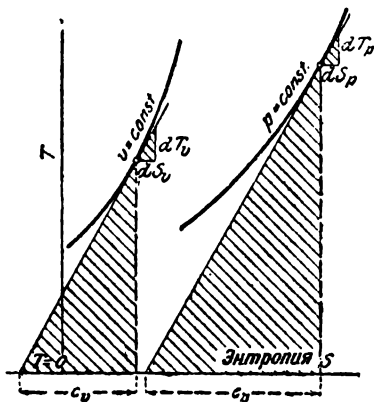
$$c_v = T \cdot \left( \frac{dS}{dT} \right)_v$$

идентично с

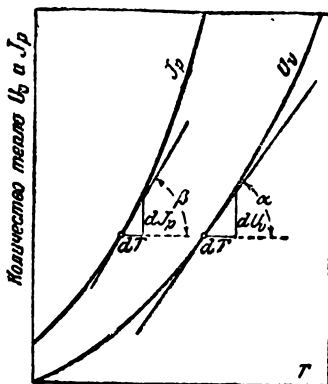
$$c_v = T \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v. \quad (2)$$

Графически эти соотношения изображены на фиг. 8 и 9. Ввиду того, что заштрихованные треугольники подобны, подкасательная линии

$v = \text{const}$  на диаграмме  $TS$  по уравнению (2) равна  $c_v$ , а по уравнению (1)  $c_p$  равно наклону касательной к кривой количества тепла  $Q_v (= U_v)$ , где  $T$  являются абсциссами (фиг. 9).



Фиг. 8.



Фиг. 9.

В случае процесса при  $p = \text{const}$  целесообразнее исходить из уравнения (1a), а именно

$$c dT = dI - Av dp,$$

следовательно, для  $p = \text{const}$

$$dp = 0,$$

$$c_p dT_p = dI_p,$$

$$c_p = \left( \frac{dI}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_p. \quad (3)$$

Можно также исходить и из уравнения (1). Тогда

$$c_p dT_p = dU_p + Ap dv_p,$$

отсюда

$$c_p = \left( \frac{dU}{dT} \right)_p + Ap \left( \frac{dv}{dT} \right)_p,$$

или

$$c_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + Ap \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (3a)$$

Из уравнения (II) следует

$$\begin{aligned} c_p dT_p &= T dS_p, \\ c_p &= T \cdot \left( \frac{dS}{dT} \right)_p. \end{aligned} \quad (4)$$

Графики уравнений (3) и (4), так же как и для  $c_v$ , изображены на фиг. 8 и 9.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ $Q$ , $U$ , $I$ , $S$ ЧЕРЕЗ $p$ , $v$ , $T$ , $c_p$ и $c_v$

а)  $v$  и  $T$  — независимые переменные

Исходим из уравнения (III)

$$TdS = dU + Ap dv,$$

откуда

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{Ap dv}{T},$$

если

$$U = f_1(T, v),$$

то

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT.$$

Вместе с тем

$$dS = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{T} + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \frac{dT}{T} + \frac{Ap dv}{T},$$

или

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + Ap \right] dv.$$

Но  $S$  — тоже функция  $T$ ,  $v$ :

$$S = f_2(T, v),$$

поэтому

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv.$$

Это уравнение при любых значениях  $dT$  и  $dv$  тождественно с предпоследним только тогда, когда коэффициенты при  $dT$  и  $dv$  равны. Отсюда следует

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad (5)$$

и

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T} \cdot \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + Ap \right]. \quad (6)$$

Из этих двух уравнений, дифференцируя первое по  $v$  при постоянном  $T$ , а второе по  $T$  при постоянном  $v$ , получаем в левой части первого уравнения

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial v},$$

а в левой части второго уравнения

$$\frac{\partial^2 S}{\partial v \partial T}.$$

Оба эти выражения согласно правилу дифференциального исчисления между собой равны; поэтому правые части уравнений тоже равны. Для первого уравнения

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial v} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial v},$$

для второго

$$\frac{\partial^2 S}{\partial v \partial T} = \frac{1}{T} \cdot \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} + A \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] - \frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T + Ap \right].$$

Приравнивая правые части этих уравнений, получим

$$A \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T + Ap \right],$$

итак,

$$\left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = AT \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - Ap. \quad (7)$$

Далее, из уравнения (6) имеем

$$\left( \frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = A \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (8)$$

Уравнение (7) дает возможность определить внутреннюю энергию через параметры  $p$ ,  $v$ ,  $T$ , а уравнение (8) определяет энтропию через те же параметры, во всяком случае если речь идет об изменении этих параметров с изменением объема при  $T = \text{const}$ .

При помощи уравнений (7), (8) и (5) можно также выразить полные дифференциалы от  $U$  и от  $S$  через параметры  $p$ ,  $v$  и  $T$ , т. е. дать изменения  $U$  и от  $S$  при любых процессах.

Выше мы имели

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT.$$

$\left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T$  известно из уравнения (7),  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$  согласно уравнению (1) есть  $c_v$ .

Поэтому

$$dU = \left[ AT \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - Ap \right] dv + c_v dT. \quad (9)$$

Приращение энтропии определяется из уравнения

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT.$$

Принимая во внимание уравнения (8) и (2), имеем

$$dS = A \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv + \frac{c_v}{T} dT. \quad (10)$$

Для бесконечно малого количества сообщаемого тепла при изменении состояния имеем

$$dQ = AT \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv + c_v dT, \quad (11)$$

так как

$$dQ = T dS.$$

Теперь, если известно уравнение состояния, связывающее  $p$ ,  $v$ ,  $T$  для какого-либо тела, то можно при помощи уравнений (9), (10) и (11) подсчитать изменения внутренней энергии и энтропии, а также сообщенное или отведенное тепло для любого определенного изменения состояния, если известно  $c_v$ . Но и само  $c_v$ , как это будет указано ниже, определяется через уравнения состояния.

### Применение предыдущих выводов к идеальным и реальным газам

Для реальных газов со времени опытов Реньо и Джоуля известно, что запас внутренней энергии в них при изотермическом увеличении или уменьшении объема остается неизменным. Воздух под давлением в 10 *атм* обладает при постоянной температуре той же внутренней энергией  $U$ , что и воздух под давлением в 1 *атм*. Это следует также из уравнения (7), следовательно, из обоих начал термодинамики при предположении, что газы следуют уравнению состояния

$$pv = RT,$$

т. е.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v},$$

следовательно, по уравнению (7)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = \frac{AT \cdot R}{v} - Ap = Ap - Ap = 0.$$

Итак, если идеальный газ изотермически расширяется или сжимается, то его внутренняя энергия не изменяется. Можно сделать из этого и обратное заключение: если газ сжимается или расширяется так, что внутренняя энергия не может измениться, например, если газ перетекает из одного теплоизолированного сосуда в такой же другой, причем также не производится никакой работы, то температура этого газа должна оставаться постоянной (опыты Джоуля).

Когда газ претерпевает любое другое изменение состояния, например, адиабатическое сжатие или расширение с совершением внешней работы, то согласно уравнению (9)

$$dU = c_v dT.$$

Изменение его внутренней энергии будет такое же, как при одинаковом изменении температуры в случае постоянного объема.

Это уравнение имело широкое применение в т. I при рассмотрении изменения состояния газов.

Уравнения (10) и (11) переходят поэтому в ранее известное уравнение тепла и уравнение, определяющее энтропию (т. I, гл. 22 и 27).

### Удельные теплоемкости идеальных газов

Так как внутренняя энергия  $U$  не изменяется с изменением объема и давления при  $T = \text{const}$ , то  $U$  есть функция только температуры.

Таким образом имеем

$$U = f(T) + \text{const.}$$

Далее, согласно уравнению (1)

$$c_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v.$$

Так как в выражении для  $U$  объем не участвует, то также можно написать

$$c_v = \frac{1}{\rho} \frac{dU}{dT},$$

и поэтому

$$c_v = \frac{df(T)}{dT} = f'(T),$$

т. е. удельная теплоемкость  $c_v$  может быть также функцией температуры; для всех давлений и плотностей при одинаковой температуре она одинакова. Она может быть и вообще постоянной, тогда  $f'(T) = \text{const}$ , но, как доказывалось в т. I, она растет с температурой (см. также гл. 6).

Перегретый пар можно себе представить настолько разреженным, что он будет следовать закону для идеальных газов. В таком случае его удельная теплоемкость  $c_v$  зависит только от температуры, а именно возрастает с повышением ее:

При этом состоянии газа  $c_v$  обозначается  $c_{v0}$ , т. е.  $c_v$  для  $p \approx 0$ .

### Реальные газы

Газы, которые в точности следуют уравнению

$$pv = RT,$$

называются идеальными газами. Реальные газы в широких интервалах давлений и температур проявляют известное отклонение от этого уравнения. Поэтому сделанные выше заключения могут быть справедливыми для реальных газов лишь с известным ограничением. В действительности внутренняя энергия изменяется с изменением объема даже и тогда, когда температура остается неизменной; и если внутренняя энергия остается неизменной, в то время как объем возрастает, то изменяется и температура. Томсон и Джоуль первые обнаружили это и нашли, что у всех газов за исключением водорода температура при возрастании объема падает (т. I, гл. 59).

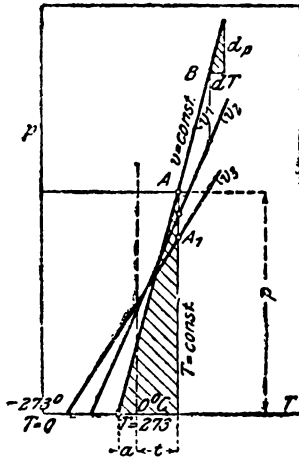
### Следствия, выведенные на основании опытов с перегретыми парами

Многочисленные опыты с парами показали, что при нагревании их при постоянном объеме давление, так же как и у газов, возрастает пропорционально абсолютной температуре, т. е.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \text{const}.$$

Нужно заметить, что в отличие от газов эта постоянная, т. е. повышение давления для  $1^\circ$ , не равна  $\frac{p}{T}$ . Более точным соответственно фиг. 10 является равенство

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{a + t},$$



Фиг. 10.

в котором  $a$  для одного и того же процесса  $v = \text{const}$  — величина постоянная, а для разных объемов является переменной. Для перегретою водяного пара эта формула была в точности подтверждена мюнхенскими опытами (т. I, гл. 44)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Против его абсолютной точности для водяного пара говорят другие соотношения (см. гл. 6 и 9).



Если перегретый пар расширяется изотермически, линия  $AA_1$ , то по уравнению (7)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = AT \cdot \frac{p}{a + t} - Ap = Ap \cdot \left[\frac{T}{a + t} - 1\right].$$

Опыты дают, что  $a < 273$  (фиг. 10), поэтому выражение в скобках в правой части всегда положительно, и внутренняя энергия пара определенной температуры тем более, чем больше объем и чем ниже давление. Однако с падением давления разность (в скобках) убывает, так как  $a$  становится больше и пар по своим свойствам приближается к идеальным газам. Возрастание внутренней энергии пара при изотермическом расширении идет, конечно, за счет части сообщаемого тепла.

### в) $p$ и $T$ — независимые переменные

Дальнейшие рассуждения точно тем же путем, как и в разделе „а“ приводят к определению внутренней энергии, энтропии и сообщенного тепла. Но в этом случае более целесообразно производить подсчеты с  $c_p$  вместо  $c_v$  и с теплосодержанием  $I$  вместо внутренней энергии  $U$ . Поэтому применим второй вид основного уравнения — уравнение (1а),

$$dQ = dI - Av dp,$$

или, соединяя с третьим основным уравнением (уравнение III),

$$T dS = dI - Av dp,$$

откуда

$$dS = \frac{dI}{T} - \frac{Av}{T} dp.$$

Но ввиду того что

$$I = f(p, T),$$

и

$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p dT, \quad (12)$$

поэтому

$$dS = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \cdot \left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T - Av\right] dp.$$

С другой стороны,

$$S = f_1(p, T)$$

и

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp. \quad (13)$$

Если последние два уравнения будут идентичны для всех значений  $dT$  и  $dp$ , то коэффициенты при  $dT$  и  $dp$  должны быть в обоих случаях равны. Следовательно,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p, \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T} \cdot \left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T - Av\right]. \quad (15)$$

Дифференцируем первое уравнение по  $p$  при постоянном  $T$  и второе по  $T$  при постоянном  $p$ , тогда левые части уравнений примут вид:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} \text{ и } \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T},$$

будут, следовательно, равны. Вследствие этого будут равны и правые части.

На основании этого

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 I}{\partial T \partial p} = \frac{1}{T} \cdot \left[ \frac{\partial^2 I}{\partial p \partial T} - A \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] - \frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial I}{\partial p} \right)_T - Av \right]$$

или

$$A \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial I}{\partial p} \right)_T - Av \right],$$

следовательно,

$$\left( \frac{\partial I}{\partial p} \right)_T = -AT \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + Av. \quad (16)$$

Вместе с тем теплосодержание, поскольку дело касается его изменений с давлением при изотермическом изменении состояния, также выражается через  $p$ ,  $v$  и  $T$ .

Для одновременного изменения энтропии из уравнений (15) и (16) следует

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -A \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (17)$$

Изменения  $I$  и  $S$  при любых процессах следуют из уравнений (12) и (13), если принять во внимание, что по уравнению (3)

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

и по уравнению (4)

$$T \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = c_p,$$

тогда

$$dI = c_p dT - A \cdot \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp, \quad (18)$$

$$dS = \frac{c_p}{T} dT - A \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp, \quad (19)$$

$$dQ = c_p dT - AT \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp. \quad (20)$$

Эти уравнения в точности соответствуют уравнениям (7) — (11), указанным выше в пункте „а“. Применение их см. в гл. 11.

**Примеры.** 1. При адиабатических изменениях состояния из уравнений (18) и (19) при  $dS = 0$  будем иметь

$$dI = Av dp.$$

На адиабате в координатах  $p\nu$  фиг. 11 одна из площадок, параллельная оси объемов, равна приращению  $I$ , что также непосредственно следует из уравнения (2).

Вообще для любого изменения состояния газа, так как

$$\left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p},$$

по уравнению (18) следует, что

$$dI = c_p dT$$

или

$$dI = \frac{c_p}{R} d(p\nu) = \frac{Ak}{k-1} d(p\nu), \quad (18a)$$

следовательно,

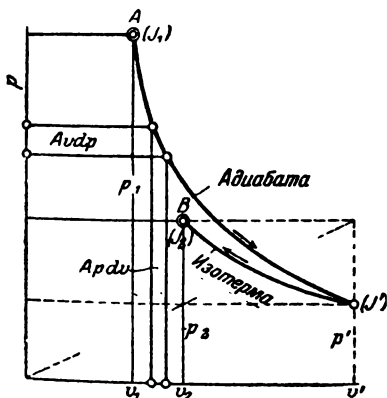
$$I_2 - I_1 = \frac{Ak}{k-1} (p_2\nu_2 - p_1\nu_1). \quad (18b)$$

Справедливость этого уравнения видна также из фиг. 11, если провести два процесса, переходя из  $A$  и  $B$  сначала по адиабате, а потом по изотерме. В первом процессе  $I$  изменяется следующим образом:

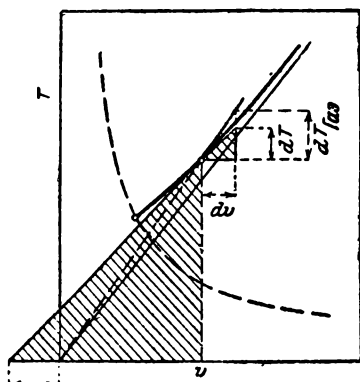
$$I' - I_1 = A \frac{k}{k-1} (p'\nu' - p_1\nu_1). \quad (18c)$$

Во втором  $p\nu$  остается неизменным, так что  $p'\nu' = p_2\nu_2$  и, следовательно,  $I' - I_1 = I_2 - I_1$ .

Уравнения (18a) и (18b) справедливы только для перегретых паров; пары насыщенные хотя и могут изменяться по адиабате  $p\nu^k = \text{const}$ , но подчиняются этим уравнениям только приближенно.



Фиг. 11.



Фиг. 12.

В частности, если переходить (фиг. 11) из  $A$  в  $I'$  по адиабате, а из  $I'$  в  $B$  по кривой постоянного теплосодержания (процесс дросселирования), то уравнение (18c) оказывается справедливым, хотя  $p'\nu' \neq p_2\nu_2$ , так как кривые дросселирования являются равнобокими гиперболами только для идеальных газов.

2. Особый интерес представляет изменение теплосодержания  $I$  в функции давления при постоянной температуре.

Для идеальных газов, подчиняющихся уравнению  $p\nu = RT$ , в уравнении (18) выражение в квадратных скобках, стоящее перед  $dp$ , всегда равно нулю, следовательно, изменение теплосодержания  $dI$  не зависит от давления, а за-

висит только от температуры. Таким образом при  $T = \text{const}$  ( $dT = 0$ )  $l$  для всех давлений одинаково.

Напротив, выражение в скобках в уравнении (18) имеет всегда положительное значение для реальных газов и перегретых паров, в особенности если они находятся в состоянии, близком к насыщению. На диаграмме  $Tv$  для этих тел (фиг. 12, а также 13 и 45) выражение  $\left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right]$  изображается отрезком  $b$  (фиг. 12), т. е. разностью между подкасательной и абсциссой; эта разность обычно бывает положительной. Тогда уравнение (18) при  $dT = 0$  дает величину

$$\left( \frac{dl}{dp} \right)_T = -A \cdot \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] = -A \cdot b,$$

которая является отрицательной.

При возрастающем давлении ( $dp$  положительно)  $dl$ , следовательно, всегда отрицательно, т. е. при возрастающем давлении теплосодержание для одинаковой температуры убывает; при падающем давлении ( $-dp$ ) теплосодержание  $dl$  возрастает, фиг. 28 гл. 9.

Из этого следует, например, что в диаграмме  $lS$  для водяного пара кривые постоянной температуры в области перегретого пара должны повышаться в сторону уменьшения давления.

Так как из гл. 11 (дросселирование) известно, что реальные газы и перегретые пары в пределах обычного рабочего состояния при дросселировании всегда охлаждаются, а также вследствие того, что выражение в скобках в уравнении (18) обычно положительно, то вышеприведенный закон можно выразить так: в пределах состояния, в которых реальные газы и перегретые пары при дросселировании охлаждаются, теплосодержание при постоянной температуре возрастает с уменьшением давления. Только в пределах состояния, лежащих выше так называемых инверсионных точек (гл. 12), в которых дросселирование сопровождается нагреванием, теплосодержание при постоянной температуре убывает с уменьшением давления. В самом инверсионном состоянии при небольших изменениях давления теплосодержание остается неизменным (как и для случая идеальных газов).

### с) $p$ и $v$ — независимые переменные

В этом случае вывод может быть сделан проще, чем в пунктах „а“ и „б“. Для изменения внутренней энергии, вследствие того что  $U = f(p, v)$ , имеем

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_v dp + \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_p dv.$$

Но

$$\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v,$$

и по уравнению (I)

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = c_v,$$

поэтому

$$\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_v = c_v \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v. \quad (21)$$

Далее

$$\left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p$$

и по уравнению (3а)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = c_p - Ap \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

поэтому

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p = \left[ c_p - Ap \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p = c_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p - Ap. \quad (22)$$

Уравнения (21) и (22) применяются при изменениях состояния при постоянном объеме или постоянном давлении. Для любых изменений состояния будем иметь

$$dU = c_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \left[ c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p - Ap \right] dv. \quad (23)$$

Приращение энтропии по уравнению (III) будет

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{Ap dv}{T},$$

следовательно, принимая во внимание уравнение (23),

$$dS = \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv, \quad (24)$$

и отсюда количество тепла

$$dQ = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv. \quad (25)$$

**Примеры. 1.** Вывести изменение давления в зависимости от объема при адиабатическом процессе.

При  $dS = 0$  или  $dQ = 0$  из уравнения (24) или (25) получаем

$$0 = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv,$$

следовательно,

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_S = - \frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v} = - \frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}. \quad (26)$$

Для газов (т. I)

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_S = - \frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{p}{v}$$

из уравнения (26) получается при

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}.$$

Для перегретых паров согласно фиг. 10 имеем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{a+t} \quad (a < 273). \quad (27)$$

Следовательно,  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)$  больше, чем для газов, и как изображено на фиг. 12 (см. также т. I и кривые в координатах  $vT$  табл. Па, т. I),

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{b+v}{273+t} > \text{чем для газов}, \quad (28)$$

где  $b$  при увеличении перегрева при  $p = \text{const}$  становится все меньше и для газов превращается в нуль, поэтому имеем

$$\frac{dp}{dv} = - \frac{c_p p (273+t)}{c_v v (a+t)} \cdot \frac{1}{1 + \frac{b}{v}}.$$

При сравнении с уравнением

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\text{газ}} = - \frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{p}{v}$$

видно, что адиабата перегретых паров не может быть гиперболой, как это обыкновенно принимается при технических вычислениях; тогда при адиабатических изменениях выражение

$$\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{273+t}{a+t} \cdot \frac{1}{1 + \frac{b}{v}}$$

должно было бы оставаться неизменным, чего, однако, не наблюдается.

Во всяком случае показатель адиабаты не равен отношению  $\frac{c_p}{c_v}$ , как это имеет место для газов. Таким образом обычный показатель 1,3 для адиабаты перегретого пара  $p v^{1,3} = \text{const}$  не равен отношению  $\frac{c_p}{c_v}$ .

2. Для изменения давления в зависимости от объема при изотермическом изменении состояния при

$$T = f(p, v)$$

имеем

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv$$

при

$$dT = 0$$

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T = - \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v}. \quad (28a)$$

Для газов, следующих уравнению  $p v = RT$ , получим

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T = - \frac{p}{v},$$

т. е. изотерма есть равнобокая гипербола, как это должно быть согласно уравнению состояния при  $T = \text{const}$ . Газы, не подчиняющиеся характеристическому уравнению, как и вообще все газы очень высоких плотностей, имеют изотермы другого вида [см., например, уравнение (1) гл. 15].

Из сравнения уравнений (26) и (28) обнаруживается, что для любых однородных тел наклоны адиабат и изотерм, проходящих через одинаковые точки  $p$  и  $v$ , относятся, как <sup>1</sup>

$$\frac{\left(\frac{dp}{dv}\right)_S}{\left(\frac{dp}{dv}\right)_T} = \frac{c_p}{c_v}. \quad (29)$$

Заменяя обе кривые гиперболами в общем виде, получим

$$p \cdot v^m = \text{const} \quad (\text{политропа}),$$

$$p \cdot v^k = \text{const} \quad (\text{адиабата}),$$

так как

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T = -m \cdot \frac{p}{v}, \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_S = -k \cdot \frac{p}{v},$$

получаем для любых тел

$$k = \frac{c_p}{c_v} \cdot m,$$

и следовательно, если  $m = 1$  (идеальные газы),

$$k = \frac{c_p}{c_v}.$$

3. Из уравнения (23) следует, что при  $dS = 0$  и  $dU = -Ap dv$ . Таким образом под адиабатой в координатах  $pv$  одна из площадок  $Ap dv$  фиг. 11, параллельная оси давлений, определяет не только абсолютную работу газа, но также и изменение внутренней энергии.

Для газов имеем

$$dU = \frac{1}{k-1} \cdot d(pv).$$

## 6. Общее соотношение между теплоемкостями $c_p$ и $c_v$

Разность между  $c_p$  и  $c_v$ , как указано в т. I, для одного и того же газа неизменна, хотя  $c_p$  и  $c_v$  сами могут изменяться с температурой. Для какого-либо определенного газа

$$c_p - c_v = AR$$

и для всех газов

$$mc_p - mc_v = 1,985,$$

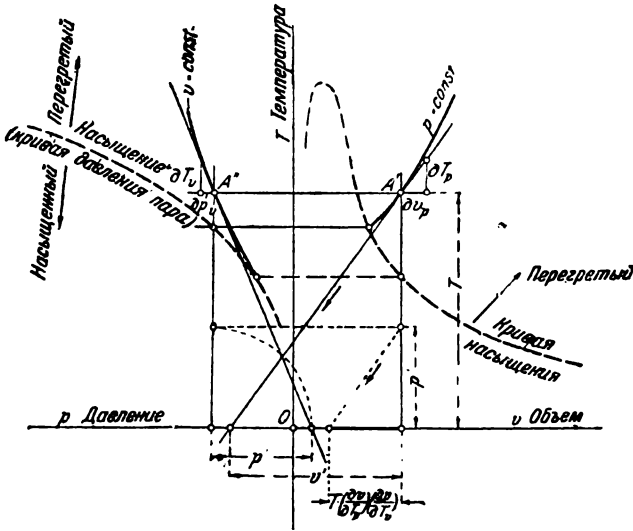
где  $m$  — молекулярный вес газа. Эти соотношения теряют, однако, свою точность и становятся недействительными, если исследуемое тело не подчиняется уравнению

$$p \cdot v = RT,$$

как, например, перегретые пары, когда они находятся более или менее близко к кривой насыщения или даже подчиняются совершенно другому закону, например, закону для капельных жидкостей.

<sup>1</sup> Eichelberg, Forsch.-Arb., 220.

Соотношения, приведенные в гл. 2 и 5, дают возможность определить разность  $c_p - c_v$  для любого однородного тела, законы состояния которого при постоянном давлении и объеме известны.



Фиг. 13

Тепло, сообщаемое при любом процессе, выражается согласно гл. 5 уравнением (11):

$$dQ = AT \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv + c_v dT.$$

Если отнести это соотношение к изменению состояния при постоянном давлении, то, так как

$$dQ = c_p dT_p,$$

$$c_p dT_p = AT \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv_p + c_v dT_p,$$

следовательно,

$$c_p - c_v = AT \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{dv}{dT} \right)_p,$$

или по гл. 1

$$\left( \frac{dv}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

и, следовательно,

$$c_p - c_v = AT \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (1)$$

Подобное же соотношение следует из уравнения (20) гл. 5, пункт „b“, если последнее применить к изменению состояния при постоянном объеме. Фиг. 13 дает график для уравнения (1). Подкастель-



ные  $v'$  к изобаре диаграммы в координатах  $vT$  и  $p'$  к изохоре диаграммы в координатах  $pT$  выражаются следующим образом:

$$v' = T \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad p' = T \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v.$$

Начерченная более жирно линия на оси  $v$  по построению равна  $\frac{p'v'}{T}$ ; следовательно, она равна правой части уравнения (1), разделенной на  $A$ .

Для газов уравнения (1) имеем известное уже выражение согласно гл. 1 (пример)

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{v} \cdot \frac{v}{T} = \frac{R}{T}$$

и

$$c_p - c_v = AR.$$

Для перегретых паров, как указано в гл. 5, как изменение давления при нагревании при постоянном объеме  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ , так и изменение объема  $\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$  при нагревании при постоянном давлении больше, чем для идеальных газов. Поэтому произведение этих величин и подавно больше, чем произведение их для идеальных газов.

А потому по уравнению (1) следует, что для перегретых паров

$$c_p - c_v > AR$$

(например, для водяного пара  $R=47,1$ ).

Если написать согласно гл. 5, пункт „с“, пример 1

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{p}{a+t} \cdot \frac{b+v}{273+t},$$

то получится

$$c_p - c_v = A \cdot T \cdot \frac{p}{a+t} \cdot \frac{b+v}{273+t},$$

или

$$c_p - c_v = A \cdot \frac{p(b+v)}{a+t}. \quad (2)$$

При  $b=0$ ,  $a=273$  (газообразное состояние) отсюда получилось бы опять

$$c_p - c_v = A \cdot \frac{pv}{T} = AR.$$

Для перегретого пара, например, давления в 10 *ата* на границе кривой насыщения согласно т. I  $a=175^\circ$  при  $t=t_s=179,1^\circ$ ,  $v=v_s=0,198 \text{ м}^3/\text{кг}$ . Из таблицы  $TvS$  (т. I, приложение), проведя касательную к кривой  $p=10 \text{ ата}$ , можно получить по диаграмме в координатах  $Tv$ :

$$T_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{1680},$$

а так как

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{b + v}{T},$$

то

$$b + v = \frac{(273 + 179,1)}{1680} = 0,269.$$

Из уравнения состояния Линде (г. 1)

$$pv = 47,1T - p(1 + 0,000002p) \cdot \left[0,031 \left(\frac{373}{T}\right)^3 - 0,0052\right],$$

при дифференцировании по  $T$  при  $p = \text{const}$  имеем

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{47,1}{p} + (1 + 0,000002p) \cdot 0,093 \cdot \left(\frac{373}{T}\right)^3 \frac{1}{T}. \quad (3)$$

При  $p = 10$  ата,

$$T = 179,1 + 273 = 452,1$$

получаем

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{6,09}{10\,000} = \frac{1}{1\,642},$$

таким образом

$$b + v = \frac{452,1}{1\,642} = 0,275,$$

$$c_p - c_v = \frac{1}{427} \cdot \frac{10 \cdot 10\,000 \cdot 0,275}{175,5 + 179,1} = 0,1815,$$

а для газа получили бы

$$c_p - c_v = \frac{1,985}{18,016} = 0,11.$$

**Зависимость теплоемкостей  $c_p$  и  $c_v$  от давления при постоянной температуре.**

Для газов  $c_p$  и  $c_v$  не зависят от давления (гл. 5, пункт „а“). Но эта независимость перестает существовать, как только законы для газов теряют свою применимость. Ниже указан способ, как определяется изменение  $c_p$  и  $c_v$  в зависимости от давления или объема.

Из изменения состояния при постоянном давлении следует

$$T \cdot dS_p = c_p \cdot dT_p$$

$$\text{или } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \text{ [уравнение (4), гл. 5].}$$

Далее в гл. 5, пункт „б“ в уравнении (17) было определено, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -A \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Продифференцировав эти уравнения по  $p$  при постоянном  $T$  или по  $T$  при постоянном  $p$ , получим

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$$

и

$$\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = -A \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p.$$

Левые части равны поэтому

$$\left( \frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -AT \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p. \quad (4)$$

Подобный же вывод дает соответствующее соотношение для  $c_v$ . Из изменения состояния при постоянном давлении прежде всего следует

$$T \cdot dS_v = c_v \cdot dT_v$$

или

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T}.$$

Далее, в гл. 5, пункт „а“ было выведено

$$\left( \frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = A \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v.$$

Если дифференцировать первое уравнение по  $v$  при постоянном  $T$ , второе по  $T$  при постоянном  $v$ , то левые части этих уравнений опять будут равны и получится

$$\left( \frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = AT \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v. \quad (5)$$

Если требуется иметь вместо зависимости от объема, как в последнем уравнении для  $c_v$ , зависимость от давления, то следует написать

$$\left( \frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = \left( \frac{\partial c_v}{\partial p} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T,$$

и, пользуясь уравнением (5), получим

$$\left( \frac{\partial c_v}{\partial p} \right)_T = AT \frac{\left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v}{\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T}. \quad (5a)$$

Уравнения (4) и (5) прежде всего устанавливают независимость  $c_p$  и  $c_v$  для идеальных газов от объема и давления. Для таких газов на диаграмме  $vT$  линии одинакового давления, а в диаграмме  $pT$  линии одинакового объема суть прямые, проходящие через начало координат, поэтому  $\frac{\partial v}{\partial T}$  для одинакового давления неизменно и  $\frac{\partial p}{\partial T}$  неизменно для одинакового объема. Из этого следует:

$$\left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p = 0 \quad \text{и} \quad \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = 0,$$

следовательно,

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T = 0,$$

откуда

$$c_p = \text{const} + f_1(T), \quad c_v = \text{const} + f_2(T),$$

т. е.  $c_p$  и  $c_v$  могут быть только функциями температуры, но не давления или объема.

**Изменение удельной теплоемкости на основании уравнения состояния Ван-дер-Ваальса.**

Уравнение

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

определяет состояние перегретых паров до предела насыщения. Как было показано,  $a$  и  $b$  неизменны для широких областей поверхности состояния, поэтому путем соответствующего выбора значений  $a$  и  $b$ , основанного на опытах, можно достаточно точно выразить при помощи этого уравнения состояние вещества для узких пределов его изменения.

Какие следствия можно вывести из этого уравнения для изменяемо сти  $c_p$  и  $c_v$  в зависимости от давления?

Если написать уравнение в форме

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v - b}$$

и дифференцировать его по  $T$  при  $v = \text{const}$ , то получим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b}.$$

Для одного и того же объема  $v = \text{const}$   $\frac{\partial p}{\partial T}$  оказывается постоянным. В диаграмме  $p, T$  по этому уравнению линии  $v = \text{const}$  суть прямые с тем большим наклоном к оси  $T$ , чем меньше объем и, следовательно, чем больше давление при одинаковой температуре (фиг. 10).

В гл. 5 (пункт „а“) было обращено особое внимание на то, что пары различных жидкостей и, в частности, водяной пар в действительности, как подтверждает опыт, следуют вышеуказанной зависимости, конечно, в пределах точности опыта.

Приняв такое допущение, можно написать

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0,$$

что справедливо для любых объемов. Таким образом не только для газов, которые следуют уравнению  $pv = RT$ , но также и для паров, подчиняющихся уравнению Ван-дер-Ваальса или по крайней мере содержащих прямолинейные изохоры в диаграмме  $pT$ , можно написать, принимая во внимание уравнение (5а), что

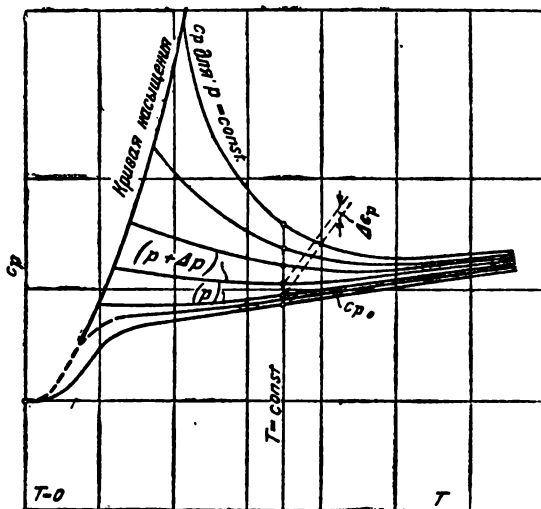
$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T = 0, \quad c_v = \text{const} + f(T) = (c_v)_0,$$

т. е. удельная теплоемкость не изменяется с давлением и объемом, а зависит только от температуры.

Иначе ведет себя при тех же обстоятельствах  $c_p$ . В диаграмме  $vT$  линии одинакового давления не являются прямыми ни по уравнению Ван-дер-Ваальса, ни по данным непосредственного опыта (см., например, линии  $p = \text{const}$  на диаграмме состояния водяного пара, т. 1). Общий вид этих кривых дает, например, фиг. 25. Поэтому также и  $\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$  не равно нулю, а имеет некоторое конечное отрица-

тельное значение, абсолютная величина которого возрастает не только при  $p = \text{const}$  и падающей температуре, но также и при одинаковой температуре и возрастающем давлении<sup>1</sup>.

Отсюда, принимая во внимание уравнение (4), прежде всего следует, что  $c_p$  при постоянной температуре с возрастанием давления становится больше. Однако чем больше перегретый пар приближается к газообразному состоянию, т. е. чем меньше его давление при данной температуре, тем ближе должны быть значения  $c_p$  к значению  $c_{p_0}$  для газа (при той же температуре). На основании этих рассуждений должна опреде-



Фиг. 14.

делиться закономерность протекания  $c_p$ , как это показывает фиг. 14, где по оси абсцисс отложены  $T$ . При постоянной температуре  $c_p$  возрастает с давлением и при более низкой температуре это возрастание больше, нежели при высокой. Такие же изменения  $c_p$  для водяного пара показали и мюнхенские опыты.

При более высоких температурах все кривые  $c_p$  должны загигаться вверх (фиг. 14), так как для газов  $c_{p_0}$  с температурой возвра-

<sup>1</sup> Если взять  $\rho$  как радиус кривизны кривых фиг. 25, то будем иметь

$$\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}}{\rho}$$

При падающей температуре  $\rho$  будет меньше,  $\frac{\partial v}{\partial T}$  будет больше, следовательно, по обеим причинам  $\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$  будет больше.

стает. Однако при более низких температурах кривые могут также загнуться вверх, так как с приближением к области насыщения кривизна линий  $p = \text{const}$  становится больше и (фиг. 25) поэтому  $\frac{\partial v}{\partial T^2}$  сильно возрастает. При очень низких давлениях может иметь место непрерывное падение, во всяком случае до температур значительно низших, чем при более высоком давлении.

Подобного же рода заключения можно сделать и из переменности  $c_p - c_v$ . Если  $c_v$  постоянно для различных давлений при  $t = \text{const}$ , а  $c_p - c_v$  изменяется с изменением давления, то  $c_p$  с увеличением давления должно увеличиваться именно настолько, насколько увеличивается  $c_p - c_v$ .

Если теперь сравнить изменение  $c_p$  между двумя температурами (при одинаковом давлении), полученное по уравнению Ван-дер-Ваальса, с изменением, полученным на основании мюнхенских опытов, то видно, что в последнем случае возрастание  $c_p$  больше. Из этого следует, что основное положение, из которого исходили выше, а именно прямолинейность изохор на диаграмме  $pT$ , для водяного пара только приближенно, и изохоры мюнхенских опытов с объемами для водяного пара должны иметь неуловимую кривизну.

Отсюда можно сделать заключение, что, исходя из соотношений  $p$ ,  $v$  и  $T$ , если они выражены графически или аналитически, невозможно дать точные значения  $c_p$ , так как малейшее отклонение изохоры от прямолинейного пути может значительно повлиять на результаты. Еще труднее ожидать, что  $c_p$  будет подсчитано верно, если исходить из эмпирических уравнений состояния, которые только в узкой области соответствуют опытным данным. Некоторые прежние приближенные уравнения состояния привели к совершенно неверным выводам относительно зависимости удельной теплоемкости от давления и температуры.

Напротив, уравнение состояния Линде, которое было выведено на основании очень точных мюнхенских опытов для пара, находящегося вблизи насыщения, дало возможность ясно установить увеличение  $c_p$  с увеличением давления и его уменьшение с повышением температуры при постоянном давлении.

Вообще же можно сделать заключение, что все перегретые пары, состояние которых изменяется по прямым или близким к прямым изохорам, должны обнаружить для  $c_p$  типичное протекание по данным мюнхенских опытов, полученным для перегретого водяного пара.

$c_v$  изменяется значительно меньше  $c_p$ .

Общее выражение для  $c_p$  на основании уравнения Ван-дер-Ваальса может быть легко выведено следующим образом:

В выражении

$$c_p - c_v = AT \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

$c_v$  согласно сказанному выше равно  $c_{v_0}$ , т. е. равно значению теплоемкости для газа и, следовательно, зависит только от температуры, как бы велико ни было давление

Делаем подстановку:

$$c_p - (c_{v_0})_T = AT \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (6)$$

Здесь удобнее оперировать с приведенными параметрами  $p$ ,  $v$  и  $T$  (см. гл. 12 и 13, т. II).

Тогда будем иметь в уравнении (11):

$$\begin{aligned} T \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p &= \tau \cdot T_k \cdot \left( \frac{\partial \pi}{\partial \tau} \right)_v \cdot \frac{p_k}{T_k} \cdot \left( \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right)_p \cdot \frac{v_k}{T_k} = \\ &= \tau \cdot \frac{p_k v_k}{T_k} \cdot \left( \frac{\partial \pi}{\partial \tau} \right)_\varphi \cdot \left( \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right)_p. \end{aligned}$$

При подстановке этого в уравнение (6) имеем

$$\frac{p_k \cdot v_k}{T_k} = \frac{3}{8} R,$$

тогда

$$c_p - (c_{v_0})_T = \frac{3}{8} AR\tau \cdot \left( \frac{\partial \pi}{\partial \tau} \right)_\varphi \left( \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right)_\pi; \quad (7)$$

по приведенному уравнению Ван-дер-Ваальса

$$\left( \pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) (3\varphi - 1) = 8\tau,$$

$$\left( \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right)_\pi = \frac{1}{3} \frac{3\varphi - 1}{T - \frac{1}{4} \frac{(3\varphi - 1)^2}{\varphi^3}}$$

и

$$\left( \frac{\partial \pi}{\partial \tau} \right)_\varphi = \frac{8}{3\varphi - 1}.$$

Вместе с тем из уравнения (7)

$$c_p - (c_{v_0})_T = RA \cdot \frac{\tau}{T - \frac{1}{4} \frac{(3\varphi - 1)^2}{\varphi^3}}, \quad (8)$$

где  $c_p$  для каждого состояния перегретого пара может быть подсчитано, если известно  $c_v$  для газа при соответствующей абсолютной температуре  $T = \tau \cdot T_k$ .

При  $(c_{p_0})_T - (c_{v_0})_T = AR$  будем также иметь

$$c_p - (c_{p_0})_T = AR \cdot \left( \frac{\tau}{T - \frac{1}{4} \frac{(3\varphi - 1)^2}{\varphi^3}} - 1 \right) \quad (9)$$

и при

$$k_0 = \left( \frac{c_{p_0}}{c_{v_0}} \right)_T$$

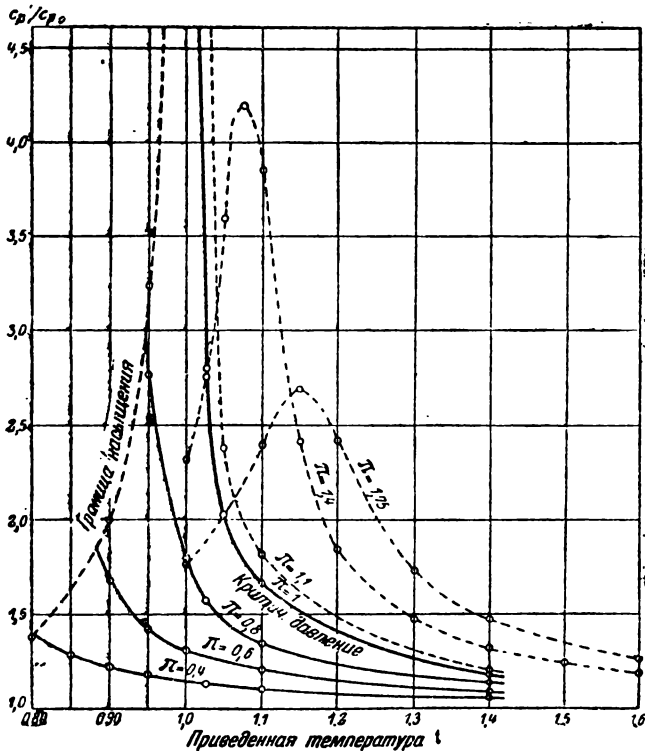
$$\left( \frac{c_p}{c_{v_0}} \right)_T = 1 + \frac{k_0 - 1}{k_0} \cdot \frac{1}{\frac{4\varphi\tau}{\left( 3 - \frac{1}{\varphi} \right)^2 - 1}} \quad (10)$$

или

$$c_p = c_{p0} + \frac{AR}{\left(3 - \frac{1}{\varphi}\right)^2 - 1}. \quad (10a)$$

Если положить в основание неприведенное уравнение Ван-дер-Ваальса, т. е.

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



Фиг. 15.

то таким же образом получится

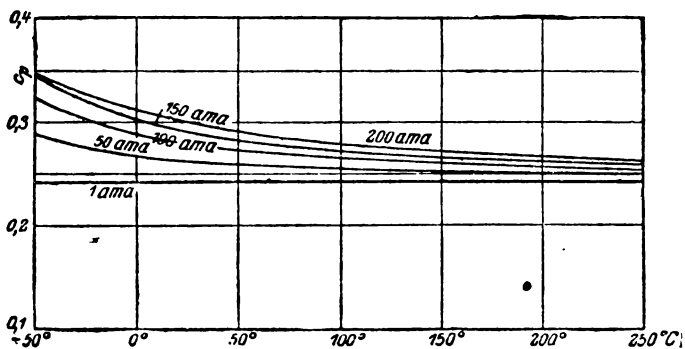
$$c_p = c_{p0} + \frac{AR}{2a \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2 - 1}. \quad (10b)$$

На фиг. 15 отношения  $\frac{c_p}{c_{p0}}$  согласно уравнению (10) при  $k_0 = 1,4$  нанесены как ординаты, а приведенные температуры — как абсциссы, причем точки одинаковых давлений соединены между собой линиями. Сплошные линии принадлежат к области, лежащей ниже критического давления, а пунктирные — к области выше его. Первые оканчиваются



у линии насыщения и показывают типичное протекание удельной теплоемкости в области перегрева вблизи кривой насыщения, установленное мюнхенскими опытами для перегретого пара. Верхнюю границу этого ряда кривых образует кривая приведенного критического давления  $\pi=1$ , приближающаяся асимптотически к ординате  $\varphi=1$ , так как в критической точке при  $\tau=1$ ,  $\pi=1$  и  $\varphi=1 \dots c_p = \infty$ .

Нижняя граница образуется горизонтальными линиями  $\frac{c_p}{c_{p0}}=1$ . Для того чтобы найти истинные значения  $c_p$  для перегретого пара, нужно  $c_{p0}$ , относящееся к определенной температуре, помножить на отношение  $\frac{c_p}{c_{p0}}$ , относящееся к той же температуре. Так как  $c_{p0}$  для всех газов увеличивается с температурой, то кривые постоянного давления



Фиг. 16.

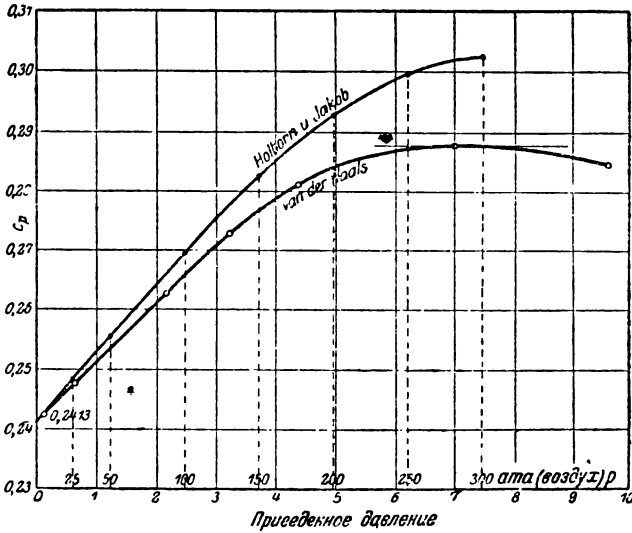
на диаграмме истинной удельной теплоемкости должны проходить через низкие точки, положение которых определяется протеканием  $c_{p0}$ . Явление это также известно для перегретого пара.

Пунктирные кривые показывают наивысшие значения отношений  $\frac{c_p}{c_{p0}}$ , которые тем меньше, чем выше давление. При температурах, более удаленных от критической, пунктирные кривые имеют протекание, подобное сплошным кривым. Значения  $c_p$ , принадлежащие этой области, были установлены Нозлем при опытах с дросселированием воздуха<sup>1</sup>. Они нанесены на фиг. 16. Так как эти значения лежат в области между  $\tau=2$  и 4, то они соответствуют продолжению пунктирных кривых вправо фиг. 15. Как видно, закономерность протекания кривых на фиг. 15 не нарушена. Кривая для 200 *atm* ясно показывает, что вблизи  $-55^\circ$  имеет место замедленный подъем, который приводит к наивысшей точке и обуславливает пересечение с кривой для 150 *atm*, как на фиг. 15. Для  $\text{CO}_2$  Фишер дал (*Zeitschrift f. d. ges. Kälteindustrie*, № 12, 1921) диаграмму удельных теплоемкостей, выведенную из имеющихся диаграмм состояния; эта

<sup>1</sup> Нозль, Диссертации, Мюнхен, 1914 г.

диаграмма, как оказалось, находится в полном соответствии с общим протеканием теплоемкостей на фиг. 15.

На фиг. 17 теплоемкости  $c_p$  отложены по оси ординат для приведенной температуры  $\tau = 2,5^p$  (для воздуха  $T = 133 \cdot 2,5 = 332,5^{\circ}$  абс.  $= 59,5^{\circ}\text{C}$ ) согласно уравнению (10a) для воздуха при  $c_{p_0} = 0,2413$ , а по оси абсцисс отложены давления. Кривая дает некоторое максимальное значение, которое, как это легко установить, дифференцируя уравнение (10), при постоянном  $\tau$  для всех температур лежит при  $\varphi = 1$ , следовательно, для определенной температуры, например, при  $\pi = 4$ ;  $\tau = 3$ ;  $\pi = 7$  (если  $\tau = 2,5$ ) и для воздуха при  $7 \cdot 40,4 = 282,8 \text{ ата}$ .



Фиг. 17.

На этом же графике нанесены результаты опытов Хольборна и Якоба. Здесь также общее протекание в том виде, как оно выводится из уравнения Ван-дер-Ваальса, подтверждается опытом даже и в том случае, если количественно имеет место незначительное отклонение. Последнее почти полностью исчезает, если в уравнении (10) вместо 4 в знаменателе поставить 3,3. Причина этого отклонения, очевидно, лежит в том, что в действительности постоянные  $a$ ,  $b$  и  $R$  уравнения Ван-дер-Ваальса отклоняются от критических значений, установленных уравнениями гл. 15. Если подставить эти значения в знаменатель уравнения (10b), то получим

$$\frac{vT}{2a \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\varphi \cdot \tau \cdot R \cdot T_k}{p_k v_k \left(3 - \frac{1}{\varphi}\right)^2}$$

— значение, которое идентично знаменателю уравнения (10) только при  $\frac{p_k v_k}{T_k} = \frac{3R}{8}$ . Однако для воздуха как раз это соотношение не точно

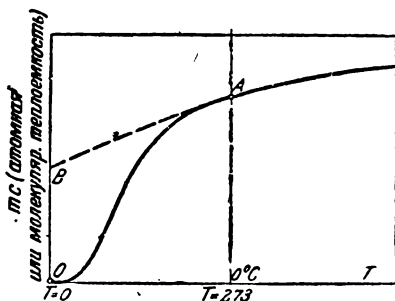
соолюдено. Согласно данным Хольборна и Якоба при  $60^{\circ}\text{C}$   $10\,000c_p = 2\,414 + 2,86p + 0,005p^2 - 0,0000106p^3$ ; при более низких температурах согласно сказанному выше должно иметь место более значительное увеличение  $c_p$ , чем в этом уравнении. Дальнейшее по этому поводу см. в гл. 14а.

В общем выводы этой главы дают по крайней мере с качественной стороны блестящее подтверждение уравнения Ван-дер-Ваальса в отношении удельных теплоемкостей для реальных газов. Дальнейшее приводится в гл. 14, п. „b“.

## 7. Теплоемкости при очень низких температурах

Известно, что удельная теплоемкость твердых тел и газов уменьшается с понижением температуры. Однако исследования Нернста о поведении удельной теплоемкости при очень низких температурах привели к совершенно новым выводам, которые имеют первостепенную важность не только в отношении определения самой удельной теплоемкости, но также и для изучения общего состояния вещества, природы теплоты и в особенности для изучения законов химических реакций. Впервые благодаря этим исследованиям была установлена связь между областями термодинамических и химических процессов.

Еще несколько лет назад существовал общий взгляд, что понижение удельной теплоемкости твердых и переохлажденных жидких тел происходит до самых низких температур и что при  $T=0$  теплоемкость должна иметь конечную величину порядка значений, свойственных ей при обыкновенных температурах. Соответственно с этим<sup>1</sup> были экстраполированы влево кривые теплоемкости, как изображено (пунктирная линия  $AB$ ) на фиг. 18. В результате опытов, производимых Нернстом, начиная с 1911 г., и проведенных при температуре, равной температуре жидкого водорода, эта экстраполяция теплоемкостей оказалась не соответствующей действительности. Опыты скорее доказали, что теплоемкости различных простых и сложных твердых тел при температурах, близких к абсолютному нулю, быстро падают и при  $T=0$  исчезают. Падение близ абсолютного нуля таково, что еще при конечных значениях температуры удельная теплоемкость имеет бесконечно малые значения. Последнее явление особенно показательно для твердого углерода в виде алмаза (а также, конечно, для аморфного углерода в виде графита), для которого теплоемкость уже около

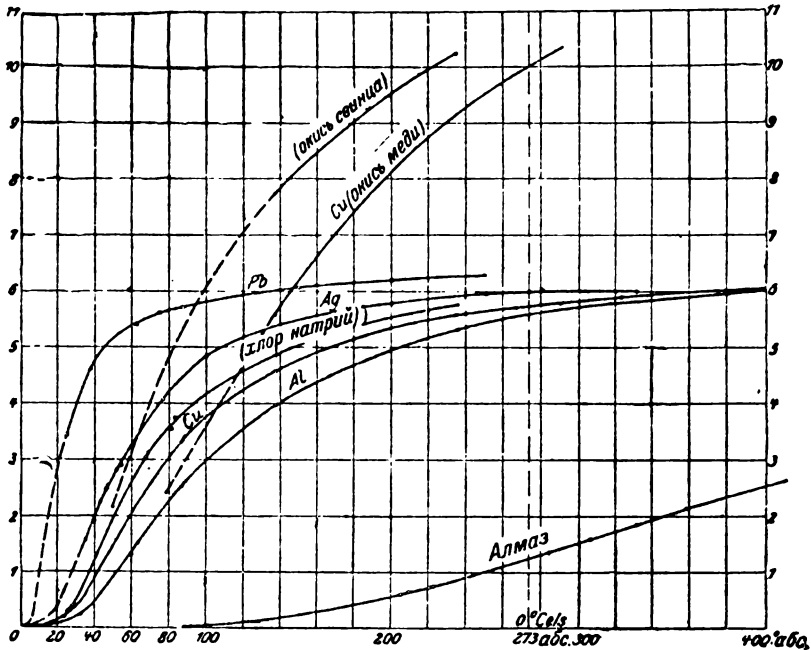


Фиг. 18.

<sup>1</sup> Даже Нернст при создании новой тепловой теоремы (1906 г.) склонялся к этому, но только предполагал, что удельная теплоемкость различных тел при  $T=0$  является постоянной величиной.

40° абс. становится неизмеримо малой. Для металлов эта граница лежит значительно ниже.

Фиг. 19 показывает результаты опытов, произведенных Нернстом. По оси ординат отложены атомные или молекулярные теплоемкости<sup>1</sup>, а по оси абсцисс — абсолютные температуры. При температурах выше 273° абс. (0°С) различные металлы обладают мало отличающимися друг от друга атомными теплоемкостями, значения которых приблизительно равны 6 кал/мол·град, что известно из закона Дюлонга и Пти. Быстрое падение теплоемкостей для металлов начинается при



Фиг. 19.

различных температурах, позже всего у свинца и раньше всего у алюминия. Соответственно с этим атомные теплоемкости при очень низких температурах крайне разнообразны, и закон Дюлонга и Пти становится неприменимым. По абсолютному значению теплоемкость алмаза отстоит дальше всего от значений удельных теплоемкостей металлов.

Приближения к наивысшему значению можно ожидать, как для металлов, лишь при высоких температурах (см. также фиг. 72 — значения для углерода).

То что значения  $mc$  при очень низких температурах в отношении сообщения или отдачи тепла чрезвычайно малы, можно установить на

<sup>1</sup> То есть удельные теплоемкости  $c$  для 1 кг, умноженные на атомный или молекулярный вес, или теплоемкость для  $m$  кг, где  $m$  — молекулярный вес.

основании следующего: исходя из определения понятия удельной теплоемкости, количество тепла

$$\Delta Q = (mc) \Delta T,$$

где  $(mc)$  — среднее значение молекулярной теплоемкости в небольших пределах температуры.

Таким образом

$$\Delta T = \frac{\Delta Q}{mc}.$$

Если теперь  $mc$  имеет очень малое значение, например,  $\frac{1}{1000}$ , как для алмаза при температуре около  $55^\circ$  абс., то

$$\Delta T = 1000 \Delta Q.$$

При температуре выше  $+100^\circ\text{C}$   $mc$  равна, например, 2, поэтому

$$\Delta T = \frac{1}{2} \Delta Q.$$

Таким образом малое количество тепла  $\Delta Q$  при очень низких температурах дает повышение температуры большее в отношении  $1000: \frac{1}{2}$ , т. е. в 2000 раз.

Если принять, например,  $\Delta Q = \frac{1}{1000}$  кал., то при более высоких температурах

$$\Delta T = \frac{1}{2000} \text{ градусов,}$$

при низких

$$\Delta T = 1 \text{ градусу.}$$

Это неожиданное соотношение резко расходится с выводами кинетической теории тепла для твердых тел (статическая механика), устанавливающей, что  $mc_v$  независимо от температуры должно равняться значению, данному Дюлонгом и Пти, и что вследствие этого энергия твердых тел должна быть пропорциональной абсолютной температуре. Примерно такие же расхождения теории с опытами при изучении явлений лучеиспускания привели М. Планка к выводу так называемой квантовой гипотезы. Согласно этой последней энергия вибрирующей системы, имеющей размеры порядка величин молекул (осциллятор), не есть непрерывно изменяющаяся величина; она может возрастать, лишь оставаясь все время кратной определенному элементарному количеству (кванту). Эйнштейн распространил эту теорию на колебания атомов твердых тел и установил формулу, соответствующую выражению, данному Планком, и выражающую энергию колеблющегося атома.

Дифференцируя эту формулу по температуре, он смог установить нижеприведенную формулу для теплоемкости, которая в графическом изображении дает поразительное совпадение с общим протеканием опытных кривых Нернста. Другие расширили и видоизменили эту

теорию<sup>1</sup>. Установленные опытами факты сохраняют свое значение независимо от того, как их истолковывать, и их использование в термодинамике столь же мало связано с квантовой теорией, как использование газовых законов — с кинетической теорией газов.

### ФОРМУЛЫ ДЛЯ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Согласно теории Эйнштейна — Планка молекулярная теплоемкость выражается следующим образом:

$$mc = 3R_k \frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}, \quad (1)$$

где  $R_k = 1,985$  — газовая постоянная для Моля в калориях;

$e = 2,7183$  — основание натуральных логарифмов;

$\nu$  — число собственных колебаний атома в секунду,

$\beta$  — постоянная, равная  $\beta = \frac{h}{k} = 4,865 \cdot 10^{-11}$ . Для меди, например,  $\beta\nu = 315$  (см. т. I, книгу 1, гл. 35).

Уравнение Эйнштейна — Планка дает протекание молекулярных теплоемкостей, довольно близкое к опытным данным Нернста (фиг. 19), но при очень низких температурах обнаруживается не совсем точное совпадение, что также было отмечено и обосновано Эйнштейном в его первом труде.

Нернст и Линдеман применили новую формулу, тесно связанную с предыдущей, которой, однако, тоже пользовались недолго. Наконец, Дэбай, на основании теории квант и некоторых общих предположений, касающихся собственных колебаний атомов, вывел формулу<sup>2</sup>, которая оказалась ближе к данным опытов. Эта формула:

$$mc = 3R_k \left[ \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\beta\nu}\right)^3 - \frac{3}{\beta\nu} \frac{1}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} - 12 \frac{\beta\nu}{T} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n \frac{\beta\nu}{T}} \cdot \left( \frac{1}{n \frac{\beta\nu}{T}} + \frac{3}{n^2 \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2} + \frac{6}{n^3 \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^3} + \frac{6}{n^4 \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^4} \right) \right]. \quad (2)$$

Для температур, близких к абсолютному нулю, отсюда следует поразительно простое соотношение

$$mc_v = \frac{12}{5} \frac{\pi^4 \cdot R_k}{(\beta\nu)^3} \cdot T^3 = \text{const} \cdot T^3,$$

т. е. теплоемкость растет от  $T=0$  пропорционально третьей степени температуры.

<sup>1</sup> Более подробно об этом см. „Die Naturwissenschaften, Heft 17, 1919 (Planck-Heft), Fr. Reiche, Die Quantentheorie, ihr Ursprung und ihre Entwicklung.

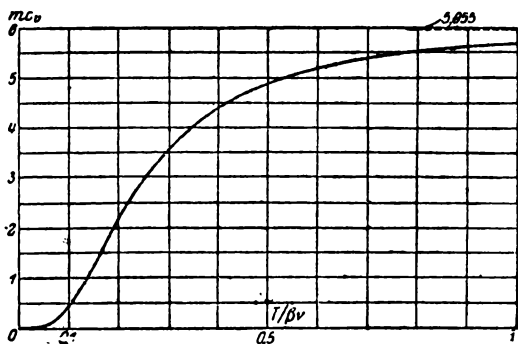
<sup>2</sup> Annalen der Physik, 1912 г. Обобщение состоит в том, что тогда как Эйнштейн приписывает определенное число собственных колебаний атомов  $\nu$  каждому телу, Дэбай (Debye) принимает непрерывный ряд чисел колебаний  $\nu$  и максимальное значение  $\nu_0$ .

По данным Нернста<sup>1</sup> это соотношение подтверждается путем опыта для всех твердых тел.

Протекание функции Дзэбая по всей области изображено на фиг. 20, здесь значения  $mc_v$  согласно уравнению (2) отложены по оси ординат, а значение

$\frac{T}{\beta v}$  — по оси абсцисс. Для какого-либо определенного тела  $\beta v$  неизменно. Фиг. 20 действительна для всех простых твердых тел, т. е. тел, состоящих из одного элемента: у соединений, как  $PbO$ ,  $CuO$  (фиг. 19), обнаруживается в общем другое протекание, так как их молекулярная теплоемкость представляет собой сумму молекулярных теплоемкостей отдельных элементов (закон Копп—Неймана).

Раш (Rasch) установил следующую формулу:



Фиг. 20.

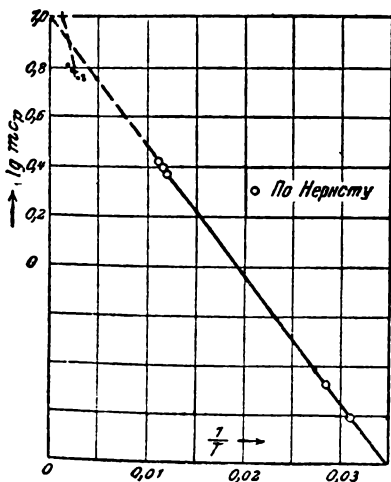
$$mc = a \cdot e^{-\frac{\theta}{T}} \quad (3)$$

или

$$\lg(mc) = A - 0,4343 \frac{\theta}{T}. \quad (3a)$$

В этой формуле  $A = \lg a$ , а  $a$  есть значение  $mc$  при высоких температурах. Кривые удельной теплоемкости асимптотически приближаются к этому значению.

Раш обнаружил замечательное совпадение своей формулы с опытами Нернста и не только для элементов, а также в одинаковой степени и для соединений, как, например, для каменной соли. Справедливость этой формулы не ограничивается и более низкими температурами. Для алмаза Раш объединил опыт Вебера при  $247^\circ C$  с опытами Нернста; подобные же опыты были произведены для алюминия и свинца и они подтвердили справедливость формулы для других температур. Положение точки поворота кривых  $C$ , подсчитанное по формуле Раша, дает также хорошее совпадение с опытными данными. Температура этой точки дается простым уравнением



Фиг. 21.

$$T = \frac{\theta}{2},$$

и удельная теплоемкость в этом месте

$$(mc)' = 0,1355a.$$

Если логарифмы атомных теплоемкостей отложить по оси ординат, а обратные величины абсолютных температур по оси абсцисс, то в случае

<sup>1</sup> 1) W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes (1918), S. 21; 2) Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt zu Gross-Lichterfelde West, 1912, S. 320; 3) E. Rasch, Die Zustandsgleichung des festen Körpers und die Theorie der spezifischen Wärme.

справедливости уравнения Раша опытные точки должны лежать на одной прямой. Фиг. 21 показывает данные Раша для опытов с алюминием.

Приведенная таблица содержит подсчитанные Рашем коэффициенты.

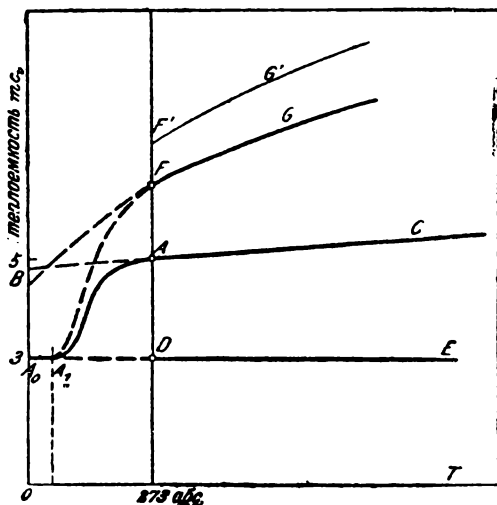
Вещества	$a$ кал/кг	$b$ ° абс.
Алмаз (углерод) . . . . .	6,54	481,7
Кремний аморфный . . . . .	9,176	176,0
" кристаллический . . . . .	8,87	178,6
Алюминий . . . . .	11,22	126,1
Цинк . . . . .	6,97	18,47
Свинец . . . . .	6,855	13,1
Кварц . . . . .	7,41	71,5
Каменная соль . . . . .	11,425	92,1
Окиси металлов:		
CuO . . . . .	17,78	157,5
PbO . . . . .	15,96	99,5
MnO <sub>2</sub> . . . . .	22,03	138,0

Формула Раша во всяком случае не совместима с формулой Дебая  $mc = f(T^3)$ .

### Теплоемкости газов при низких температурах

Теплоемкости двухатомных газов увеличиваются пропорционально повышению температуры и при 0°С они очень близки к пяти ( $mc_v \approx 5$ ),

что и дает линия AC фиг. 22. До последнего времени предполагалось, что уменьшение  $mc_v$  после 0°С влево происходило приблизительно так же, как и при более высоких температурах, почему и экстраполировали изменение теплоемкости до абсолютного нуля (линия AB фиг. 22).



Фиг. 22.

На основании опыта можно считать доказанным, что атомная теплоемкость одноатомного газа при обыкновенных и более высоких температурах не зависит от температуры и приблизительно равна 3 (линия DE фиг. 22).

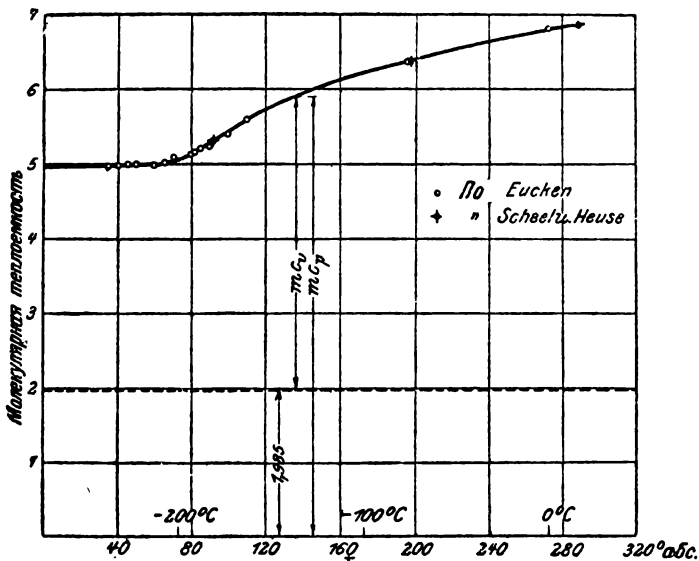
Газы, молекулы которых состоят более чем из двух атомов, как, например, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, ведут себя подобно двухатомным газам, но обладают, однако, более высокой атомной теплоемкостью и обнаруживают сильное отклонение от прямой пропорциональности  $T$  (ли-



ния  $FG$  и  $F'G'$  фиг. 22). Протекание их раньше экстраполировалось в область ниже  $0^\circ$ , как для двухатомных газов.

Недавно опытами с водородом, которые производил Эйкен (Eucken) в лаборатории Нернста, было установлено, что молекулярная теплоемкость  $m_{c_v}$  сильно разреженного газа при температурах ниже  $0^\circ \text{C}$  быстро падает и около  $60^\circ \text{ абс.}$  равна 3, следовательно, делается равной молекулярной теплоемкости одноатомного газа и при еще более низших температурах не изменяет этой величины<sup>1</sup>.

Фиг. 23 дает результаты опытов над водородом, произведенных Эйкеном (Eucken), а также Шелем и Хеузе (Schell и Heuse)<sup>2</sup>.



Фиг. 23.

Измерение производилось при атмосферном давлении, причем газ при низких температурах ведет себя как перегретый пар. Измеренные значения  $c_p$  были пересчитаны, как и у Эйкена, по уравнению состояния, данному Бертело (Berthelot),

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

на давление  $p \approx 0$ .

Согласно этому на фиг. 22 надо было бы экстраполировать не по линии  $AB$ , а по  $AA_1A_0$ ; таким образом существовавший ранее взгляд на поведение теплоемкости газов при низких температурах

<sup>1</sup> Sitzber, Preuss. Akad. d. Wissensch. 1912. S. 141, A. Eucken, Die Molekularwärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen.

<sup>2</sup> Schell und Heuse, Die spezifische Wärme von Helium und einigen zweiatomigen Gasen, Annalen der Physik, 1913 (Mitteilung aus der Physikalisch-Techn. Reichsanstalt).

оказывался ошибочным. Следует также ожидать, что и другие двухатомные газы в этой области будут вести себя подобно водороду. Таким образом можно считать, что протекание  $САА_1A_0$  будет типичным для двухатомных газов.

Все же нужно заметить, что согласно опытам Шеля и Хеузе падение кривой у других двухатомных газов происходит медленнее, чем у водорода<sup>1</sup>.

Опыты дали следующие значения  $mc_p$  для состояния газа ( $p=0$ ):

	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Воздух	СО	СО <sub>2</sub>
+ 20°	6,969	6,970	6,953	6,991	8,81
— 76°	—	6,81	6,99	—	7,79
— 181°	6,718	6,90	6,85	6,743	—

Для одноатомного гелия получилось, что  $mc_{p_0} = 4,993$  при + 18° С и 4,934 при — 180° С.

По Нернсту можно с уверенностью принять, что молекулярные теплоемкости всех двух- и многоатомных газов при очень низких температурах достигают значений, близких к теплоемкости одноатомных газов.

Последнее время существует даже предположение, что в непосредственной близости от абсолютного нуля также и у газов теплоемкость быстро падает до нуля — теория вырождения газа.

## 8. Определение удельного объема перегретых паров по объему в газовом состоянии при помощи удельных теплоемкостей $c_p$

Уравнение состояния для перегретого пара.  
Выведенное в гл. 6 уравнение для  $c_p$  при  $T = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -AT \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$

можно применить для определения удельного объема  $v$ , если значения  $c_p$  известны.

Для различных давлений и температур теплоемкости изображены на фиг. 24. Малейшие отклонения в уравнении состояния, как было сказано раньше, сильно отражаются на значениях  $c_p$ . Это обстоятельство не дает возможности точного определения  $c_p$  из уравнения состояния ( $p, v, T$ ) и, наоборот, дает возможность точно определить  $v$  в том случае, если известно точное значение  $c_p$ . Такого рода подсчеты для водяного пара были с успехом проведены М. Якобом на основании известных мюнхенских опытов с  $c_p$ <sup>2</sup>.

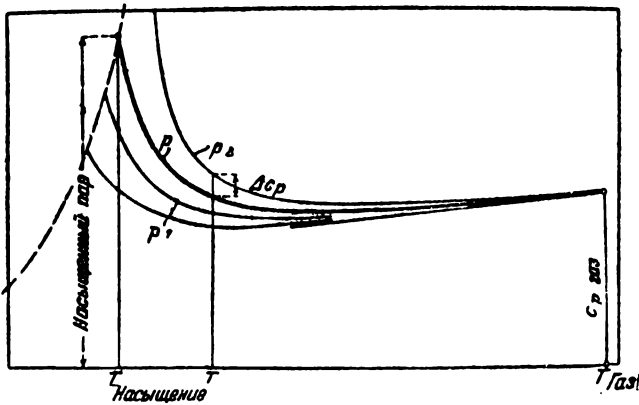
Прежде всего получается

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{1}{AT} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$$

<sup>1</sup> Нижнее предельное значение для этих газов еще не вполне точно установлено опытом.

<sup>2</sup> Z. Ver. deutsch. Ing. 1912, S. 1980: Max Jakob, Die spez. Wärme und das spez. Volumen des Wasserdampfes für Drücke bis 20 at und Temperaturen bis 550° C.

Отсюда на основании опытов с  $c_p$  выражение  $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$  рассматривается как функция  $p$  и  $T$ . Хотя аналитически эта функция и неизвестна, но численные значения  $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$  могут быть графически определены для каждого состояния

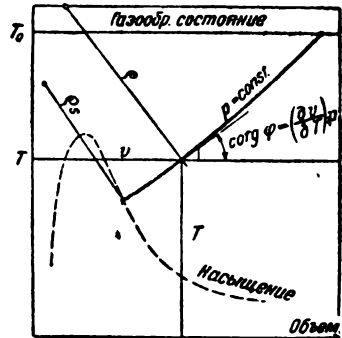


Фиг. 24.

пара из диаграммы  $c_p$  и  $T$ . Производная  $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$  дает наклон изобар на диаграмме при соответствующей температуре, и ее можно определить, деля расстояние  $\Delta c_p$  между двумя соседними изобарами на разность их давлений  $\Delta p$ . Это отношение весьма близко подходит к значению  $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$  для среднего

арифметического значения  $p$  давлений  $p_1$  и  $p_2$  двух изобар. Эти значения, разделенные на  $\Delta T$ , идентичны с отношениями  $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$  на графике состояния  $v$  и  $T$ . Здесь  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$  согласно фиг. 25 изображает наклон касательной изобары  $p = \text{const}$ , в то время как  $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$  может быть принята как обратная величина радиуса кривизны для изобары небольшой кривизны.

Поэтому, если для ряда точек изобары диаграммы  $c_p$ ,  $T$  известно значение  $\frac{1}{\Delta T} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$ , то также известны и значения



Фиг. 25.

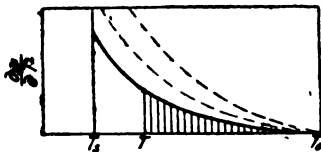
$\frac{1}{\Delta T^2}$  для соответствующих точек изобары  $p = \text{const}$  из диаграммы  $vT$ . Задача, как нанести эту изобару, таким образом, сводится к геометрической задаче, а именно изобразить протекание кривой, кривизна которой известна<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Аналогичная задача имеет место при определении упругой линии прогиба нагруженной балки.

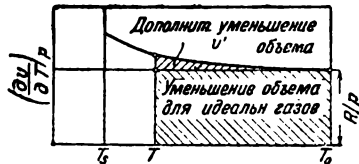
Из выражения  $\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$  прежде всего путем графического интегрирования может быть определено  $\frac{\partial v}{\partial T}$ :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \int_{T_0}^T \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} dT.$$

Если отложить численные значения  $\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$  по оси ординат, а соответствующие им температуры по оси абсцисс, то для любой температуры  $T$  часть площади фиг. 26 (заштрихованной) равна  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ . Начальная температура  $t_0$  была принята Якобом равной  $920^\circ$ . Эта температура настолько высока, что



Фиг. 26.



Фиг. 27.

при ней пар в точности следует законам для газов. При этом одновременно  $\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$  должно равняться нулю, так как изобары для газов на фиг. 25 суть прямые.

Для того чтобы перейти к самому объему, надлежит полученные таким образом значения  $\frac{\partial v}{\partial T}$  (вдоль изобары) снова отложить по оси ординат, а температуры — по оси абсцисс (фиг. 27). Планиметрируя площадку на фиг. 27 между  $T_0$  и  $T$ , получим

$$\int_{T_0}^T \frac{dv}{dT} dT = \int_{T_0}^T dv = v - v_0,$$

т. е. разность объемов при температурах  $T_0$  и  $T$  (при  $p = \text{const}$ ). При этом, однако, следует обратить внимание, что начальное значение  $\frac{dv}{dT}$  (для  $T_0$ ) уже более не равно нулю, как для случая  $\frac{d^2 v}{dT^2}$ , а равно наклону изобары в диаграмме  $vT$  в точке  $T_0$ .

Из характеристического уравнения

$$pv = RT$$

при постоянном давлении

$$\frac{dv}{dT} = \frac{R}{p}.$$

Это есть начальная ордината. Заштрихованная прямоугольная площадка изображает уменьшение объема, которое имело бы место для совершенных газов; заштрихованный же клин сверху дает дополнительное уменьшение объема, которое соответствует отклонению реальных газов от закона для идеальных газов.

Само собой разумеется, что нет надобности планиметрировать прямоугольник. Если обозначить добавочную площадку через  $v'$ , то имеем просто

$$v = v_{0,2a3} - (v_{0,2a1} - v_{2a3}) - v' = v_{2a3} - v',$$

следовательно,

$$v = \frac{RT}{p} - v' \quad (R = 47,06 \text{ для водяного пара}).$$

Аналогичным способом надлежит поступить и для ряда изобар других давлений.

То обстоятельство, что определенные таким образом Якобом объемы так хорошо совпадают с опытными данными, является блестящим подтверждением мюнхенских опытов с  $c_p$  и  $v$  и также лучшим доказательством справедливости общих основ, т. е. первого и второго начал термодинамики.

Подобную же задачу Р. Планк (R. Plank)<sup>1</sup> разрешил аналитическим путем.

Прежде всего он обнаружил, что в диаграмме  $c_p T$  кривые постоянного давления могут быть изображены как отрезки равнобоких гипербол согласно уравнению

$$c_p = c_{p0} + \frac{f_1}{T - f_2}.$$

Несмотря на это простое протекание, для объема не получается такого же простого выражения, так как величины  $f_1$  и  $f_2$  — постоянные для одной и той же кривой  $c_p$ , для  $c_p$  при различных давлениях не являются простыми функциями  $p$  и, кроме того,  $c_{p0}$  не есть линейная функция температуры. Пользуясь значениями

$$f_1 = \frac{16,24p}{p + 20}, \quad f_2 = 192 \lg \frac{10p(p + 5,6)}{p + 0,1}, \quad c_{p0} = 0,45 + 1,004 T^{-1,500},$$

Планк получил уравнение состояния следующего вида:

$$10\,000 Av = \frac{ART}{p} + \frac{f_1 f_2' (\theta - T)}{f_2 (\theta - f_2)} + \left(\frac{f_1}{f_2}\right)' T \cdot \ln \frac{T(\theta - f_2)}{\theta(T - f_2)} - f_1' \cdot \ln \frac{\theta - f_2}{T - f_2}. \quad (1)$$

Планк утверждает, что это уравнение находится в полном соответствии с мюнхенскими опытами по определению объемов, а также со значениями для объемов, полученными Якобом, однако он сам обращает внимание на то, что для практических целей следует придерживаться принятых до сего времени уравнений состояния, хотя они в отличие от приведенного выше уравнения и не приводят к определению истинного значения  $c_p$ .

Уравнение состояния, которое согласно Планку удовлетворяет последнему условию до 8 *atm* и 550° C, есть уравнение Гуденуфа (Goodenough), которое также выведено на основании мюнхенских опытов с  $v$  и  $c_p$ ,

$$p(v - c) = RT - p(1 + 3a\sqrt{p}) \frac{m}{T}. \quad (2)$$

при  $p$  в *кг/м²*,  $R = 47$ ,  $\lg 3a = 3,28644$ ,  $\lg m = 8,59929$ . Для сравнения приводим еще раз уравнения Тумлирца и Линде

$$pv = 47,1T - 0,016p, \quad (3)$$

уравнение Р. Линде

$$pv = 47,1T - p(1 + 0,000002p) \left[ 0,031 \left(\frac{373}{T}\right)^3 - 0,0052 \right] \quad (4)$$

и уравнение Каллендара (Callendar)

$$p(v - 0,001) = 47,1T - 0,075p \left(\frac{273}{T}\right)^{\frac{10}{3}}. \quad (5)$$

Продолжение содержится в следующей главе.

<sup>1</sup> VDI, 1916 г., стр. 187.

## 9. Уравнения состояния для водяного пара по Эйхельбергу (Eichelberg) на основании мюнхенских определений теплоемкостей

Задача, рассматриваемая в предыдущей главе для области паров, технически наиболее важной<sup>1</sup>, доведена Эйхельбергом до полной аналитической связи параметров. Он составил уравнение для перегретых и насыщенных водяных паров на основании мюнхенских опытов с ними. Эйхельберг, как и Р. Планк, сперва установил эмпирическое уравнение для ряда кривых, построенных на основании мюнхенских опытов с  $c_p$  и  $T$  при постоянном давлении, которое охватывает области от 0 до 20 ат и от насыщения до 550° с максимальным отклонением лишь 0,8% и средним 0,23%. В отличие от функции Планка функция Эйхельберга дает возможность сделать вывод простого уравнения для объема перегретого пара и как дальнейшее следствие — для теплосодержания, энтропии, энергии и даже для характеристической функции (термодинамический потенциал).

Вышеуказанным уравнением может быть охвачена также и пограничная область насыщения (гл. 17, п. „а“).

### Удельные теплоемкости и уравнения состояния

В основу неявной функции

$$c_p - c_{p_0} = F(p, T)$$

Эйхельберг положил соотношение в виде

$$c_p - c_{p_0} = \frac{\varphi_1(p)}{T^m} + \frac{\varphi_2(p)}{T^n}, \quad (1)$$

где  $m$  и  $n$  должны быть целые числа, не равные, однако, 0, 1 или 2, для того чтобы при интегрировании избежать членов, содержащих

<sup>1</sup> Forsch. Arb. 220 (1920 г.), Эйхельберг, Die thermischen Eigenschaften des Wasserdampfs im technisch wichtigen Gebiet. Эта исчерпывающая теоретическая работа была произведена по предложению Стодола. Измерения  $c_p$ , произведенные в Мюнхенской лаборатории технической физики в 1905 г., начаты Кноблаухом и Якобом и продолженные их сотрудниками до настоящего времени для более высоких давлений пара и более высоких температур, послужили, главным образом, фундаментом для термодинамики водяного пара, имея в то же время практическое значение для его получения и применения. Новейшие диаграммы энтропий водяного пара, благодаря которым впервые было достигнуто исчерпывающее графическое истолкование изменения состояния его в области перегрева, также опираются на эти опыты. Благодаря работам Эйхельберга и его предшественников они послужили также основанием для аналитического выражения соотношений между параметрами водяного пара.

Примечание. После издания настоящего труда Кноблаухом и Райшем (Raisch) была опубликована в VDI 1922 г., стр. 418 статья: „Die spezif. Wärme des überhitzten Wasserdampfs für Drücke von 20—30 at und von Sättigungstemperatur bis 350°C“, в которой также даны окончательные результаты всех мюнхенских опытов. В вышеуказанной статье эти опыты были обработаны Мюнхенской лабораторией для применения в термодинамике совместно с новым еще не опубликованным уравнением для  $c_p$ .

логарифмы;  $\varphi_1(p)$  и  $\varphi_2(p)$  суть неизвестные функции одного только давления;  $c_{p_0}$  есть удельная теплоемкость для исчезающе малого давления, которая является только функцией температуры (т. I).

Графическим путем Эйхельберг нашел, что мюнхенские опытные данные при помощи уравнения (1) воспроизводятся с упомянутой точностью, если подставить

$$m = 4, n = 15, \varphi_1 = C_1 \cdot p, \varphi_2 = C_2 \cdot (p + 2 \cdot 10^4)^{3,2} - C_3.$$

Тогда из уравнения (1)

$$c_p = c_{p_0} + \frac{C_1 \cdot p}{T^4} + \frac{C_2 \cdot (p + 2 \cdot 10^4)^{3,2} - C_3}{T^{15}}. \quad (2)$$

Здесь  $p$  в  $\text{кг/м}^2$ ,

$$C_1 = 3,2 \cdot 10^4, \quad C_2 = 2,83 \cdot 10^{22}, \quad C_3 = 1,64 \cdot 10^{36}.$$

Для  $c_{p_0}$  Эйхельберг применяет уравнение Гуденуфа

$$c_{p_0} = \alpha + \beta T + \frac{\gamma}{T^2}, \quad (3)$$

где  $\alpha = 0,345$ ,  $\beta = 0,000197$ ,  $\gamma = 5\,500$ .

Уравнения для определения удельного объема из удельной теплоемкости можно получить, с одной стороны, при помощи произведенного Якобом графического интегрирования общего уравнения

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{1}{AT} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T, \quad (4)$$

а также оно может быть выведено и аналитически при помощи уравнений (2) и (3).

Дифференцируя уравнение (2) по  $p$  при постоянном  $T$ , имеем

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \frac{C_1}{T^4} + \frac{3,2C_2(p + 2 \cdot 10^4)^{2,2}}{T^{15}}, \quad (5)$$

$c_p$  как независимое от давления здесь выпадает.

При помощи уравнения (5) уравнение (4) дает

$$A \cdot \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_1}{T^5} - \frac{3,2C_2(p + 2 \cdot 10^4)^{2,2}}{T^{16}}. \quad (6)$$

При двукратном интегрировании получаем

$$A \cdot v = -\frac{C_1}{3 \cdot 4T^3} - \frac{3,2C_2(p + 2 \cdot 10^4)^{2,2}}{14 \cdot 15T^{14}} + T \cdot \varphi(p) + \psi(p). \quad (7)$$

Обе неизвестные функции  $\varphi(p)$  и  $\psi(p)$  определяются из условия, что для больших значений  $T$  первые два члена уравнения (7) делаются бесконечно малыми и, следовательно, уравнение (7) должно переходить в уравнение для идеальных газов

$$v = \frac{RT}{p},$$

причем одновременно

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

(сравни соответствующие соотношения при графическом изображении интегралов в предыдущей главе).

Это имеет место, если  $\phi(p) = 0$  и

$$\frac{T \cdot \varphi(p)}{A} = \frac{RT}{p},$$

следовательно,

$$\varphi(p) = \frac{AR}{p}.$$

При такого рода соотношениях уравнение (7) дает уравнение состояния перегретого водяного пара в виде

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{C_1}{12AT^3} - \frac{3,2C_2 \cdot (p + 2 \cdot 10^4)^{2,3}}{210AT^{14}}, \quad (8)$$

или при  $R = 47,06$   $A = \frac{1}{427}$ , при значениях  $C_1$  и  $C_2$ , приведенных выше, а также при  $p$ , выраженном в  $\text{кг/м}^2$  и  $v$  в  $\text{м}^3/\text{кг}$ , получим

$$pv = 47,06T - \frac{1,139p}{\left(\frac{T}{100}\right)^3} - \frac{11\,615p \left(\frac{p}{10\,000} + 2\right)^{2,3}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{14}}. \quad (9)$$

До второго члена справа это уравнение подобно уравнению Каллендара [предыдущая глава, уравнение (5)].

Оно отличается от последнего, главным образом, третьим членом справа и тем самым соответствует условию, выведенному Якобом из графического исследования, состоящему в том, что уравнение состояния водяного пара должно быть общего вида:

$$v = \frac{RT}{p} + f(p, T).$$

Эйхельберг находит, что полученные из уравнения (9) значения удельного объема отклоняются по всей области от значений Якоба менее чем на 0,6%, а последние со своей стороны очень хорошо совпадают с результатами мюнхенских измерений объемов. У границы насыщения уравнение (9) также обнаруживает очень хорошее совпадение с результатами мюнхенских опытов, а также и с другими опытными данными для более низких температур. Согласно уравнению (9) для

$t_s = 0^\circ$	$20^\circ$	$40^\circ$	$60^\circ$	$80^\circ$	$100^\circ$	$120^\circ$	$140^\circ$	$160^\circ$	$180^\circ$
$v_s = 206,45$	57,87	19,54	7,693	3,414	1,6755	0,894	0,510	0,308	0,1946

а из табл. I и II гл. 63 имеем следующие величины, полученные из непосредственного опыта:

$v_s = 206,47$	57,81	19,54	[7,677]	[3,406]	1,674	0,891	0,509	0,3074	0,1945
по Хольборну (Holborn)	и Хеннигу (Hennig)				1,673	0,8912	0,5078	0,3071	0,1947

Выше  $180^\circ$  (до  $250^\circ$ ) отклонения от данных гл. 63 становятся больше. По Эйхельбергу уравнение (9) дает для

$t_s = 200^\circ/15,8 \text{ атм}$	$210^\circ/19,4$	$220^\circ/23,6$	$230^\circ/28,5$	$240^\circ/34,1$	$250^\circ/40,5$
$v_s = 0,1275$	0,1043	0,0858	0,0710	0,0589	0,0490



в то время как в табл. II для паров высоких давлений (приложение) дано (согласно полученному из гл. 63).

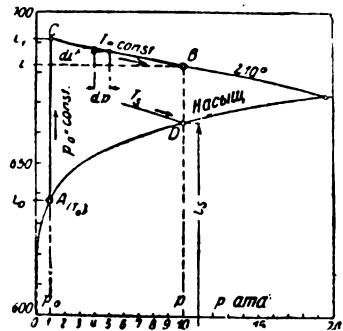
$$v_s = 0,1287 \quad 0,1059 \quad 0,0879 \quad 0,07306 \quad 0,0614 \quad 0,0519.$$

Вероятно, цифры, полученные Эйхельбергом, являются наиболее близкими к действительности<sup>1</sup>.

### Теплосодержание $i$ как функция $p$ и $T$ (диаграмма $ip$ )<sup>2</sup>

Если представить себе теплосодержание  $i$ , отложенное по оси ординат, а давление  $p$  — по оси абсцисс и соединить друг с другом точки одинаковых температур, то получится диаграмма, изображенная на фиг. 28. Для газов линии одинаковой температуры были бы горизонтальными прямыми, так как теплосодержание при одинаковой

температуре для всех давлений одинаково, пока газ подчиняется уравнению  $pv = RT$ . Напротив, для перегретых паров эти линии должны падать к границе насыщения (гл. 5). Так как  $i$  есть параметр, определяющий состояние, то он получает одинаковое приращение, каким бы путем ни перейти от некоторого данного начального состояния  $p_0 T_0$  к определенному конечному состоянию  $p, T$ . Для того чтобы определить разность  $i - i_0$  графически или как аналитическую функцию  $p$  и  $T$ , проще всего избрать путь  $ACB$  (фиг. 28), т. е. подогреть сперва пар при постоянном давлении  $p_0$  с  $T_0$  до  $T$ , причем теплосодержание возрастает с  $i_0$  до  $i_1$ , и затем сжать его при постоянной температуре  $T$  с  $p_0$  до  $p$ , при этом от него должно быть отнято тепло, и следовательно, теплосодержание падает с  $i_1$  до  $i$ .



Фиг. 28.

температуре для всех давлений одинаково, пока газ подчиняется уравнению  $pv = RT$ . Напротив, для перегретых паров эти линии должны падать к границе насыщения (гл. 5). Так как  $i$  есть параметр, определяющий состояние, то он получает одинаковое приращение, каким бы путем ни перейти от некоторого данного начального состояния  $p_0 T_0$  к определенному конечному состоянию  $p, T$ . Для того чтобы определить разность  $i - i_0$  графически или как аналитическую функцию  $p$  и  $T$ , проще всего избрать путь  $ACB$  (фиг. 28), т. е. подогреть сперва пар при постоянном давлении  $p_0$  с  $T_0$  до  $T$ , причем теплосодержание возрастает с  $i_0$  до  $i_1$ , и затем сжать его при постоянной температуре  $T$  с  $p_0$  до  $p$ , при этом от него должно быть отнято тепло, и следовательно, теплосодержание падает с  $i_1$  до  $i$ .

Для процесса  $AC$  имеем

$$di = c_p dT, \quad (10)$$

и поэтому, принимая во внимание форму, придаваемую Эйхельбергом уравнению (2) и  $p = p_0 = \text{const}$ , имеем

$$di = c_p dT + \frac{C_1 p_0}{T^4} dT + \frac{C_2 (p_0 + 2 \cdot 10^4)^{0,9} - C_3}{T^{15}} dT. \quad (11)$$

Интегрирование в пределах от  $T$  до  $T_0$  дает

$$i_1 - i_0 = \int_{T_0}^T c_p dT - \frac{C_1 p_0}{3} \left( \frac{1}{T^3} - \frac{1}{T_0^3} \right) - \frac{C_2 (p_0 + 2 \cdot 10^4)^{0,9} - C_3}{14} \left( \frac{1}{T^{14}} - \frac{1}{T_0^{14}} \right). \quad (12)$$

<sup>1</sup> Окончательного решения следует ожидать от дальнейших опытов над  $c_p$  и  $\gamma$  при более высоких давлениях. По этому вопросу смотри VDI, 1921 г., стр. 1129 (Schüle) и 1922 г., стр. 275 (Eichelberg).

<sup>2</sup> Начиная отсюда, изложение по форме отклоняется от того, что дано Эйхельбергом, с целью сделать более наглядным развитие теории. При этом

А из уравнения (3)

$$\int_{T_0}^T c_{p_0} dT = \int_{T_0}^T \left( a + \beta T + \frac{\gamma}{T^2} \right) dT = a(T - T_0) + \frac{1}{2} \beta (T^2 - T_0^2) - \gamma \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right). \quad (13)$$

При изотермическом сжатии на пути  $CB$  согласно гл. 5, уравнения (16)  $i$  изменяется в зависимости от  $p$  следующим образом:

$$di = -A \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp = -AT^2 \cdot \left( \frac{d \frac{v}{T}}{dT} \right)_p dp. \quad (14)$$

Согласно уравнению (8)

$$\frac{Av}{T} = \frac{AR}{p} - \frac{C_1}{12T^4} - \frac{3,2C_2 + (p + 2 \cdot 10^4)^{3,2}}{14 \cdot 15T^{15}}.$$

Из дифференцирования этого выражения по  $T$  при постоянном  $p$  и подстановки полученного значения в уравнение (14) следует

$$di = -\frac{C_1}{3T^8} dp - \frac{3,2C_2(p + 2 \cdot 10^4)^{3,2}}{14T^{14}} \cdot dp. \quad (15)$$

Это уравнение ясно определяет, что при возрастании давления при постоянной температуре теплосодержание становится меньше. Интегрирование уравнения (15) в пределах от  $p_0$  до  $p$  при постоянном  $T$  дает

$$i - i_1 = -\frac{C_1}{3T^8} (p - p_0) - \frac{C_2}{14T^4} [(p + 2 \cdot 10^4)^{3,2} - (p_0 + 2 \cdot 10^4)^{3,2}]. \quad (16)$$

На эту величину падает теплосодержание, когда пар при температуре  $T$  сжимается с  $p_0$  до  $p$ . Полное изменение теплосодержания при любом переходе из состояния  $A(p_0, T_0)$  в состояние  $B(p, T)$  есть сумма значений, даваемых уравнениями (12) и (16):

$$(i_1 - i_0) + (i - i_1) = i - i_0.$$

Если объединить все выражения вместе и отделить переменные величины от постоянных, то окончательно получается

$$i = aT + \frac{1}{2} \beta T^2 - \frac{\gamma}{T} - \frac{C_1 p}{3T^3} - \frac{C_2 (p + 2 \cdot 10^4)^{3,2} - C_3}{14T^{14}} - \left( aT_0 + \frac{1}{2} \beta T_0^2 - \frac{\gamma}{T_0} \right) + \frac{C_1 p_0}{3T_0^3} + \frac{C_2 (p_0 + 2 \cdot 10^4)^{3,2} - C_3}{14T_0^{14}} + i_0. \quad (17)$$

связь с диаграммами состояния также становится более ясной, что необходимо для практических целей.

Обозначив сумму постоянных величин

$$i_0 - \left( \alpha T_0 + \frac{1}{2} \beta T_0^2 - \frac{\gamma}{T_0} \right) + \frac{C_1 p_0}{3T_0^3} + \frac{C_2 (p_0 + 2 \cdot 10^4)^{3,2} - C_3}{14T_0^{14}} = i'_0, \quad (18)$$

получим

$$i = i'_0 + \alpha T + \frac{1}{2} \beta T^2 - \frac{\gamma}{T} - \frac{C_1 p}{3T^3} - \frac{C_2 (p + 2 \cdot 10^4)^{3,2} - C_3}{14T^{14}}. \quad (19)$$

$i'_0$  может быть определено из уравнения (18), если известно теплосодержание  $i_0$  перегретого или насыщенного пара в каком-либо состоянии  $p_0, T_0$ . Так, например, для  $t_0 = 0^\circ\text{C}$ , т. е.  $T_0 = 273$ , по Диетеричи (Dieterici)  $r = 594,8$ , поэтому также  $i_0 = 594,8$ , так как для  $0^\circ\text{C}$  теплота жидкости  $q = 0$ . Сумма остальных значений в уравнении (18) выражается цифрой 81,2, так что  $i'_0 = 594,8 - 81,2 = 513,6$ . Напротив, для  $t = 100^\circ, T_0 = 273$  согласно опытам полная теплота  $\lambda$  отличается от теплосодержания  $i'_0 = 638,7$  на бесконечно малый член  $Ap_0$ , таким образом можно считать, что  $\lambda$  и  $i_0$  идентичны. Сумма остальных членов уравнения (18) будет равна 125,6, так что

$$i'_0 = 638,7 - 125,6 = 513,1.$$

Эйхельберг считает  $i'_0 = 513,2$ .

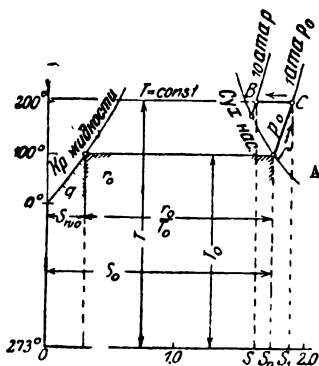
### Энтропия $S$ как функция $p$ и $T$ (диаграмма $TS$ )

На диаграмме  $TS$  (фиг. 28а), для того чтобы перейти от состояния  $p_0, T_0$  (А) с энтропией  $S_0$  к состоянию  $p, T$  (В) с энтропией  $S$ , проще всего избрать процесс  $ACB$ . Сначала пар при постоянном давлении  $p_0$  перегревается от  $T_0$  до  $T$  (процесс  $AC$ ), причем энтропия возрастает до  $S_1$  на величину  $S_1 - S_0$ . Затем пар изотермическим сжатием доводится от давления  $p_0$  до давления  $p$ , причем одновременно отнимается тепло и энтропия убывает до  $S$ , т. е. на величину  $S_1 - S$  (отрезок  $CB$ ). На пути  $AC$  приращение энтропии

$$dS = \frac{c_p dT}{T}, \quad (20)$$

следовательно,

$$S_1 - S_0 = \int_{T_0}^T c_p \frac{dT}{T}.$$



Фиг. 28а.

<sup>1</sup> В вышеупомянутой работе Эйхельберга уравнение (18) не имеет постоянных интегрирования и постоянная часть обозначена там через  $i_0$  вместо принятого здесь обозначения  $i'_0$ . Как показывает уравнение (18) и численное значение, подсчитанное Эйхельбергом, эта постоянная у Эйхельберга не равна теплосодержанию пара при  $p_0, T_0$ .

Принимая во внимание уравнение (2) и  $p = p_0 = \text{const}$ , будем иметь

$$S_1 - S_0 = \int_{T_0}^T c_{p_0} \frac{dT}{T} + \int_{T_0}^T \frac{C_1 p_0}{T^3} dT + \int_{T_0}^T \frac{C_2 (p_0 + 2 \cdot 10^4) - C_3}{T^{18}} dT. \quad (21)$$

При помощи уравнения (3) для  $c_{p_0}$  получим

$$S_1 - S_0 = \alpha \cdot \ln \frac{T}{T_0} + \beta (T - T_0) - \frac{1}{2} \gamma \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) - \frac{1}{4} C_1 p_0 \left( \frac{1}{T^4} - \frac{1}{T_0^4} \right) - \frac{1}{15} [C_2 (p_0 + 2 \cdot 10^4) - C_3] \cdot \left( \frac{1}{T^{15}} - \frac{1}{T_0^{15}} \right). \quad (22)$$

Для изотермического сжатия по пути  $CB$  справедливо на основании уравнения (17) гл. 5 следующее выражение:

$$dS = -A \left( \frac{dv}{dT} \right)_p \cdot dp, \quad (23)$$

откуда по уравнению (2)

$$A \cdot \left( \frac{dv}{dT} \right)_p = \frac{AR}{p} + \frac{C_1}{4T^4} + \frac{3,2C_2(p + 2 \cdot 10^4)^{3,2}}{15T^{18}}. \quad (24)$$

Если подставить это значение в правую часть уравнения (23) и интегрировать по  $p$  при постоянном  $T$  в пределах от  $p$  до  $p_0$ , то получим

$$S - S_1 = -AR \ln \frac{p}{p_0} - \frac{C_1}{4T^4} (p - p_0) - \frac{C_2}{15T^{18}} \cdot [(p + 2 \cdot 10^4)^{3,2} - (p_0 + 2 \cdot 10^4)^{3,2}]. \quad (25)$$

Складывая уравнения (22) и (25), получим общее изменение энтропии от  $A$  до  $B$

$$S - S_0 = \left( \alpha \cdot \ln T + \beta T - \frac{1}{2} \frac{\gamma}{T^2} \right) - AR \ln p - \frac{1}{4} \frac{C_1 p}{T^4} - \frac{1}{15} [C_2 (p + 2 \cdot 10^4)^{3,2} - C_3] \frac{1}{T^{15}} - \left( \alpha \ln T_0 + \beta T_0 - \frac{1}{2} \frac{\gamma}{T_0^2} \right) + AR \ln p_0 + \frac{1}{4} \frac{C_1 p_0}{T_0^4} + \frac{1}{15} [C_2 (p_0 + 2 \cdot 10^4)^{3,2} - C_3] \frac{1}{T_0^{15}}. \quad (26)$$

Сгруппировав постоянные члены в уравнении (26) и полагая, что

$$S'_0 = S_0 - \left( \alpha \ln T_0 + \beta T_0 - \frac{1}{2} \frac{\gamma}{T_0^2} \right) + AR \ln p_0 + \frac{1}{4} \frac{C_1 p_0}{T_0^4} + \frac{1}{15} [C_2 (p_0 + 2 \cdot 10^4)^{3,2} - C_3] \frac{1}{T_0^{15}}, \quad (27)$$

получаем

$$S = S'_0 + \left( \alpha \ln T + \beta T - \frac{1}{2} \frac{\gamma}{T^2} \right) - AR \cdot \ln p - \frac{1}{4} \frac{C_1 p}{T^4} - \frac{1}{15} [C_2 (p + 2 \cdot 10^4)^{3,2} - C_3] \frac{1}{T^{1,5}}. \quad (28)$$

Значение постоянной интегрирования  $S'_0$  может быть определено из уравнения (27), если известна энтропия  $S_0$  в каком-либо состоянии  $p_0, T_0$  (около кривой насыщения). Можно, например, положить в основу, как выше при определении  $i_0$ , состояние при  $t_0 = 100^\circ, T_0 = 373, p_0 = 10\,333 \text{ кг/м}^2$ , при котором согласно т. I энтропия известна. Эйхельберг определил  $S'_0 = 0,6841$ <sup>1</sup>.

### Теплосодержание $i$ как функция $S$ и $p$ ( $IS$ -диаграмма)

По уравнению (19)  $i$  дается как функция  $p$  и  $T$ :  $i = f_1(p, T)$ , по уравнению (28)  $S$  дается как функция  $p$  и  $T$ :  $S = f_2(p, T)$ .

Оба эти уравнения дают возможность определить соответствующие значения  $i$  и  $S$  для одного и того же состояния  $p, T$  (другими словами, определить соответственные координаты в диаграмме  $IS$ ), причем для одной и той же пары значений  $p, T$   $i$  определяется по уравнению (19) и  $S$  по уравнению (28).

### Различные изменения состояния перегретого пара

Для изотермического изменения состояния из уравнений (8) и (9) определяется точная зависимость между  $p$  и  $v$ , в то время как  $T$  принимается за постоянную. Отнимаемое при изотермическом сжатии от  $p_0$  до  $p$  (или сообщаемое при расширении от  $p_0$  до  $p$ ) тепло может быть определено путем умножения правой части уравнения (25) на температуру  $T$ . Для адиабатического изменения состояния зависимость между  $p$  и  $T$  определяется из уравнения (26), в котором принимается, что  $S - S_0 = 0$ . Однако из этого уравнения нельзя аналитически определить ни  $p$  в функции  $T$ , ни  $T$  в функции  $p$ . Взаимносоответствующие значения  $p$  и  $T$  могли бы быть определены только путем подбора и далее при помощи уравнения (8) или (9) также могут быть определены и соответствующие значения  $v$ . Поэтому для практического пользования, как и прежде, следует руководствоваться энтропийными диаграммами или кривыми вида

$$pv^m = \text{const}. \quad (29)$$

Для определения показателя  $m$  можно истинную адиабату заменить в точке  $p, v$  соприкасающейся с нею гиперболой по уравнению (29). И так как направление касательной к кривой

$$\frac{dp}{dv} = -m \cdot \frac{p}{v}, \quad (30)$$

<sup>1</sup> Постоянная интегрирования  $\gamma$  Эйхельберга обозначена через  $S_0$ . Она не идентична с энтропией в состоянии  $p_0, T_0$ , но может быть определена из нее при помощи уравнения (27). У Эйхельберга уравнения вида (27) не имеет.

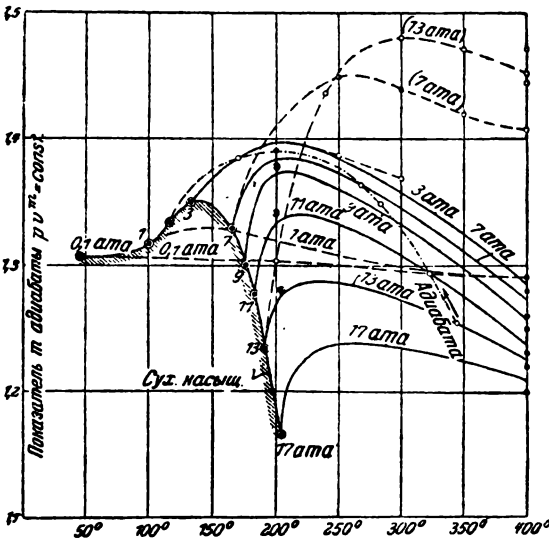
а направление касательной для точной адиабаты [гл. 5, уравнение (26)]

$$\frac{dp}{dv} = - \frac{c_p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v}{c_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}, \quad (31)$$

то отсюда определяется значение  $m$  в точке  $p, v$ . Эйхельберг находит таким путем следующие значения показателя  $m$ :

$t$	$p=0$	$p=2$	$p=6$	$p=10$	$p=14$	$p=20$ <i>ата</i>
$t_s$	—	1,311	1,310	1,307	1,305	1,305
200°	1,312	1,312	1,311	1,310	—	—
300°	1,302	1,302	1,301	1,301	1,301	1,301
400°	1,290	1,290	1,287	1,288	1,288	1,287
550°	1,272	1,272	1,271	1,271	1,270	1,270

Однако средние показатели действительного адиабатического процесса этим еще не определяются. Но из таблицы можно видеть, что для температур между 300—350° и верхней пограничной кривой средние показатели будут незначительно отличаться от 1,3; вблизи к верхней пограничной кривой от  $p=2$  до  $p=20$  *ата* показатель увеличивается до 1,31.



Фиг. 29.

На фиг. 29 значения  $m$  получены при помощи уравнений (30) и (31). Однако производные уравнения (31) были взяты из мюнхенских опытов с объемом перегретого водяного пара, а  $c_p$  было взято из интерполированных Якобом мюнхенских опытов с  $c_p$  и из значений  $c_p$ , экстраполированных до 20 *ата*.  $c_v$  было определено на основании подобных же опытов согласно уравнению (1) гл. 27.

В особенности значительно отличаются эти величины от значений Эйхельберга у предела насыщения и при высоких давлениях пара. Как изложено предварительно в третьем издании, для точного опре-

деления  $m$  этим путем встречаются значительные препятствия. Из фиг. 29 следует, что  $m$  хотя и переменна, но при обычных давлениях и температурах имеет значение около 1,3.

## 9а. Адиабатическое изменение состояния реальных газов и перегретых паров по Ван-дер-Ваальсу (van der Waals)

В областях, в которых уравнение  $p v = RT$  перестает быть действительным или становится неточным, адиабата перестает подчиняться уравнению  $p v^{\gamma} = \text{const}$ . Если же имеется уравнение состояния, например, типа Ван-дер-Ваальса, или одно из уравнений для воздуха гл. 14, п. „b“, или уравнение состояния для перегретого пара, как в т. II, гл. 8 и 9, то при помощи общих соотношений гл. 5 может быть выведено также и уравнение адиабаты.

Согласно гл. 5, п. „с“ уравнение (26) для адиабатического процесса справедливо равенство

$$\frac{dp}{dv} = - \frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}. \quad (1)$$

Однако здесь  $\frac{c_p}{c_v}$  само по себе есть функция состояния  $p$ ,  $v$  и  $T$ .

Согласно гл. 6, уравнение (1)

$$c_p - c_v = AT \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad (2)$$

следовательно,

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{AT}{c_v} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

поэтому

$$\frac{dp}{dv} = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} - \frac{AT}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2. \quad (3)$$

Здесь  $c_v$  в общем случае переменна и зависит от давления и температуры. В гл. 6, однако, выведено, что влияние давления на  $c_v$  гораздо меньше, чем на  $c_p$ , а при нагревании при постоянном объеме, когда давление возрастает пропорционально температуре, это влияние пропадает, т. е.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \text{const},$$

отсюда

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0,$$

так как тогда согласно уравнению (5а) гл. 6

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T = 0.$$

Это соотношение оказывается совершенно точным для уравнения Ван-дер-Ваальса и очень близким к действительности для паров многих веществ<sup>1</sup>.

Тогда в уравнение (3) можно подставить для  $c_v$  его значение  $c_{v_0}$  при давлении  $p=0$ , т. е. как для идеального газа получим

$$c_{p_0} - c_{v_0} = AR$$

и

$$k_0 - 1 = \frac{AR}{c_{v_0}},$$

следовательно,

$$\frac{A}{c_{v_0}} = \frac{k_0 - 1}{R}, \quad (4)$$

наконец, из уравнения (3) имеем

$$\frac{dp}{dv} = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} - \frac{k_0 - 1}{R} \cdot T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2. \quad (5)$$

Отношение  $k_0 = \frac{c_{p_0}}{c_{v_0}}$  зависит, правда, от температуры, однако это изменение незначительно, так что  $k_0$  можно принять постоянным, если ограничиваться небольшими пределами изменения температуры. С другой стороны,  $k_0$  может быть введено как простая функция температуры (т. I, гл. 12). При очень низких температурах  $k_0$  изменяется сильнее и принимает значение, равное  $k$  одноатомного газа. Отсюда можно сделать заключение, что наличие общего уравнения состояния, связывающего параметры  $p$ ,  $v$  и  $T$ , не вполне достаточно для определения адиабаты, но необходимы еще и опыты для изучения протекания удельной теплоемкости веществ в чисто газообразном состоянии.

В дальнейшем расчет при условии, что  $c_v = c_{v_0} = \text{const}$ , будет продолжен и именно на основании уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, которое приводит к выводам, крайне простым и непосредственно применимым для случаев сжатия реальных газов и перегретых паров.

Уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (6)$$

может быть выведено в так называемом приведенном виде, т. е. если  $p$ ,  $v$  и  $T$  выражены кратным критических значений  $p_k$ ,  $v_k$  и  $T_k$ , в этом случае имеет вид

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau, \quad (7)$$

здесь

$$\pi = \frac{p}{p_k}, \quad \varphi = \frac{v}{v_k}, \quad \tau = \frac{T}{T_k}.$$

<sup>1</sup> Перегретый водяной пар дает до предела насыщения согласно мюнхенским опытам почти совершенно прямые линии для теплоемкостей при постоянном объеме.



Уравнение (5), выраженное через приведенные параметры, будет

$$\frac{d\pi}{d\varphi} = - \frac{\left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau}\right)_{\varphi}}{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\right)_{\pi}} = \frac{8}{8} \tau \cdot (k_0 - 1) \left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau}\right)_{\varphi}^2, \quad (8)$$

если считать, что

$$\frac{p_k v_k}{T_k} = \frac{8}{8} R_1 \quad (9)$$

принимая во внимание уравнение (7)

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau}\right)_{\varphi} = \frac{8}{3\varphi - 1}$$

и

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial \varphi}\right)_{\pi} = \frac{3}{8} \left( \pi - \frac{3}{\varphi^2} + \frac{2}{\varphi^3} \right),$$

после некоторых преобразований уравнение (8) принимает вид

$$\varphi^3 (3\varphi - 1) \frac{d\pi}{d\varphi} + 3k_0 \varphi^3 \pi + 9\varphi \cdot (k_0 - 2) + 6 = 0. \quad (10)$$

Решение этого линейного дифференциального уравнения дает

$$\pi = - \frac{3}{\varphi^2} + \frac{C}{(3\varphi - 1)^{k_0}} \quad (11)$$

или

$$\left( \pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) (3\varphi - 1)^{k_0} = \text{const}. \quad (12)$$

Это и есть уравнение адиабаты в параметрах  $\pi$  и  $\varphi$ , действительное по всей области применения уравнения Ван-дер-Ваальса. Уравнение адиабаты в параметрах  $\tau$  и  $\varphi$  выводится из уравнений (12) и (7) и имеет вид

$$\tau \cdot (3\varphi - 1)^{k_0 - 1} = \text{const}. \quad (18)$$

Если вместо приведенных значений, определяющих состояние, вновь ввести значения  $p$ ,  $v$  и  $T$ , то из уравнения (12) получим

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b)^{k_0} = \text{const} \quad (12a)$$

и из уравнения (13)

$$T \cdot (v - b)^{k_0 - 1} = \text{const}. \quad (13a)$$

Еще более коротким путем можно прийти к уравнению (18), применяя уравнение (10) гл. 5:

$$dS = A \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv + \frac{c_v}{T} dT. \quad (14)$$

Отсюда при  $dS = 0$

$$\frac{dv}{dT} = - \frac{c_v}{AT} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v. \quad (15)$$

При

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{v-b}{R} \quad (16)$$

из уравнения (6), так же как из уравнения (4), получится

$$\frac{dv}{dT} = -\frac{1}{k_0-1} (v-b) \frac{1}{T}, \quad (17)$$

или

$$\frac{dT}{T} = -(k_0-1) \cdot \frac{dv}{v-b},$$

и интегрируя, имеем

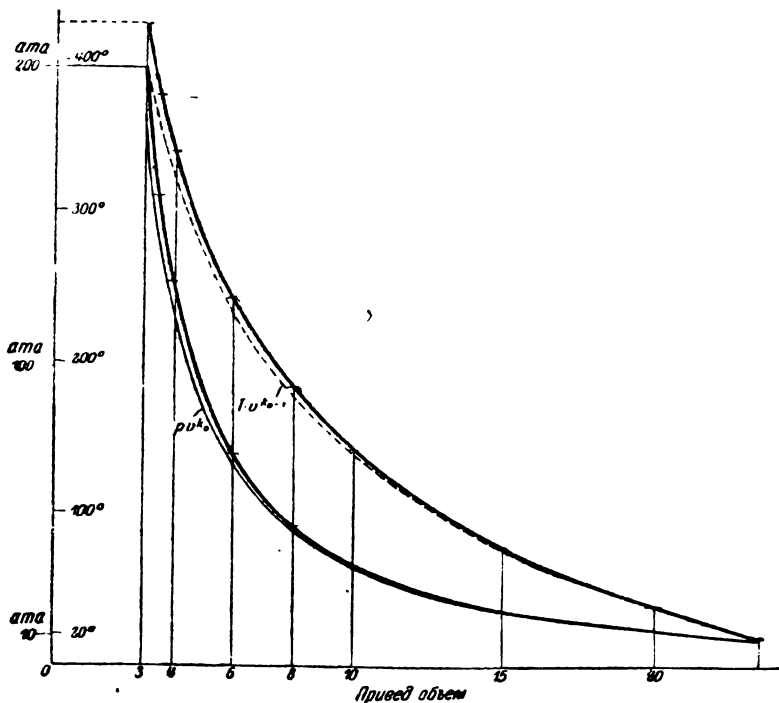
$$\ln T = -(k_0-1) \cdot \ln(v-b) + \ln C,$$

или

$$T \cdot (v-b)^{k_0-1} = \text{const}, \quad (13a)$$

т. е. из уравнения (1) непосредственно получается уравнение (12a).

Отсюда видно, что уравнения (12a) и (13a) также справедливы,



Фиг. 30.

если постоянные  $a$  и  $b$  в уравнении (6) имеют иные значения, чем в уравнении Ван-дер-Ваальса, соответствующем области докритического состояния.

Постоянная  $R$  в уравнении (4) должна быть идентична с газовой постоянной, и это является необходимым ввиду перехода уравнения (6) в уравнение совершенных газов.

Из уравнения (12) следует, что адиабатические изменения состояния для перегретых паров, пока объем является большим кратным числом от критического объема, даже еще вблизи насыщения близко следует уравнению

$$pv^k = \text{const},$$

что согласно гл. 9 также имеет место для водяного пара.

**Пример.** Воздух при 10 ат и 20° С адиабатически сжимается до 200 атa. Требуется определить протекание кривой объема и давления и кривой давления и температуры.

Для воздуха  $p_k = 40,4 \text{ атa}$ ,  $T_k = 133^\circ \text{ абс.}$ , поэтому  $\pi_0 = 10/40,4 = 0,247$ ,  $\varphi_0 = 293/133 = 2,203$  и из уравнения (6)  $\varphi_0 = 23,6$ .

Постоянная в уравнении (12) при  $\pi = \pi_0$ ,  $\varphi = \varphi_0$ ,  $k_0 = 1,4$  будет равна 96,73, следовательно,

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1)^{1,4} = 96,73,$$

или

$$\pi = \frac{96,73}{(3\varphi - 1)^{1,4}} - \frac{3}{\varphi^2}.$$

Отсюда следует для

$\varphi^2 =$	20	15	10	8	6	4	3,5	3
$\pi =$	0,3134	0,4706	0,8373	1,1530	1,7487	3,1825	3,8927	4,930

из уравнения (13)

$\tau =$	2,356	2,649	3,130	3,434	3,876	4,614	4,892	5,240
$T =$	313,3	352,4	416,3	456,8	515,5	613,6	650,6	696,9° абс.
$t =$	40,3	79,4	143,3	183,8	242,5	340,6	377,6	423,9° С

На фиг. 30 значения  $\pi(p)$  и  $t$  отложены по оси ординат, а приведенные объемы  $\varphi$  — по оси абсцисс. Давления и температуры возрастают несколько быстрее, чем при обычных адиабатах для газов, которые также нанесены на этой фигуре.



## 10. Основной случай необратимого изменения состояния

Пусть в пространстве находится некоторое количество газа  $G$ . Пространство  $V_1$  увеличивается или уменьшается вследствие перемещения поршня, причем газ в любой момент оказывает на поршень давление  $p$ , соответствующее его объему  $V$ , температуре  $T$  согласно уравнению

$$pV = GRT.$$

Если предположить, что между стенками сосуда и газом либо вовсе не происходит теплового обмена (адиабатический процесс), либо сообщение тепла осуществляется при исчезающе малой разнице температур, то обусловленные изменением объема изменения температуры и давления при следующем друг за другом расширении и сжатии идентичны и в целом не расходуются ни тепло, ни работа.

Такое изменение состояния называют обратимым. При адиабатическом процессе газ в каждой точке пространства, им занимаемого, следует известным уравнениям

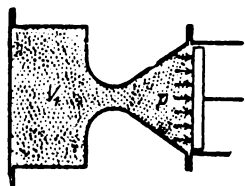
$$p \cdot V^k = p_1 V_1^k, \tag{1}$$

$$T \cdot V^{k-1} = T_1 \cdot V_1^{k-1}. \tag{2}$$

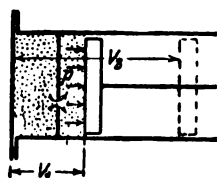
Если предположить, что поршень движется так, что внутри цилиндра возникают потоки газа, то между параметрами  $p$ ,  $V$  и  $T$  в любой точке пространства будут совершенно другие соотношения. Этот последний случай будет иметь место, например, в цилиндре, в котором быстро движется поршень и затем внезапно останавливается. Наиболее характерное протекание этого явления может быть наблюде-  
 дено в сосуде, подобном изображенному на фиг. 31: здесь каждое движение поршня совдает поток газа через узкое сечение. При этом в сужении часть внутренней энергии, вместо того чтобы перейти во внешнюю работу, переходит в энергию движения газа. При соответственной форме пространства, заполненного газом, можно, конечно, предполагать, что эта энергия потока возле поршня опять полностью или в большей части превращается в давление. В этом последнем случае изменение состояния можно считать также обратимым и поршню будет передана максимально возможная работа.

Вообще же обратимые процессы будут иметь место при бесконечно медленном движении поршня. При быстром же движении или при перетеканиях газа через узкие сечения обратное превращение скоростной энергии в давление будет неполным или его не будет вообще. Здесь будут существовать совсем другие давления и температуры, чем те, которые получаются из уравнений (1) и (2), а следовательно, будет производиться совсем другая работа.

В газе возникает вихревое движение, энергия которого частично при движении поршня, а частично во время его покоя переходит в тепло, что обуславливает внутри газа неравномерное распределение давления и температуры. Наблюдаемые после этого в спокойном состоянии газа значения  $p$  и  $T$  также уже более не соответствуют уравнениям (1) и (2). Во время движения уравнение состояния не может быть применено к этому процессу.



Фиг. 31.



Фиг. 32.

Легко можно видеть, что такого рода процесс должен быть необратимым. Необратимость сохраняется также при сообщении тепла или отдаче его наружу. В этом случае вследствие появления конечной разности температур между газом и стенками она распространяется на подведенное количество тепла. Таким образом этот процесс представляет собой основной случай необратимого изменения состояния (расширение)<sup>1</sup>.

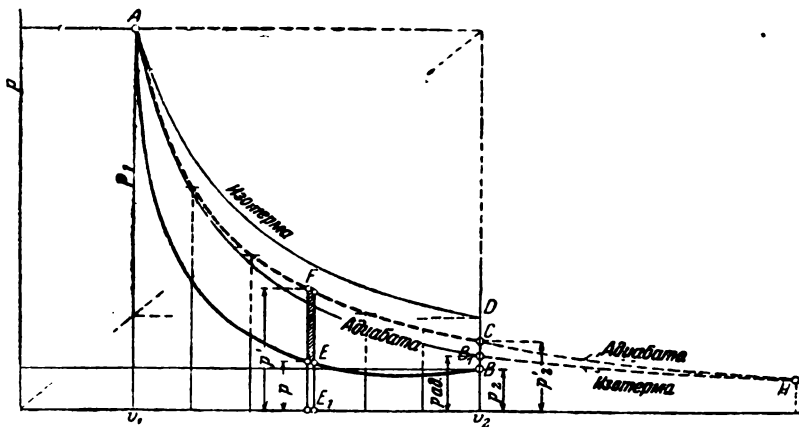
Особый случай представлен на схеме, изображенной на фиг. 32, где внутри цилиндра, наполненного газом, имеет место резкое изменение поперечного сечения (перегородка с отверстием). Если отверстие по сравнению с поперечным сечением поршня мало, то энергия струи газа при перетекании вправо будет превращаться в тепло. Наоборот, в левой части имеет место обратимое адиабатическое расширение. Соответствующим движением поршня можно вызвать любое протекание процесса, так что этот пример становится общим. Предельный случай обратимого изменения состояния наступает при бесконечно медленном движении поршня. В этом случае кривая, изображающая

<sup>1</sup> Отличительной чертой необратимых процессов обычно считают неравенство давления газа и противодействия, а „вихревое движение“ объясняется как следствие нарушенного равновесия между внешним и внутренним давлением. В действительности это предположение наталкивает на затруднения, которые могут быть избегнуты при приведенном выше способе объяснения необратимости. Благодаря этому способу выясняется также, что в действительности дело касается нарушения именно внутреннего равновесия, а не внешнего.

процесс, фиг. 33, будет линия  $AB_1$  согласно уравнению (1). Пусть действительное изменение давления идет по кривой  $AB$  и в соответствии с этим абсолютная работа газа, переданная поршню, при изменении объема от  $V_1$  до  $V_2$  будет

$$L = \int_{v_1}^{v_2} p \, dv.$$

Она равна всей площади под кривой  $AB$ . При обратимом адиабатическом процессе, наоборот, внешняя работа  $L_{ad}$  будет равна площади под  $AB_1$ . Ясно, что хотя линия  $AB$  и взята произвольно, но все же должна располагаться так, что  $L < L_{ad}$ . Это обстоятельство может служить главным отличительным признаком необратимости процесса.



Фиг. 33.

Если внезапно остановить поршень в конце его хода  $V_2$ , то масса газа внутри будет все еще находиться в движении и по обеим сторонам перегородки не произойдет выравнивания температур и давлений. В этот момент, с переходом энергии истечения в тепло, состояние при объеме  $V_2$  по отношению к состоянию в точке  $B$  должно измениться; пусть окончательные значения давления и температуры в точке  $C$  будут  $p'_2$  и  $T'_2$ . Если остановить поршень при любом объеме  $V < V_2$  (точка  $E_1$ ), то и давление примет окончательное значение  $p' > p$  (точка  $F$ ). Если таким образом останавливать поршень в разных местах (причем процесс в этом месте каждый раз закончен), то, соединяя точки окончательных давлений, мы получим кривую  $AFC$ , которая называется кривой равновесия давлений. Эта кривая в приведенном случае не дает действительного изменения состояния<sup>1</sup>, однако ее протекание характерно для изменения всей внут-

<sup>1</sup> Но эта кривая будет выражать изменение состояния в случае, когда поток газа сжимается или расширяется в трубопроводе, причем предполагается, что теплота трения в момент своего возникновения сообщается газу (ср. т. I, гл. 62; т. II, гл. 10а).

ренной энергии  $U$ , содержащейся в массе газа при каждом объеме. Последняя имеет, конечно, одинаковую величину в точках  $E$  и  $F$  кривой рабочего давления и кривой равновесия давлений, однако в точке  $F$  она состоит только из тепла  $U'$  и вполне определяется величинами  $p'$  и  $T'$ , в то время как в  $E$  она частично состоит из тепла  $U_T$  и частично из энергии движения  $U_R$ .

Таким образом имеем

$$U = U' = U_T + U_R.$$

Здесь  $U_T$  не может определяться температурой в точке  $E$ , так как в этот момент отдельные частицы массы газа обладают различными температурами и давлениями, и если обозначить отдельные малые весовые части газа определенной температуры через  $g_1$ ,  $g_2$  и  $g_3$  и тепловую энергию через  $u_1$ ,  $u_2$  и  $u_3$ , то

$$U_T = g_1 u_1 + g_2 u_2 + g_3 u_3. \quad (3)$$

То же самое справедливо относительно  $U_R$ , так как и здесь отдельные частицы массы газа имеют совершенно различные скорости. Данным может быть только общее значение  $U$ . Для адиабатического процесса  $U$  определяется из того соображения, что внутренняя энергия, отнятая у рабочего тела, равна работе  $L$ , переданной поршню (площадь под  $AE$ )<sup>1</sup>. Поэтому

$$U = U_1 - AL \quad (4)$$

и, следовательно, также

$$U' = U_1 - AL. \quad (4a)$$

При помощи уравнения (4a) может быть для любого рабочего тела, для которого известны уравнение состояния и уравнение тепла, определено из  $U'$  давление  $p'$ , т. е. точка  $F$  на кривой равновесия. Ниже это определение показано для газов.

Из уравнения (4a) следует

$$dU' = -A dL,$$

или

$$dU' = -A p dv. \quad (5)$$

Если во время изменения состояния сообщается тепло, то вместо уравнения (4a) будем иметь

$$U' = U_1 - AL \pm Q \quad (6)$$

и вместо уравнения (5)

$$dU' = -A p dv + dQ. \quad (7)$$

Если рассматривать кривую давления равновесия как картину обратимого изменения состояния, то нужно было бы при малом изменении объема  $dv$  сообщить газу тепло

$$dQ' = dU' + A p' dv. \quad (8)$$

<sup>1</sup> Давления  $p$ , изображенные кривой  $AB$ , суть давления у поршня; они могут быть совершенно различны с давлениями внутри массы газа и поэтому не могут быть определены при помощи индикатора.

Принимая во внимание уравнение (5) для адиабатического процесса, получим

$$dQ' = A(p' - p) dv. \quad (9)$$

Это количество тепла, следовательно, равно площади, лежащей между рабочей кривой и кривой равновесия давлений (фиг. 33).

Если, далее, перенести точки кривой равновесия давлений на тепловую диаграмму, что легко выполнимо, так как состояние на этой кривой вполне определяется через  $p$ ,  $v$  и  $T$ , то

$$dQ' = T dS' \quad (10)$$

будет там изображаться заштрихованной площадью под  $F'$  (фиг. 34). Из уравнения (9)

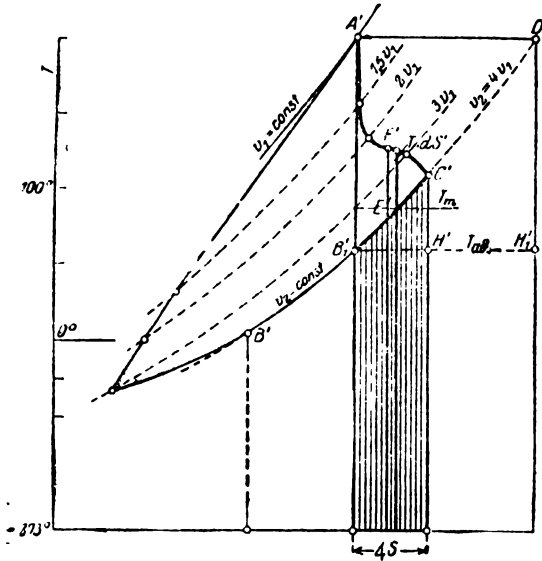
$$T dS' = A(p' - p) dv.$$

Площадь  $AEBCA$  на фиг. 33, следовательно, равна всей площади под  $A'F'C'$  на тепловой диаграмме фиг. 34.

Если бы процесс расширения протекал обратимо, то работа  $L_{ad}$  получилась бы равной площади, лежащей под  $AB_1$ . Потеря работы

вследствие необратимости протекания давления  $ABC$  будет равна площади  $AB_1BEA$ , но последняя меньше площади  $AEBCA$  на величину  $AB_1CFA$ , которая в тепловой диаграмме выражается площадью  $A'B'C'F'A'$ . Поэтому в  $TS$ -диаграмме потеря работы изображается площадью под  $B'_1C'$ , представляющей собой тепло, которое следует сообщить газу при постоянном объеме  $v_2$ , для того чтобы перевести его из конечного состояния обратимого адиабатического расширения в действительное конечное состояние.

Это тепло как площадь под  $B'_1C'$  зависит только от положения точки  $C'$ , следовательно, от конечного состояния равновесия, а не от особенностей протекания кривой  $A'C'$  и соответствующей ей кривой  $AC$  на фиг. 33. Она также не зависит от особенностей протекания кривой в координатах  $pv$ , так как конечное состояние в точке  $C'$  определяется только значением площади, равной работе  $L$ , которую можно получить самыми различными кривыми давления.



Фиг. 34.



Потеря работы может быть еще изображена и в другом виде. Если обозначить через  $T_m$  среднюю температуру между точками  $B'_1$  и  $C'$ , дающую такое же количество тепла, как и соответственно по кривой  $B'_1, C'$ , то

$$AL_v = T_m \cdot \Delta S, \quad (11)$$

причем  $\Delta S$  есть приращение энтропии, явившееся следствием необратимости адиабатического расширения. Относительно потери работы нужно заметить еще следующее: давление и температура в действительном конечном состоянии  $C$  выше, нежели в состоянии  $B_1$ . Вследствие этого рабочее тело в конце необратимого процесса обладает еще известной работоспособностью по сравнению с конечным состоянием, достигаемым путем адиабатического расширения. Эта работа может быть получена, если газу дать возможность, начиная от  $C$ , обратимо адиабатически расширяться до температуры  $T_{ad}$ , и затем при этой же температуре подвергнуть изотермическому сжатию до давления  $p_{ad}$ . В диаграмме  $p\upsilon$  этот процесс изобразится линиями  $CHB_1$ , в тепловой диаграмме —  $C'H'B'_1$ , а выигрыш в работе будет выражаться площадью, лежащей между обеими кривыми. Потеря в работе  $L_v$  необратимого расширения, таким образом, должна быть уменьшена на это количество, и поэтому она равна площади прямоугольника под  $B'_1H'$ , т. е.

$$AL'_v = T_{ad} \cdot \Delta S. \quad (12)$$

Поскольку потерю в работе можно рассматривать как меру необратимости, возрастание энтропии  $\Delta S$ , пропорциональное  $L'_v$ , является такой же мерой [уравнение (12)].

Уравнение (12) вообще справедливо для необратимых адиабатических изменений состояния и может быть рассматриваемо как общее выражение второго начала для таких изменений состояния.

В этом выражении заключается также и то положение, что в необратимых адиабатических изменениях состояния энтропия может только возрастать, так как  $L'_v$ , а следовательно, и  $\Delta S$ , всегда должно быть положительным.

В частном случае для газов, поскольку можно не принимать во внимание переменной величины удельной теплоемкости,

$$U_1 - U = c_v \cdot (T_1 - T') = \frac{1}{k-1} (p_1 v_1 - p' v). \quad (13)$$

Поэтому согласно уравнению (4)

$$L = \frac{1}{k-1} (p_1 v_1 - p' v),$$

и следовательно, давление равновесия при любом объеме  $v$  будет

$$p' = p_1 \cdot \frac{v_1}{v} - (k-1) \frac{L}{v}. \quad (14)$$

Если принять

$$L = p_m \cdot (v - v_1),$$

где  $p_m$  — среднее давление на кривой процесса между  $v_1$  и  $v$ , тогда

$$p' = p_1 \frac{v_1}{v} - (k-1) p_m \cdot \left(1 - \frac{v_1}{v}\right). \quad (15)$$

Здесь произведение  $p_1 \cdot \frac{v_1}{v}$  есть давление на изотерме, проходящей через начальную точку  $A$ , из которого надлежит вычесть значение второго члена, чтобы прийти к давлению равновесия. В частном случае при  $p_m = 0$ , когда на поршень не передается никакой полезной работы (например, при совершенно неподвижном поршне или при очень малом отверстии в перегородке и большой скорости поршня), кривая равновесия совпадает с изотермой  $AD$  фиг. 33. Для любого тела (пар) в этом частном случае место изотермы занимает кривая постоянной внутренней энергии  $U$ , что непосредственно следует из уравнения (4) при  $AL = 0$ .

На фиг. 33 и 34 изображен пример процессов, когда рабочим телом является воздух с определенными соотношениями, видными из вышеуказанных фигур.

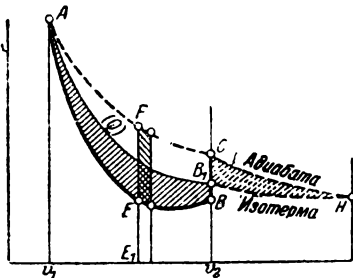
Для других тел (насыщенный и перегретый пар) решение вопроса можно осуществлять до тех пределов, до которых имеются аналитические выражения для внутренней энергии или же энтропийные диаграммы с кривыми  $U = \text{const}$ .

### Изменения состояния, сопровождаемые сообщением тепла

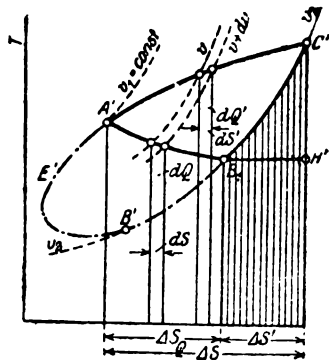
Из приведенных выше уравнений (7) и (8) следует

$$dQ' = dQ + A(p' - p) dv. \quad (16)$$

Тепло, сообщаемое на каждом бесконечно малом участке кривой равновесия  $AC$  (фиг. 35), таким образом, больше элементарной площадки  $EF$ , лежащей между  $AC$  и кривой  $AB$ , на величину подводимого снаружи тепла  $dQ$ . Далее, на тепловой диаграмме в элементар-



Фиг. 35.



Фиг. 36.

ной площадке (фиг. 36)  $T ds' = dQ'$  под кривой  $A'C'$ , в противоположность адиабатическому процессу, содержится еще и тепло, подводимое снаружи; таким образом площадка, лежащая под  $A'C'$

фиг. 36, равна работе, изображенной площадью  $AEBС$  фиг. 35, увеличенной на величину подведенного внешнего тепла  $Q$ . Кривая обратимого процесса  $AB_1$  и соответствующая ей кривая  $A'B_1$  на диаграмме  $TS$  не может быть определена однозначно, так как зависит кроме величины  $Q$  еще и от распределения  $Q$  за время изменения состояния. Таким образом эта кривая может иметь любое протекание, лишь бы она в тепловой диаграмме оканчивалась на кривой  $v_2 = \text{const}$  и вся лежащая под ней площадь равнялась бы данному теплу  $Q$ . Если такую определенную кривую нанести на тепловую диаграмму и перенести ее оттуда в диаграмму  $pv$ , то опять тепло, заключенное в площадке  $A'B_1C'$ , эквивалентно площади  $AB_1C$  фиг. 35.

Из этого непосредственно следует, что площадь  $ABEB_1$ , выражающая потерю в работе  $L_v$ , вследствие отклонения кривой, изображающей необратимый процесс  $AEB$ , фиг. 35, от кривой  $AB_1$  обратимого процесса равна на  $TS$ -диаграмме площади под кривой  $B_1C_1$ . При  $T_m$ , обозначающем среднюю температуру на  $B_1C'$ , таким образом, опять имеем

$$AL_v = T_m \cdot \Delta S', \quad (17)$$

причем, однако,  $\Delta S' = \Delta S - \Delta S_Q$  не есть общее приращение энтропии, а приращение, имеющее место при действительном процессе по сравнению с обратимым.

Как и в адиабатическом необратимом процессе, газ в точке  $C$  обладает еще некоторой работоспособностью по сравнению с состоянием в  $B_1$ ; эта работоспособность равна площади  $CHB_1$  на рабочей диаграмме и  $C'H'B$  — на тепловой. Если это значение  $L_v$  вычесть, то потеря в работе вследствие необратимого процесса выражается величиной

$$AL'_v = T_Q \cdot \Delta S', \quad (18)$$

причем  $T_Q$  есть конечная температура обратимого процесса. Это уравнение в точности соответствует уравнению (12) адиабатического процесса. Как и там, приращение энтропии  $\Delta S'$  в связи с  $T_Q$  служит мерой необратимости процесса.

Если  $L_o$  есть работа, совершенная при обратимом процессе, то отношение

$$\frac{AL_o - AL'_v}{AL_o} = 1 - \frac{AL'_v}{AL_o} = \eta_{необ} \quad (19)$$

есть к. п. д. необратимого ирреверсивного процесса, а  $\frac{L'_v}{L_o} = 1 - \eta_{необ}$  — степень необратимости. В случае адиабатического процесса для газов

$$AL_o = c_v \cdot (T_1 - T_{ad}),$$

следовательно,

$$\eta_{необ} = 1 - \frac{T_{ad}}{T_1 - T_{ad}} \cdot \frac{\Delta S}{c_v}. \quad (19a)$$

Как и в адиабатическом процессе, величина потери не зависит от особенности протекания кривой  $A'C'$ , следовательно, также и кривой в диаграмме  $pv$ , и может быть определена действительным конечным состоянием  $C'$  рабочего тела, так же как и для обратимого процесса (точка  $B_1$ ).

Впрочем то же самое следует из уравнения (6) для количества тепла  $Q$ , которое может быть определено, если известны начальные и конечные состояния ( $U_1$  и  $U' = U_2$ ), а также общая работа  $L$ , переданная поршню; последняя может быть изображена самыми разнообразными кривыми.

Вообще, из сказанного выше можно заключить, что при необратимых процессах изменение энтропии не пропорционально, как при обратимых процессах, сообщаемому теплу согласно уравнению

$$dQ = T dS.$$

Напротив того

$$dQ < T dS, \quad (20)$$

и для адиабатического процесса

$$0 < T dS$$

или

$$dS > 0. \quad (20a)$$

Уравнение (20) есть наиболее общее выражение второго закона для необратимых процессов с сообщением тепла. Однако более определенное выражение этого закона дают уравнения (17) и (18).

Количество тепла  $Q$  можно изобразить на энтропийной диаграмме, если перенести кривую  $AB$  из координат  $pV$  в координаты  $TS$ , при этом должно быть известно и конечное состояние  $C$ . Если представить себе, что газ обратимо возвращается по пути  $CBEA$  фиг. 35 в начальное состояние, то количество тепла  $[Q]$ , которое должно было быть отнято на этом пути, изобразится площадью, лежащей под кривой  $C'B'E'A'$  фиг. 36 обратимого процесса. Это тепло идентично с  $Q$ , так как для необратимого хода процесса

$$U_2 = U_1 + Q - AL, \quad (6a)$$

и для обратимого обратного пути

$$U_1 = U_2 - [Q] + AL,$$

откуда следует, что

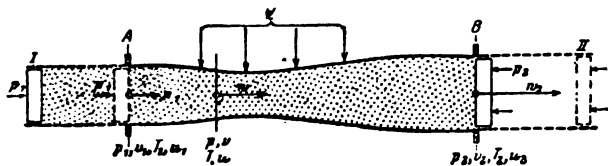
$$Q = [Q].$$

На фиг. 34 и 36 нанесены соответствующие кривые. В дополнение к вышесказанному остается только упомянуть, что протекание температуры и энтропии, изображаемое этими кривыми (на фиг. 34 и 35), не соответствует какому-либо реальному процессу. Кроме того,  $Q$  может быть значительно проще определено из уравнения (6), нежели из энтропийной диаграммы.

## 10а. Основные уравнения для потока при наличии трения и при сообщении или отдаче тепла

Пусть в трубе любого переменного сечения, фиг. 37, от единицы веса (1 кг) какого-либо тела, движущегося установившимся движением по направлению от  $A$  к  $B$ , отнимается или сообщается некоторое

количество тепла  $Q^1$ . Одновременно благодаря трению и завихрению эта весовая единица производит работу  $L_R$ , которая выделяется в текущем газе в виде тепла  $AL_R$ . К сечению  $A$  движущееся тело подходит при постоянном давлении  $p_1$ , а из сечения  $B$  оно вытекает в другой сосуд при постоянном давлении  $p_2$ . Представим себе, что 1 кг газа заключен между сечением  $A$  и поршнем  $I$ , находящимся под постоянным внешним давлением  $p_1$ . Второй поршень  $II$  находится под внешним давлением  $p_2$  в точке  $B$ . Если продвинуть поршень  $I$  вперед до  $A$ , то 1 кг газа или пара будет сжат до объема  $AB$ , в то же время поршень, находящийся в  $B$ , передвинется в сечение  $II$ . При этом работа, равная  $p_1 v_1$ , совершенная поршнем  $I$ , передается текущему телу, а поршень  $II$ , двигаясь при помощи текущего тела, прео-



Фиг. 37.

долевает работу внешнего давления, равную  $p_2 v_2$ . Таким образом одному килограмму текущего газа сообщается обоими поршнями работа, равная разности работ поршней  $I$  и  $II$ , т. е.  $p_1 v_1 - p_2 v_2$ . Закон сохранения энергии требует, чтобы полное приращение энергии 1 кг движущейся массы на пути  $AB$  было равно сумме подведенного на этом пути тепла и термического эквивалента подведенной работы, т. е. величине

$$\pm Q + Ap_1 v_1 - Ap_2 v_2.$$

Энергия 1 кг перед входом у  $A$  выражается

$$U_1 + A \frac{w_1^2}{2g}$$

и по выходе из  $B$

$$U_2 + A \frac{w_2^2}{2g}.$$

Таким образом справедливо равенство

$$U_2 + A \frac{w_2^2}{2g} - U_1 - A \frac{w_1^2}{2g} = \pm Q + Ap_1 v_1 - Ap_2 v_2$$

<sup>1</sup> Тепло  $Q$  может быть сообщено телу через стенку трубы от другого более теплого тела, находящегося снаружи. Оно может также появиться вследствие химической реакции в самом движущемся теле. Дальнейшие рассуждения справедливы и для последнего случая, поскольку мы пренебрегаем изменениями физических свойств текущего тела, происшедшими вследствие реакции.

или вследствие того, что

$$I_1 = U_1 + Ap_1v_1, \quad I_2 = U_2 + Ap_2v_2,$$

$$A \frac{w_2^2}{2g} - A \frac{w_1^2}{2g} = I_1 - I_2 \pm Q. \quad (I)$$

Приращение кинетической энергии равно разности теплосодержания в начале и конце, увеличенной на сообщенное извне (или соответственно отнятое) количество тепла. Заслуживает внимания то, что тепло, образовавшееся за счет трения  $AL_R$  в уравнении (I), выражено не явно, так как оно не влияет на общий баланс энергии.

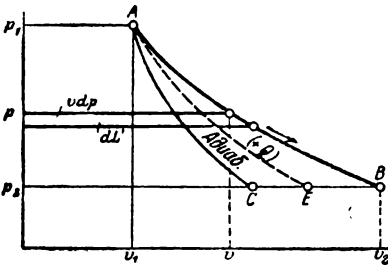
Для любого сечения между  $A$  и  $B$ , в котором газ находится в состоянии, определяющемся параметрами  $p, v, T, I, w$ , будет справедливо равенство

$$\frac{Aw^2}{2g} - \frac{Aw_1^2}{2g} = I_1 - I \pm Q.$$

Дифференцируя, получаем

$$Ad \frac{w^2}{2g} = -dI + dQ. \quad (Ia)$$

Второе соотношение также можно получить на основании первого начала термодинамики, примененного к потоку. Если изменение состояния протекает по любому процессу, выраженному кривой  $AB$  (фиг. 38), и если  $Q'$  обозначает все тепло, как полученное извне, так и образовавшееся вследствие трения, то основное уравнение (I) дает (гл. 5)



Фиг. 38.

$$Q' = I_2 - I_1 - A \int_{p_1}^{p_2} v dp,$$

или при

$$L' = - \int_{p_1}^{p_2} v dp \quad \text{и} \quad Q' = Q + AL_R$$

$$Q + AL_R = I_2 - I_1 + AL'. \quad (II)$$

Здесь  $L'$  равно площади  $p_1ABp_2$ , изображенной на фиг. 38.

В дифференциальной форме уравнение (II) примет вид

$$dQ + AdL_R = dI - Av dp. \quad (IIa)$$

Третье основное уравнение может быть выведено из того, что в установившемся состоянии весовое количество вещества, протекающее в 1 сек. через любое сечение трубы, постоянно (условие неразрывности струи):

$$\frac{fw}{v} = G_{сек} = \frac{f_1w_1}{v_1}, \quad (III)$$

в дифференциальной форме

$$\frac{df}{f} + \frac{dw}{w} = \frac{dv}{v}. \quad (\text{IIIa})$$

Уравнения (I) и (Ia) могут быть названы уравнениями суммарной энергии; уравнения (II) и (IIa) — уравнениями энергии изменения состояния; уравнения (III) и (IIIa) — уравнениями неразрывности установившегося состояния.

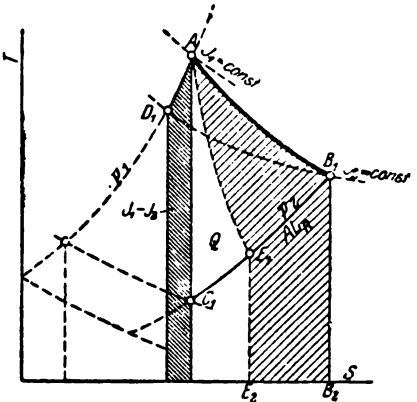
Из уравнений (I) и (II) может быть выявлено значение  $Q + I_1 - I_2$ , так как, сравнивая их, имеем

$$L' - L_R = \frac{w_2^2}{2g} - \frac{w_1^2}{2g}, \quad (\text{IV})$$

или из уравнений (Ia) и (IIa) соответственно после выявления  $dQ - dI$

$$-v dp - dL_R = d \frac{w^2}{2g}. \quad (\text{IVa})$$

Уравнения (IV) и (IVa) не содержат, конечно, ничего нового, так как они следуют из уравнений (I) и (II), но они наиболее просто выражают изменение энергии движения и дают возможность установить, что при потоке с расширением при наличии трения приращение энергии движения не равно работе, изображаемой площадью диаграммы  $p_1 A B p_2$  фиг. 38, а меньше последней на величину работы трения. В уравнениях (IV) и (IVa) не содержится величин сообщаемого или отнятого тепла  $Q$ , следовательно, они справедливы при любом количестве сообщенного тепла. Само собой разумеется, что изображение процесса в координатах  $pv$  зависит от  $Q$ . В т. I, гл. 62 подобное уравнение выведено для частного случая адиабатического процесса. Это уравнение может быть так же выведено, как и соответствующее уравнение для течения без трения (т. I, гл. 49), из условия равновесия сил, действующих на бесконечно малый элемент текущего тела, чем и объясняется, что тепло  $Q$  или  $dQ$  не участвуют в этом уравнении.



Фиг. 39.

На тепловой диаграмме основные уравнения для потока с расширением могут быть изображены, как указано на фиг. 39. Пусть  $A$  изображает начальное состояние, а  $B_1$  — конечное. Точки лежат на кривых постоянного теплосодержания  $I_1$  и  $I_2$ . Разность  $I_1 - I_2$  изображается площадью, лежащей под  $AD_1$ . Площадь, лежащая под  $AB_1$  до оси  $S$ , есть количество тепла  $Q + AL_R$ . Величины  $Q$  и  $AL_R$  в отдельности зависят от действительно сообщенного тепла  $Q$ , которое может быть различно. Если нанести произвольную кривую  $AE_1$ , про-

ходящую ниже кривой сообщаемого тепла  $Q$ , то для выражения работы трения  $AL_R$  остается площадь  $AB_1B_2E_2E_1A$ . Теперь уравнение (I) выражает, что тепло, превращенное в энергию движения, равно площади под  $D_1AE_1$ , в то время как уравнение (II) в виде

$$AL' = Q + AL_R + I_1 - I_2$$

дает возможность установить, что площадь под  $D_1AB_1$  до оси абсцисс равна площади диаграммы  $p_1ABp_2$  в координатах  $pv$  фиг. 38. Отсюда следует, что тепло, превращенное в энергию движения, меньше этой площади на величину работы трения, что также следует из уравнения (IV).

Если нанести на диаграмму  $pv$  адиабату  $AC$  фиг. 38 для процесса, не сопровождаемого трением, то становится ясным, что площадь  $ABC$  образуется вследствие сообщения тепла извне и теплоты трения. Следовательно, от тепла  $Q + AL_R$  некоторая часть, эквивалентная площади  $ABC$  фиг. 38, превращается в работу движения потока. В тепловой диаграмме эта работа будет выражена через  $AB_1C_1$ . Часть от  $Q + AL_R$ , а именно равная площади, лежащей под  $B_1C_1$ , отводится текущим газом в виде тепла.

Выведенные основные уравнения для течения с расширением остаются справедливыми без изменений<sup>1</sup> и для течения со сжатием.

## ОСОБЫЕ СЛУЧАИ

### 1. Адиабатическое течение без трения

При  $dQ = 0$ ,  $dL_R = 0$  из уравнений (Ia) и (IIa) имеем

$$dI = Av dp = -Ad \frac{w^2}{2g}.$$

Подробное рассмотрение этого случая см. т. I, гл. 49—53. Кривая расширения протекает по обычной адиабате.

### 2. Адиабатическое течение, сопровождаемое трением

$$Q = 0, \quad L_R > 0.$$

В т. I, гл. 61—62, п. „в“ разбираются общие соотношения подобного рода, однако, без рассмотрения течения по трубам переменного сечения. Здесь следует лишь упомянуть, что из уравнений (Ia) и (II) получается

$$di = -\frac{A}{2g} \left( \frac{G_{сек}}{f_1} \right)^2 \cdot d \left( v \cdot \frac{f}{f_1} \right)^2.$$

Если  $f = f_1 = \text{const}$ , то при помощи двух переменных  $i$  и  $v$  характер процесса вполне определен.

<sup>1</sup> См. VDI за 1907 г., стр. 1669. W. Schüle, Die Beurteilung der Turbokompressoren auf thermodynamischer Grundlage.

Далее 1916 г., стр. 245. H. Baer, Wirkungsgrad und Beschäufelung von Turbokompressoren und Gebläsen. См. также т. I, гл. 77.



### 3. Течение без трения, но с сообщением или отдачей тепла

При  $L_R = 0$  и  $dL_R = 0$  из уравнений (IV) и (IVa) получаем

$$L' = \frac{w_2^2}{2g} - \frac{w_1^2}{2g}$$

и

$$-v dp = d \frac{w^2}{2g},$$

т. е. работа истечения, как и в случае 1, равна площади  $P_1ABP_2$ , так как элементарная работа  $v dp$  равна заштрихованной площадке на диаграмме  $pv$  (фиг. 40).

Из уравнения (III) следует

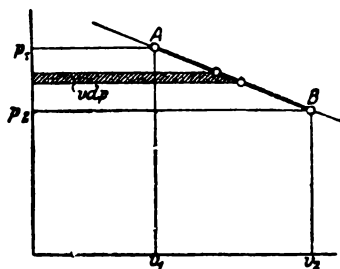
$$-v dp = \frac{G_{сек}^2}{2g} d \left( \frac{v}{f} \right)^2.$$

Следовательно, в цилиндрической трубе или трубе произвольного сечения при  $f = \text{const}$  имеем

$$-v dp = \frac{1}{2g} \left( \frac{G_{сек}}{f} \right)^2 \cdot 2v \cdot dv,$$

или

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{1}{g} \left( \frac{G_{сек}}{f} \right)^2.$$



Фиг. 40.

Отсюда следует, что наклон<sup>1</sup> линии процесса на диаграмме  $pv$  для одного и того же секундного расхода пара постоянен. Следовательно, эта линия есть прямая с наклоном<sup>2</sup>

$$\frac{1}{g} \left( \frac{G_{сек}}{f} \right)^2 \text{ или } \frac{1}{g} \left( \frac{w_1}{v_1} \right)^2.$$

## 11. Падение температуры при дросселировании реальных газов и перегретых паров

Изменение состояния, вызванное дросселированием, было рассмотрено по существу в т. I, гл. 58.

В качестве общего признака для изменения состояния тел при дросселировании служит равенство теплосодержаний  $I_1$  и  $I_2$  до и после места дросселирования независимо от того, касается ли дело идеальных или реальных газов, перегретых или насыщенных паров или, наконец, капельных жидкостей. Абсолютная величина падения давления также не оказывает влияния на теплосодержание. Только разности в скоростях тела  $w_1$  и  $w_2$  до и после дросселирования могут обуславливать изменение в теплосодержании (см. т. I). Если же мы будем иметь в виду случаи, когда это влияние<sup>3</sup> ничтожно или равно нулю ( $w_1 \approx w_2$ ), то будет справедливо равенство

$$I_1 = I_2. \quad (1)$$

<sup>1</sup> В данном случае мы считаем линию, изображающую процесс, за прямую. *Ред.*

<sup>2</sup> Дальнейшие выводы из этого интересного соотношения будут служить темой особой статьи.

Для идеального газа, т. е. для таких областей состояния, в пределах которых реальные газы отклоняются от закона  $pv = RT$  лишь на бесконечно малую величину, из уравнения (1) следует, что температура газа при дросселировании остается неизменной.

Для перегретых паров, наоборот, следует из уравнения (1) падение температуры (охлаждающий эффект), которое, например, для водяного пара может быть подсчитано при помощи энтропийных диаграмм (т. I, гл. 58).

В широких пределах давления и температуры реальные газы обнаруживают отклонение от простого характеристического уравнения; при сильных охлаждениях они приобретают свойства перегретых или насыщенных паров. Сообразно с этим при сильном дросселировании реальные газы также изменяют свою температуру — явление, известное под названием эффекта Джоуля-Томсона (Joule-Thomson, т. I).

Определение охлаждения  $\Delta t$ , которое имеет место при определенном перепаде давлений  $\Delta p$ :

$$\Delta t = \alpha \cdot \Delta p, \quad (2)$$

связано с тем, что известна общая зависимость теплосодержания от давления и температуры. Для идеального газа, а также для перегретых и насыщенных паров (например, водяной пар) эта функция может быть выведена аналитически или графически (диаграммы IIIa и IVa, т. I, книга 2).

Здесь дело касается того, чтобы для однородных тел, для которых неизвестна функциональная зависимость теплосодержания  $I$  от двух независимых переменных  $p$  и  $T$ , установить общую зависимость при дросселировании между падением давления  $\Delta p$  и изменением температуры  $\Delta t$  в том виде, как она вытекает из первого и второго начал термодинамики. Для этого используются данные, изложенные в гл. 5.

Для определения параметров  $p$ ,  $T$  и  $I$ , как и в гл. 5, выберем значения  $p$  и  $T$  в качестве независимых переменных. Для элементарных изменений теплосодержания отсюда следовало общее соотношение [уравнение (18)]

$$dI = c_p dT - A \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp. \quad (3)$$

Если представить себе дросселирование со столь малым падением давления  $\Delta p$ , что вместо дифференциалов  $dI$ ,  $dT$ ,  $dp$  можно подставить весьма малые разности  $\Delta I$ ,  $\Delta T$ ,  $\Delta p$ , то из уравнения (3)

$$\Delta I = c_p \Delta T - A \left[ T \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] \Delta p. \quad (3a)$$

Так как при дросселировании  $\Delta I = 0$ , то непосредственно следует, что

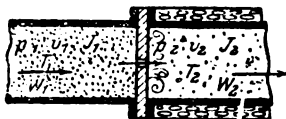
$$\Delta T = A \frac{T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p} \Delta p. \quad (4)$$

Если обозначить правую часть уравнения через  $\alpha$ , то

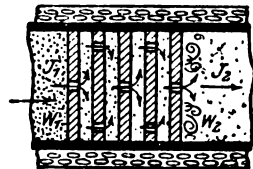
$$\alpha = A \frac{T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p}, \quad (5)$$

отсюда мы определяем коэффициент  $\alpha$  в уравнении (2) через  $T$ ,  $v$  и  $c_p$  для малых перепадов давления. Если известны эти параметры и изменение объема с температурой при постоянном давлении, то можно согласно уравнениям (5) и (2) определить  $\Delta t$  (фиг. 41).

Дросселирование с любого высокого давления легко себе представить, как указано на фиг. 42. Между каждыми двумя следующими друг за другом пространствами давление падает на малые величины  $\Delta_1 p$ ,  $\Delta_2 p$ ,  $\Delta_3 p$ , в общем на  $p_1 - p_2 = \sum \Delta p$ .



Фиг. 41.



Фиг. 42.

При очень большом количестве перегородок для разности температур между соседними пространствами [уравнение (4) при бесконечно малых  $\Delta T$  и  $\Delta p$ ] получим

$$dT = A \frac{T \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p} dp, \quad (6)$$

и полная разность

$$T_2 - T_1 = A \int_{p_1}^{p_2} \frac{T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p} dp. \quad (7)$$

При опытах Томсона и Джоуля для процесса, изображенного на фиг. 42, вместо перегородок с отверстиями была применена пробка (тампон) из ваты, во время же мюнхенских опытов — пробка из спрессованного асбестового волокна<sup>1</sup>. Само по себе безразлично, каким образом осуществляется дросселирование. При применении вентиля или заслонки (причем падение давления любой величины достигается относительно малыми отверстиями) температура должна измеряться на большом расстоянии от этих отверстий для того, чтобы все неравномерные вихревые движения после выхода приобрели равномерную скорость  $w_2 \approx w_1$ . Если при опытах необходимо произвести точные

<sup>1</sup> Forsch.-Arb. 108 и 109, E. Vogel, Über die Temperaturveränderung von Luft und Sauerstoff beim Strömen durch eine Drosselstelle bei 10° C und Drücken bis zu 150 at.

измерения, то последнее устройство оказывается непригодным вследствие значительных и неустойчивых изменений температур за местом дросселирования.

Значение  $\alpha$  в уравнении (5), которое по уравнению (4) дает изменение температуры на единицу изменения давления (при малом перепаде), должно было бы согласно опытам Томсона и Джоуля быть функцией только начальной температуры, а именно

$$\alpha = a \cdot \left( \frac{273}{T} \right)^2, \quad (8)$$

т. е. обратно пропорционально второй степени абсолютной температуры. Величина  $a$  есть некоторая постоянная, зависящая от рода вещества (т. I, кн. 2, гл. 28). Начальное давление не оказывает, как это видно, влияния; следовательно, дросселирование со 100 на 99 *ат*, или с 50 на 49, или с 10 на 9 должно было бы привести к одинаковым падениям температуры.

Во время мюнхенских опытов, проведенных при давлениях до 150 *ат*а (дросселирование производилось каждый раз приблизительно на 6 *ат*), было установлено, что  $\alpha$  зависит от давления, а именно,

$$\alpha = (a - bp) \left( \frac{273}{T} \right)^2, \quad (9)$$

т. е. убывает с повышением давления. Зависимость от температуры не была при этом установлена, а была принята по уравнению (8).

Численные значения  $a$  и  $b$  были найдены следующие ( $p$  в *кг/см²*):

$$\begin{array}{ll} \text{Для воздуха} & a = 0,268 \quad b = 0,00086 \\ \text{„ кислорода} & a = 0,313 \quad b = 0,00085 \end{array}$$

Томсон и Джоуль нашли для воздуха  $a = 0,27$  при давлениях до 4,5 *ат*. При 100 *ат* по мюнхенским опытам для воздуха  $a = 0,268$  —  $0,086 = 0,182$ , следовательно, на 33% меньше, чем по Томсону и Джоулю.

Истинное значение функции  $\alpha$  определяется согласно уравнению (5) через  $c_p$  и уравнению состояния  $p$ ,  $v$  и  $T$ . Если принять во внимание сложность закона, которому следует  $c_p$  для перегретых паров, и что, кроме того,  $\frac{\partial v}{\partial T}$  не есть простая функция  $p$ ,  $v$  и  $T$ , то ясно, что  $\alpha$  может так же зависеть от  $T$ , как и от  $p$ .

Формулы (8) и (9) дают только весьма приближенный закон изменения  $\alpha$ . Это подтвердилось дальнейшими опытами, произведенными Нозллем (Noell)<sup>1</sup>, в дополнение к опытам Фогеля (Vogel) в мюнхенской лаборатории технической физики.

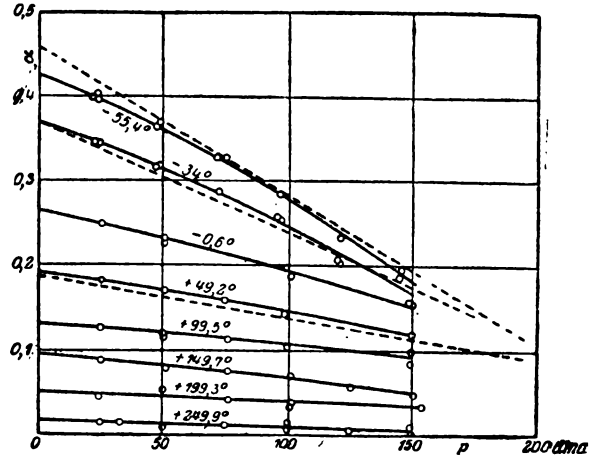
Замеренные Нозллем значения  $\alpha$  на фиг. 43 отложены по оси ординат, а по оси абсцисс — давления, причем точки с одинаковой

<sup>1</sup> Fr. Noell, Die Abhängigkeit des Thomson — Joule — Effektes für Luft von Druck und Temperatur bei Drücken bis 150 at und Temperaturen von  $-55^\circ$  bis  $+250^\circ$ . Диссертация. Мюнхен, 1914 г.

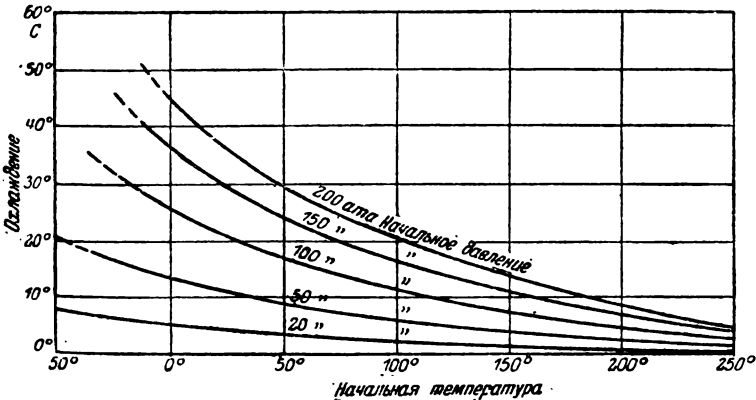
начальной температурой между собой соединены. Сам Ноэлль принял вместо проведенных на фиг. 43 кривых прямые линии, придерживаясь установленной Фогелем линейной зависимости  $\alpha$  от давления. Однако последняя не совпадает с уравнением Ван-дер-Ваальса и должна была бы быть опровергнутой при дальнейших опытах при более низких температурах (фигура 47).

Зависимость  $\alpha$  (коэффициента дросселирования) от температуры, как и следовало ожидать, на основании этих опытов не может быть выражена уравнением Томсона-Джоуля [уравнение (8)]. Однако прежние опытные данные при 0 и 100° обнаруживают удовлетворительное совпадение с данными Ноэлля.

Точные измерения всего эффекта дросселирования  $\Delta$ , также для очень низких температур, были произведены Брэдлеем и Хэллом (Bradley, Hall) (гл. 14, п. „b“). Фиг. 44 дает подсчитанные Ноэллем значения  $\Delta$  для начальных давлений от 200 до 20 *atm* и начальных



Фиг. 43.



Фиг. 44.

температур от  $-50^{\circ}$  до  $+250^{\circ}$  при дросселировании 1 *at*. Согласно этому, например, при дросселировании с 200 до 1 *atm* температура падает при начальной температуре, равной 0, на  $45^{\circ}$  C, следовательно, получаем  $-45^{\circ}$  C, при начальной температуре  $100^{\circ}$  температура

падает только на  $30^\circ$ , следовательно, получается  $+70^\circ$ . Значения  $\Delta$ , полученные Нозлем, вполне совпадают со значениями Брэдlea и Хелла.

Если  $a$  дана как функция  $p$  и  $T$ , то  $\Delta$  может быть определено посредством интегрирования дифференциального уравнения. Если обратиться, например, к уравнению (9), то

$$T^2 dT = 273^2 (a - bp) dp,$$

откуда

$$\frac{1}{3} (T_2^3 - T_1^3) = 273^2 \cdot a (p_2 - p_1) - \frac{b}{2} (p_2^2 - p_1^2) 273^2.$$

Для  $\Delta$  были также установлены и эмпирические уравнения (гл. 14, п. „с“).

### Прекращение охлаждающего действия, или нулевое действие

Тепловой эффект. На основании изменения коэффициента дросселирования согласно уравнению (9), где последний с возрастающим давлением убывает, а следовательно, охлаждающее действие становится менее значительным, можно сделать предположение, что при некотором (высоком) давлении охлаждающее действие вообще прекращается.

Это имеет место, когда

$$a = bp$$

или

$$p = \frac{a}{b},$$

следовательно, для воздуха

$$p = \frac{0,268}{0,00086} = 311 \text{ ат},$$

для кислорода

$$p = \frac{0,313}{0,00085} = 368 \text{ ат}$$

в том предположении, что начальная температура равна приблизительно  $10^\circ$  (так как  $a$  и  $b$  определены при этой температуре). Во всяком случае если влияние начальной температуры согласно уравнению (9) по Томсону и Джоулю верно (в широких пределах температур и при всех плотностях), то величины  $a$  и  $b$ , а вместе с тем и предельные давления должны быть также верны для всех температур. Однако с этим нельзя согласиться, так как функциональная зависимость от  $\frac{1}{T^2}$  в уравнении (9) получена чисто эмпирически.

Далее, на основании уравнения (9) можно заключить, что при более высоких давлениях, чем 311 или соответственно 368 ат для воздуха или кислорода, дросселирование (для небольших разностей давления) обнаруживает тепловой эффект, так как  $a$  принимает отрицательные значения. В действительности тепловой эффект был наблюден при дросселировании водорода, даже не при столь высоких давлениях, а при давлениях в несколько атмосфер. Это указывает на то, что не только давление, но и температура определяет наступление

нулевого действия. Для водорода, например, эта инверсионная температура могла бы быть значительно ниже, чем для воздуха и кислорода. Наблюдения указывают на то, что и водород обнаруживает охлаждающее действие, но не раньше, чем его температура будет около  $-80^{\circ}$ .

Общее уравнение (6) для элементарного охлаждающего эффекта подтверждает как возможность поворота охлаждающего действия, так и зависимость точки поворота от давления и температуры. Согласно уравнению (6) имеем

$$\frac{dT}{dp} = 0, \quad (10)$$

если

$$\frac{T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p} = 0,$$

следовательно,

$$T \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = v. \quad (11)$$

Охлаждающее действие будет при условии, пока

$$T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p > v,$$

так как согласно уравнению (6) падению давления ( $dp$  — отрицательно) соответствует падение температуры ( $dT$  — отрицательно). Тепловой эффект наступает, когда

$$T \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p < v,$$

так как числитель уравнения (6) в этом случае будет отрицательным, следовательно, при отрицательном  $dp$   $dT$  будет положительным, т. е. имеет место возрастание температуры. Условие для нулевого действия дается уравнением (11).

Поскольку для любого однородного тела известно изменение  $\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$  при изменении  $v$  и  $T$ , можно заранее сказать, какой из трех эффектов наступит при определенном  $p$  и  $T$ . Значения  $\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$  суть направления касательных к кривым постоянного давления на диаграмме  $vT$ . Из опытов с различными газами и перегретыми парами известно, что эти кривые имеют общее направление, как изображено на фиг. 45.

На ней согласно уравнению (5) величина, обуславливающая эффект дросселирования,

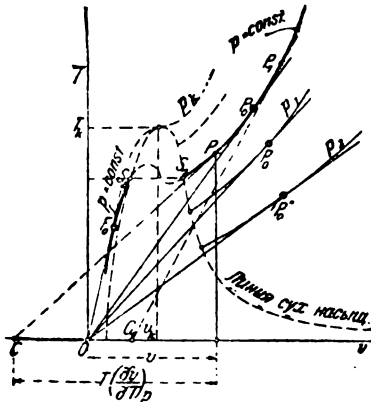
$$T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v = \frac{ac_p}{A}$$

равна отрезку  $OC$ , который лежит на оси абсцисс между началом координат и точкой пересечения касательной, проведенной в точке  $P$

к кривой ( $p = \text{const}$ ) с той же осью абсцисс. Если точка  $C$  лежит влево от начала координат, то  $\alpha$  положительно (охлаждающий эффект), если она лежит вправо от точки  $O$  ( $C_1$ ) на оси  $v$ , то  $\alpha$  отрицательно (тепловой эффект). Если касательная в точке  $P$  проходит через  $O$ , как касательная в  $P_0$ , то это обозначает переход от охлаждающего действия к тепловому, т. е. нулевое действие, так как тогда

$$T \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v = 0.$$

Точки касания  $P_0, P'_0, P''_0, \dots$ , лежащие на различных линиях постоянного давления и соединенные касательными с началом координат  $O$ , имеют различные температуры. Поэтому определенному давлению соответствует вполне определенная температура, которая и указывает границу между охлаждающим и тепловым эффектами. И обратно, каждой температуре соответствует вполне определенное давление, при котором наступает нулевое действие (для воздуха и кислорода при  $10^\circ \text{C}$  свыше  $300 \text{ атм}$ ).



Фиг. 45.

из начала координат  $O$  можно также провести касательную, точка касания которой  $F_0$  дает температуру перехода.

При более высоких температурах, чем эта температура перехода, наступает охлаждающий эффект, при более низких — тепловой (следовательно, явление, обратное газообразному состоянию).

Жидкости, находящиеся при температурах значительно низших, чем температура кипения, соответствующая давлению, под которым они находятся, обнаруживают, само собой разумеется, при дросселировании тепловой эффект.

Если согласно этому перейти от пара к жидкости, то можно установить, что каждому давлению  $p$  принадлежат две температуры (ординаты  $F_0$  и  $P_0$  на фиг. 45), при которых наступает нулевое действие. Между этими пределами температуры всегда имеет место охлаждающий эффект, выше и ниже — тепловой.

Предельные значения для  $p$  и  $T$  общей области жидкость + пар с точки зрения теплового эффекта яснее обнаруживаются из изложенного ниже.



## 12. Определение границы между охлаждающим и тепловым эффектами по уравнению Ван-дер-Ваальса при дросселировании газа. Положение точек поворота (инверсионных точек) по отношению к критическим точкам. Абсолютное значение температуры и давления инверсии

Вместо общих заключений относительно эффекта Джоуля-Томсона, которые были выведены из схематического обозначения линий постоянного давления на диаграмме  $vT$  (фиг. 45), можно сделать определенные заключения о дросселирующем эффекте в отношении его характера и величины, если только известно действительное положение линий постоянного давления.

Если рассмотреть сжижение газов при помощи дросселирования по способу Линде, то дело касается не только ограниченной области вблизи насыщения (где, кроме того, всегда наступает значительный охлаждающий эффект), но и всей области между почти идеальным состоянием устойчивых газов ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , воздух) при нормальной температуре и границей их насыщения, лежащей при очень низких температурах.

Уравнения состояниям, могущие дать в этих широких областях точную численную зависимость между  $p$ ,  $v$  и  $T$ , нам неизвестны.

Однако известно, что уравнение состояния Ван-дер-Ваальса правильно выражает сущность зависимости области газов от области вблизи насыщения. Далее известно, что протекание системы кривых на графиках состояния для различных тел приблизительно одинаково. Если давление, температуру и объем в долях критического давления  $p_k$ , критической температуры  $T_k$  и критического объема  $v_k$  нанести в координаты в пространстве, то получатся для различных подобных воздуху газов по существу одинаковые поверхности состояния. Отсюда следует, что системы кривых диаграмм  $vT$ , или  $pv$ , или  $pT$  для различных тел совпадают, если нанести объемы и температуры не по их действительной величине, а в долях их критических значений. Этот закон соответственных состояний был найден Ван-дер-Ваальсом при помощи его уравнения состояния (гл. 15). Но этот закон с известным приближением действителен только для ряда некоторых тел и ни в каком случае не дает количественно верных результатов для всех тел. Если предположить, что мы хотим сравнить тела, для которых закон соответствия приблизительно верен, то мы можем применить в приведенном виде уравнение Ван-дер-Ваальса для нашего случая, т. е. для определения эффекта дросселирования.

Мы достигаем, таким образом, возможности обзора целой группы, а не отдельных тел.

Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса по гл. 15 имеет вид

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right) \cdot (3\varphi - 1) = 8\tau, \quad (1)$$

где  $\pi$  — приведенное давление, т. е. давление, деленное на критическое;

$\varphi$  — приведенный объем;

$\tau$  — приведенная температура.

Получающаяся из уравнения (1) система изобар диаграммы  $vT$  нанесена на диаграмме II, которая выполнена в масштабе. На ней протекание линий постоянного давления совпадает с протеканием, указанным на фиг. 45.

Точки инверсии согласно уравнению (1) определяются условием

$$\left(\frac{dT}{dv}\right)_p = \frac{T}{v}.$$

Если здесь принять  $v = \varphi \cdot v_k$ ,  $T = \tau \cdot T_k$ , то также

$$\left(\frac{d\tau}{d\varphi}\right)_\pi = \frac{\tau}{\varphi}, \quad (2)$$

и для приведенной диаграммы II положение точек инверсии в точности то же самое, как и для фиг. 45.

Дифференцируя уравнение (1) по  $\varphi$  при постоянном  $\pi$ , получим

$$\left(\frac{d\tau}{d\varphi}\right)_{\pi} = \frac{3}{8} \pi - \frac{9}{8\varphi^2} + \frac{6}{8\varphi^3},$$

следовательно, при помощи уравнения (2)

$$\tau = \frac{3}{8} \pi \varphi - \frac{9}{8\varphi} + \frac{6}{8\varphi^2}.$$

С другой стороны, согласно уравнению (1),

$$\tau = \frac{3}{8} \pi \varphi + \frac{9}{8\varphi} - \frac{3}{8\varphi^2} - \frac{1}{8} \pi.$$

Приравнивая между собой два последних значения  $\tau$ , имеем

$$\pi = \frac{18}{\varphi_0} - \frac{9}{\varphi_0^2}. \quad (3)$$

Решая это уравнение 2-й степени, получаем значение  $\varphi = \varphi_0$ , что и соответствует точке инверсии изобары  $\pi = \text{const}$ :

$$\varphi_0 = \frac{1}{1 \pm \sqrt{1 - \frac{1}{9} \pi}}. \quad (4)$$

Приведенная температура  $\tau = \tau_0$  точки инверсии<sup>1</sup> получается из одного из предшествующих уравнений для  $\tau$  путем замены значения  $\varphi$  из уравнения (4).

Решение дает

$$\tau_0 = \frac{15}{4} - \frac{1}{12} \pi \mp \sqrt{9 - \pi} \quad (5)$$

или

$$\tau_0 = 24 \sqrt{3\pi} - 12\pi - 27. \quad (5a)$$

Из уравнений (4) и (5) можно подсчитать для каждой изобары координаты  $\varphi_0$  и  $\tau_0$  точек инверсии. Нижний знак перед радикалом справедлив для газообразного, верхний — для жидкого состояния.

Действительные значения температуры и объема для точки инверсии определяются из уравнений (4) и (5) только для  $\pi < 9$ . К линиям постоянного давления на фиг. 45, давление которых выше критического в 9 раз, не существует, следовательно, касательных из начала координат. Для предельного давления  $\pi = 9$  будет

$$\tau_0 = 1, \quad \varphi_0 = 3.$$

Для давлений, низших  $9p_k$ ,  $\varphi_0$  в области газов согласно уравнению (4) больше 1 и  $\tau_0$  согласно уравнению (5) больше 3. Температура, соответствующая инверсии, следовательно, во всяком случае выше  $3T_k$ . При более низких температурах, нежели  $3T_k$ , в области газов наступает при всех обстоятельствах охлаждающий эффект, при более высоких может наблюдаться тепловой эффект<sup>1</sup>. (Поэтому в схематическом изображении на фиг. 45 точки  $P_0, P'_0, \dots$ , лежат относительно слишком низко.)

<sup>1</sup> Дальнейшее по вопросу о рассмотрении отклонения от уравнения Ван-дер-Ваальса смотри L. S c h a m e s, Phys. Zeitschr., 1917 г., стр. 30; M. J a c o b, Fortsch.-Arb. 202 и N o e l l, Dissert. München, 1914.

**Пример 1.** Для воздуха  $p = 40,4 \text{ ата}$   $t_k = -140^\circ$ ,  $T_k = 133^\circ$  абс. Следовательно, абсолютная граница теплового эффекта лежит при  $9 \cdot 40,4 = 363,6 \text{ ата}$  давления и при  $3 \cdot 133 = 399^\circ$  абс.  $= +126^\circ \text{ С}$ . При более низком давлении, например, при  $5 \text{ ата}$ , согласно уравнению (5) еще наблюдается охлаждающий эффект до  $\tau_0 = 6,72$ ,  $T_0 = 6,72 \cdot 133 = 895^\circ$  абс.  $= 622^\circ \text{ С}$ .

Для температуры внешнего воздуха около  $+10^\circ$ , следовательно,  $\tau_0 = \frac{283}{133} = 2,12$ , тепловой эффект наступает согласно уравнению (5) лишь при  $\pi = 8,0$ ,  $p = 8 \cdot 40,4 = 323,2 \text{ ата}$  что дает весьма близкое совпадение со значениями  $311 \text{ ата}$ , полученными путем экстраполирования результатов мюнхенских опытов с дросселированием.

Почти такие же соотношения существуют для окиси углерода.

Давления и температуры точек инверсии более или менее отличаются от значений, полученных Ван-дер-Ваальсом. Из большого количества опытов различных исследователей Якоб вывел<sup>1</sup>, что для целого ряда газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , воздух,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ) может быть установлено общее соотношение

$$\tau_0 = 23,37 - 1,174R'\tau - \frac{178,6}{R'^2\tau^2}, \quad (6)$$

где

$$R' = \frac{RT_k}{p_k v_k}.$$

Получаемые отсюда значения  $\tau_0$  на фиг. 45а (по Якобу) отложены по оси ординат, а значения  $R'\tau$  по оси абсцисс.

По уравнению Ван-дер-Ваальса  $R' = \frac{8}{3}$ , в то время как по данным Якоба для реальных газов

$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	воздух	$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$
$R' = 3,42$	3,42	3,42	3,27	3,53	3,42

Для воздуха при  $p_k = 38,5$ ,  $T_k = 132,5$  из уравнения (6) имеем

$$p_0 = 899,7 - 1,167T - 1102 \frac{10^4}{T^2}. \quad (6a)$$

На фиг. 45а нанесены также значения, данные Ван-дер-Ваальсом согласно приведенному выше уравнению (5a). Отклонения в различных областях состояния, как видно из фиг. 45а, неодинаковы, но уравнение Ван-дер-Ваальса дает в общем виде действительную картину явления.

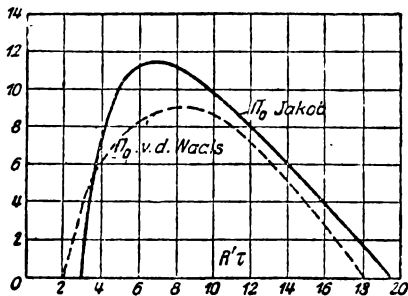
### 13. Величины коэффициентов дросселирования $\alpha$ , выведенные из уравнения Ван-дер-Ваальса

Согласно гл. 11 при дросселировании

$$\frac{dT}{dp} = \alpha = A \frac{T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p}. \quad (1)$$

<sup>1</sup> Physikal. Zeitsch., 1921, стр. 65—69. M. Iacob, Die Inversionskurve des differentialen Thomson-Joule-Effekts der Gase.

\* В гл. 15, п. „а“ обозначено через  $\alpha$ .



Фиг. 45а.

Численное значение этого выражения и его зависимость от давления и температуры зависят, главным образом, от числителя;  $c_p$ , во всяком случае вдали от насыщения, может быть рассматриваемо как известное. Изменение  $c_p$  в зависимости от температуры и давления влияет на  $\alpha$  близ насыщения лишь незначительно.

Числитель уравнения (1) мы определяем на основании приведенного уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right) (3\varphi - 1) = 8\tau. \quad (2)$$

Вводим в уравнение (1) приведенные значения

$$v = \varphi \cdot v_k; \quad T = \tau \cdot T_k; \quad p = \pi \cdot p_k$$

и получаем

$$\frac{d\tau}{d\pi} = A \frac{p_k v_k}{T_k} \frac{\tau \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\right)_p - \varphi}{c_p}. \quad (3)$$

Согласно уравнению Ван-дер-Ваальса

$$\frac{p_k \cdot v_k}{T_k} = \frac{3}{8} R, \quad (4)$$

поэтому

$$\frac{d\tau}{d\pi} = \frac{3}{8} \frac{AR}{c_p} \cdot \left[ \tau \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\right)_p - \varphi \right] \quad (5)$$

или

$$\frac{dT}{dp} = \frac{3}{8} \frac{AR}{c_p} \cdot \frac{T_k}{p_k} \cdot \left[ \tau \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\right)_p - \varphi \right]. \quad (6)$$

Определим выражение в скобках. Из приведенного уравнения состояния следует при дифференцировании его по  $\varphi$  при постоянном  $\pi$

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial \varphi}\right)_\pi = \frac{3}{8} \left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right) - \frac{6}{8\varphi^3} (3\varphi - 1), \quad (7)$$

или же при помощи уравнения (6) и (2) получаем

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\right)_p = \frac{1}{3} \cdot \frac{3\varphi - 1}{\tau - \frac{1}{4} \frac{(3\varphi - 1)^2}{\varphi^3}}. \quad (8)$$

Благодаря этому выражению и уравнению (5) имеем

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{1}{8} \frac{AR_c}{c_p} \cdot \frac{T_k}{p_k} \cdot \frac{\tau - \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{\varphi}\right)^2}{\tau - \frac{1}{4} \cdot \frac{\left(3 - \frac{1}{\varphi}\right)^2}{\varphi}}. \quad (9)$$

Если сюда подставить

$$\frac{AR}{c_p} = \frac{AR}{c_{p0}} \cdot \frac{c_{p0}}{c_p} = \frac{k_0 - 1}{k_0} \cdot \frac{c_{p0}}{c_p} \quad (10)$$

и для  $\frac{c_{p0}}{c_p}$  — обратную величину уравнения (10) гл. 6, то получим

$$a = \frac{dT}{dp} = -\frac{1}{8} \frac{k_0 - 1}{k_0} \cdot \frac{T_k}{p_k} \frac{\tau - \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{\varphi}\right)^2}{\tau - \frac{1}{4k_0\varphi} \left(3 - \frac{1}{\varphi}\right)^2} \quad (11)$$

и

$$a' = \frac{d\tau}{d\pi} = -\frac{1}{8} \frac{k_0 - 1}{k_0} \cdot \frac{\tau - \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{\varphi}\right)^2}{\tau - \frac{1}{4k_0\varphi} \left(3 - \frac{1}{\varphi}\right)^2}. \quad (12)$$

Эти уравнения действительны для всей области применения уравнения Ван-дер-Ваальса, следовательно, от газообразного состояния до предела насыщения.

Видно, что  $a$  есть не только функция приведенных значений  $\pi$ ,  $\varphi$  и  $\tau$  от значений  $p$ ,  $v$ ,  $T$ , но зависит также от величины абсолютной температуры, входящей в  $k_0$ , а также от особого соотношения  $\frac{T_k}{p_k}$ , которое, так же как и  $k_0$ , зависит от рода газа. Согласно этому различные газы обладают при одинаковых приведенных состояниях различными коэффициентами дросселирования.

**Пример 1.** Для воздуха  $p_k = 40,4$ ,  $T_k = 133^\circ$  абс., определить коэффициент дросселирования при давлении приблизительно 6 *ата* и температуре  $8^\circ$  С. Имеем

$$\pi = \frac{6}{40,4} = 0,1483, \quad \tau = \frac{281}{133} = 2,11,$$

$\varphi$  может быть получено из

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right) (3\varphi - 1) = 8\pi,$$

или приближенно для больших значений  $\varphi$

$$3\varphi - 1 = \frac{8\pi}{\pi},$$

следовательно,

$$\varphi = 37,9.$$

Для  $\varphi = 38$ ,  $\tau = 2,11$  будет точно

$$\pi = \frac{8 \cdot 2,11}{114 - 1} - \frac{3}{38^2} = 0,1492 - 0,0021 = 0,1471.$$

Следовательно,  $p = 5,95$ . Если принять для воздуха  $k = 1,4$

$$a = -\frac{1}{8} \cdot \frac{0,4}{1,4} \cdot \frac{133}{40,4} \cdot \frac{2,11 - 0,75 \cdot (3 - 0,0264)^2}{2,11 - 0,25 \cdot (3 - 0,0264)^2} \cdot \frac{0,0264}{1,4} = 0,258.$$

Томсон и Джоуль нашли из опытов при одинаковом  $p$  и  $T a = 0,254$  (среднее из пяти опытов), что очень хорошо совпадает с нашими подсчетами.

**Пример 2.** Определить коэффициент дросселирования для кислорода при том же давлении и той же температуре, что и в первом примере.

Имеем

$$p_k = 52,5, \quad t_k = -118, \quad T_k = 155^\circ \text{ абс.},$$

$$\pi = \frac{6}{52,5} = 0,1142, \quad \tau = \frac{281}{155} = 1,812,$$

поэтому

$$3\varphi - 1 \approx 8, \quad \frac{1,812}{0,1142} = 127\varphi \approx 42,33.$$

Для  $\varphi = 42$  получим точно при  $\tau = 1,812$

$$\pi = \frac{8 \cdot 1,812}{126 - 1} - \frac{3}{42^2} = 0,1144, \quad p = 6,01 \text{ ата},$$

поэтому при  $k = 1,40$  из уравнения (11)

$$\alpha = 0,288.$$

При мюнхенских опытах было замерено при  $6,55^\circ$  и  $6,1 \text{ ата}$   $\alpha = 0,306$ ; согласно уравнению Томсона и Джоуля  $\alpha = f \frac{1}{T^2}$  приведенной к  $0^\circ$ .

$$\alpha = 0,306 \cdot \left( \frac{273}{279,55} \right)^2 = 0,298.$$

**Пример 3.** Как велико будет  $\alpha$  для воздуха при том же давлении, что и в примере 1, но при  $100^\circ \text{ C}$ .

При  $\pi = 0,1471$ ,

$$\tau = \frac{373}{133} = 2,802$$

будет приблизительно

$$3\varphi - 1 = \frac{8 \cdot 2,802}{0,1471} = 152,5,$$

$$\varphi \approx 51,2.$$

Точное значение  $\tau$ , соответствующее  $\varphi = 51$ , следующее:

$$\tau = \frac{1}{8} \cdot \left( 0,1471 + \frac{3}{(51)^2} \right) \cdot (3 \cdot 51 - 1) = 2,82,$$

в соответствии с  $T = 375$ ,  $t = 102^\circ$

$$k = 1 + \frac{1,985}{4,9 + 0,00106t}, \quad (\text{см. т. I}),$$

при  $t = 102$

$$k = 1,396.$$

Тогда (для  $\varphi = 51$ ) из уравнения (11) получим

$$\alpha^2 = 0,1618.$$

По Томсону и Джоулю значения  $\alpha$  при одинаковом давлении должны были относиться, как квадраты абсолютных температур. Следовательно, если при  $8^\circ$  принять  $\alpha = 0,260$ , то при  $102^\circ$

$$\alpha = 0,260 \cdot \left( \frac{281}{375} \right)^2 = 0,146,$$

в то время как наш подсчет дает несколько меньшее падение, а именно до 0,162. Подсчеты, полученные Томсоном и Джоулем, обнаруживают при

более высоких температурах значительный разброс точек. Так, например, было найдено при:

89,9°	0,129
90,35°	0,180
92,5°	0,159
92,6°	0,132

Отклонения наших значений от значений Томсона и Джоуля лежат, конечно, в пределах точности этих весьма трудных опытов.

## 14. Графическое изображение значений коэффициента дросселирования $\alpha$ для различных тел при их различных состояниях. Сравнения с опытами. Диаграммы дросселирования

Только благодаря графическому методу можно подробно рассмотреть все многочисленные изменения, которым подвержен коэффициент дросселирования  $\alpha$ .

Согласно уравнению (16) предыдущей главы

$$\alpha = \frac{dT}{dP} = -\frac{1}{8} \frac{k_0 - 1}{k_0} \cdot \frac{T_k}{P_k} \frac{\tau - \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{\varphi}\right)^2}{\tau - \frac{1}{4k_0\varphi} \left(3 - \frac{1}{\varphi}\right)^2}, \quad (1)$$

а для приведенных значений давления и температуры

$$\alpha' = \frac{d\tau}{d\pi} = -\frac{1}{8} \frac{k_0 - 1}{k_0} \cdot \frac{\tau - \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{\varphi}\right)^2}{\tau - \frac{1}{4k_0\varphi} \left(3 - \frac{1}{\varphi}\right)^2}. \quad (1a)$$

Из уравнения (1) следует, что  $\alpha$  при одинаковых приведенных параметрах веществ (так называемые соответственные состояния)<sup>1</sup> для различных тел имеет также различные значения, так как соотношение  $\frac{T_k}{P_k}$  различно.

Но из уравнения (1a) видно, что в соответственных состояниях различные тела обладают одинаковыми коэффициентами дросселирования  $\alpha'$ , отнесенными к приведенным значениям давления и температуры. При этом, конечно, предполагается, что  $k_0$  для различных тел в соответственных состояниях должно быть одинаково. Но это может быть справедливо только с приближением, так как  $k_0$  зависит от величины абсолютной температуры. Если исходить из этого обстоятельства и принять среднее значение  $k_0$  для двухатомных газов при обычной температуре, например,  $k_0 = 1,4$ , то в уравнении (1a) значение

$$\frac{\tau - \frac{3}{4} \left(3 - \frac{1}{\varphi}\right)^2}{\tau - \frac{1}{4k_0\varphi} \left(3 - \frac{1}{\varphi}\right)^2} = \beta \quad (2)$$

<sup>1</sup> То есть если  $\pi_1 = \pi_2$ ;  $\varphi_1 = \varphi_2$ ;  $\tau_1 = \tau_2$ , где индексы 1 относятся к первому телу, а индексы 2 ко второму телу. *Прим. ред.*

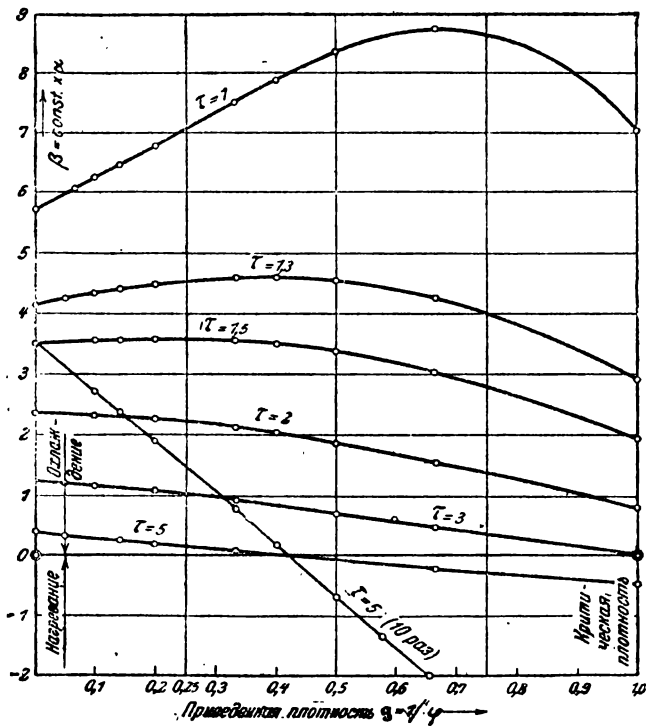
зависит только от приведенных значений  $\tau$  и  $\varphi$  и для различных тел в соответственных состояниях оно одно и то же.

$$\alpha' = -\frac{1}{8} \frac{k_0 - 1}{k_0} \cdot \beta, \quad (3)$$

$$\alpha = -\frac{1}{8} \frac{k_0 - 1}{k_0} \cdot \frac{T_k}{P_k} \cdot \beta. \quad (3a)$$

Значения  $\beta$ , таким образом, пригодны для различных тел и дают значения  $\alpha$  до известной степени в зависимости от некоторого постоянного фактора, зависящего в свою очередь от рода тела.

На фиг. 46 по оси ординат отложены по уравнению (2) значения  $\beta$ , а



Фиг. 46.

приведенные удельные веса  $\frac{1}{\varphi}$  — по оси абсцисс. На графике даны значения  $\beta$  для одинаковых температур, например,  $\tau = 1, 1.5, 2$  и так далее. Протекание этих кривых показывает, таким образом, изменение коэффициентов дросселирования при постоянной температуре, но при возрастающей плотности. Отсюда видно, что при приведенных температурах  $\tau > 2$  коэффициенты дросселирования с возрастающей плотностью убывают.

Напротив, эти коэффициенты при более низких приведенных температурах, чем  $\tau = 2$ , с возрастанием давления сперва возрастают до некоторого максимума, а потом начинают убывать. Подъем тем круче, чем ниже приведенная температура, и максимумы сдвигаются в сторону возрастания плотности.



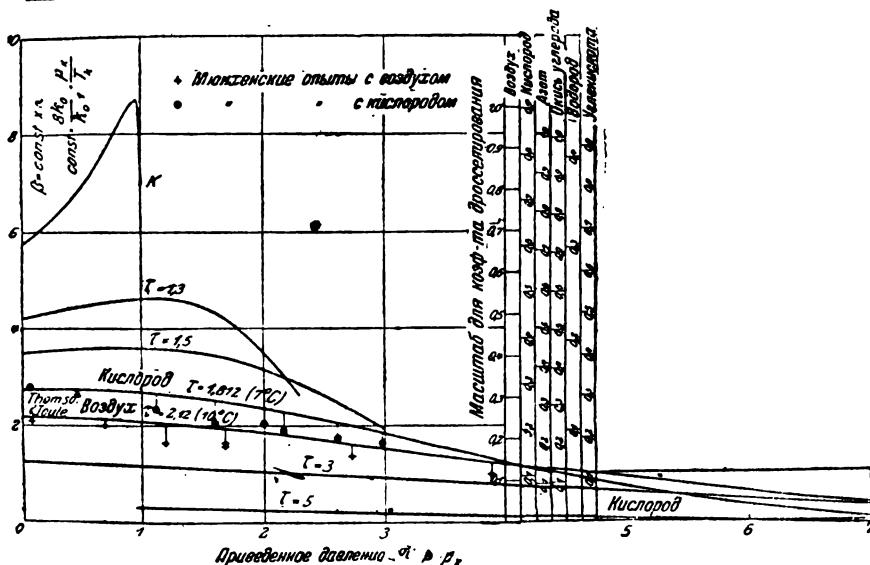
Значение  $\beta$  пересекает ось абсцисс при  $\tau = 5$ ; эта линия нанесена в масштабе в 10 раз больше. Убывание здесь почти в точности пропорционально возрастанию плотности.

С плотностью возрастает при постоянной температуре и давлении, поэтому фиг. 46 дает также приблизительную картину зависимости коэффициента дросселирования от давления. Более точную картину этой зависимости дает фиг. 47, на которой значения  $\beta$  отложены по оси ординат, а приведенные давления — по оси абсцисс. Диаграмма фиг. 47 построена путем перенесения значений  $\beta$  с фиг. 46, а по оси абсцисс на фиг. 47 отложены приведенные давления

$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi - 1} - \frac{3}{\varphi^2},$$

соответствующие данным абсциссам фиг. 46 согласно уравнению Ван-дер-Ваальса.

При приведенных температурах  $\tau > 2$  коэффициент дросселирования, начиная от газообразного состояния (левый край), убывает с возрастающим дав-



Фиг. 47.

лением при  $t = \text{const}$  и при некотором давлении (определенном в гл. II) становится равным нулю. При еще более высоких давлениях кривые идут с наклоном к оси абсцисс, т. е. наступает тепловой эффект.

При более низких приведенных температурах, чем  $\tau \approx 2$ , значения  $\beta$  (и  $\alpha$ ), наоборот, с возрастающим давлением сначала возрастают и при определенном давлении принимают максимальное значение (при более низких температурах вблизи критического давления  $\pi = 1$ ). Только начиная с этого момента, коэффициент дросселирования с возрастанием давления начинает убывать.

На фиг. 47 нанесены также значения, полученные при мюнхенских опытах с воздухом и кислородом. Эти опыты были произведены при температуре этих газов 6 и 10° С. Воздух при 10° имеет приведенную температуру

$$\tau_{\text{возд}} = \frac{283}{133} = 2,124,$$

кислород при 7°

$$\tau_{\text{ок}} = \frac{280}{154,2} = 1,812.$$

На фиг. 47 нанесены кривые, полученные путем подсчета, которые служат для сравнения с опытными данными. Сами опытные величины были тоже пересчитаны на 10 и 7° и нанесены на фиг. 47 при значении их приведенных давлений ( $k_0 = 1,4$ ). Видно, что для малых приведенных давлений и до  $\tau \approx 0,5$  совпадение между опытом и подсчетом наблюдается почти полное. То обстоятельство, что цифры, полученные подсчетом, несколько больше, не имеет существенного значения, но характер течения и порядок величин изменений  $\alpha$  в зависимости от давлений совпадает до весьма высоких давлений.

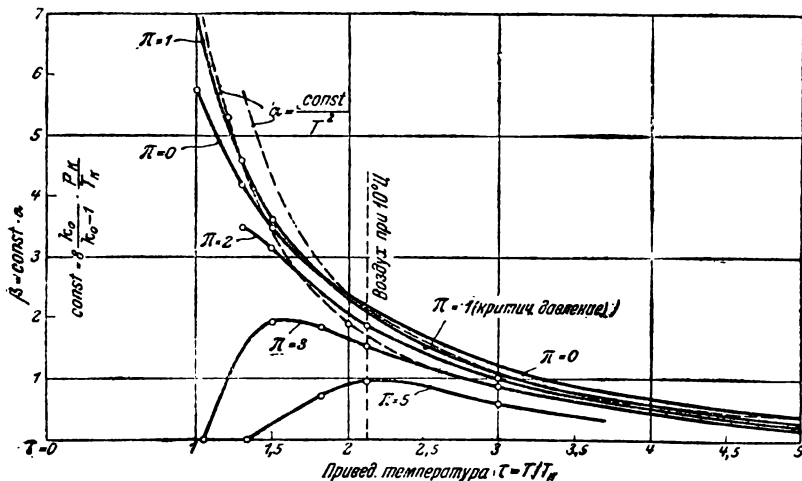
Протекание полученной подсчетом кривой  $\beta$ , в особенности при более низких температурах, ясно показывает, что убывание коэффициента дросселирования вообще не пропорционально возрастанию давления. Примененная Фогелем для мюнхенских опытов формула справедлива поэтому только для исследуемой области и при температурах  $\tau$  ниже 2 становится уже недействительной.

Отклонение подсчитанных значений от полученных путем опыта при очень высоких давлениях может иметь следующую причину: систематическое отклонение уравнений Ван-дер-Ваальса при больших плотностях, отклонение тел от закона соответственных состояний; отклонение опытных значений от истинных может также являться следствием очень малых охлаждающих эффектов при высоких давлениях. Заслуживает внимания то, что уравнение Ван-дер-Ваальса дает правильные числовые значения коэффициентов дросселирования в определенных областях и что расчет подтверждает доказанную уже зависимость от давления.

Увеличение  $\alpha$  с изменением давления не может быть выведено из мюнхенских опытов, потому что оно согласно фиг. 46 наступает лишь при очень низких температурах.

### Зависимость коэффициентов дросселирования от температуры при постоянном давлении

На фиг. 48 коэффициенты дросселирования  $\alpha$  (или  $\beta$ ) отложены по оси ординат, а приведенные температуры — по оси абсцисс. Этот график получен



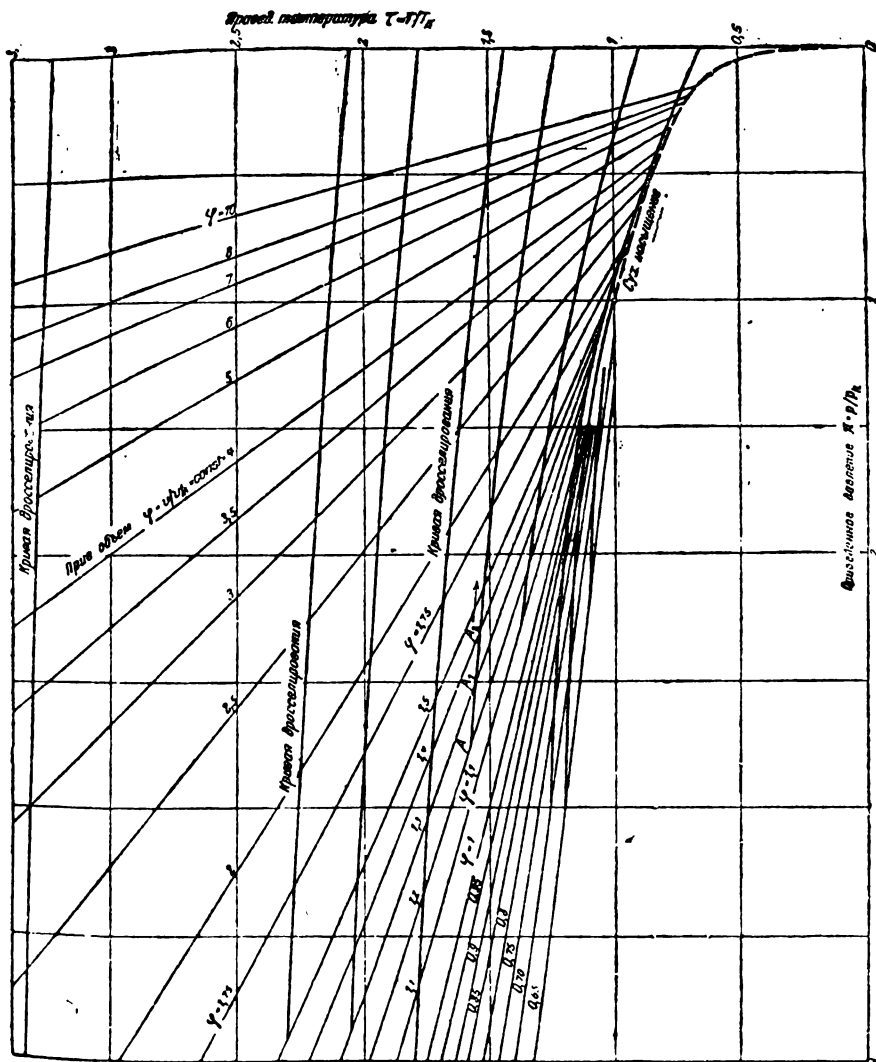
Фиг. 48.

путем переноса значений  $\beta$  с фиг. 46, причем на фиг. 48 соответственные температуры отложены по оси ординат.

Из фиг. 48 видно, что при приведенных давлениях  $\pi < 2$  (верхний пучок кривых) коэффициенты дросселирования во всей области между критической температурой  $\tau = 1$  и приведенной температурой  $\tau = 5$  с возрастанием темпе-

ратуры сильно падают и притом почти с одинаковой закономерностью. Пунктирные кривые могли бы быть получены по формулам Томсона и Джоуля

$$\alpha = \frac{\text{const}}{T^2},$$



Фиг. 49.

причем  $\alpha$  убывает пропорционально квадрату абсолютной температуры. Таким образом и здесь также обнаруживается совпадение опытов с данными подсчетов по уравнению Ван-дер-Ваальса.

Однако фиг. 48 показывает, что это убывание (примерно по квадрату) при давлениях более высоких, нежели  $\pi = 2$ , продолжается и для еще боль-

ших приведенных температур, чем  $\tau$ , примерно равно 2—3. Для  $\kappa=3$  этот закон для приведенных температур ниже  $\tau=2$  дал бы слишком высокие значения  $\alpha$ . Ниже  $\tau=1,5$   $\alpha$  при  $p = \text{const}$  и падающей температуре вообще больше не возрастает, а быстро убывает. Для  $\varphi=5$  наивысшее значение  $\alpha$  лежит уже при  $\tau \approx 2 \cdot 1$ .

Убывание  $\alpha$  как по данным Томсона — Джоуля, так и по данным Фогеля [причем у первых  $\alpha=f(t)$ , а у второго  $\alpha=f(p)$ ] ограничено определенными областями и не может быть экстраполировано дальше известных пределов. В особенности при очень высоких давлениях и одновременно низких температурах эта закономерность едва ли может быть справедлива (см. гл. 11).

### Диаграммы дросселирования

Если бы требовалось для любой разности давлений определить изменение температуры при помощи уравнений для дросселирования, то согласно уравнению Ван-дер-Ваальса в уравнении (1а) плотность  $\frac{1}{\varphi}$  нужно было бы выразить через  $\kappa$  и  $t$  и полученное таким образом дифференциальное уравнение проинтегрировать.

Этот очень трудный и, вероятно, неразрешимый подсчет может быть заменен графическим решением. На фиг. 49 нанесена диаграмма  $\kappa, \tau$  по приведенному уравнению Ван-дер-Ваальса. Наклонные прямые суть линии одинаковых приведенных объемов,  $\varphi = \text{const}$ . Если при дросселировании из какого-либо состояния (например  $A$  при  $\varphi=1,2$ ,  $t=1,57$ ) температура оставалась бы постоянной, то процесс изобразился бы горизонтальной прямой, идущей от  $A$  вправо. В действительности, однако, температура (если точка  $A$  не лежит в отдаленной области теплового эффекта) всегда падает очень медленно. Кривая дросселирования поэтому представляет собой линию с весьма малой кривизной, с наклоном вправо. Ее направление в какой-либо точке дается уравнением (1а). На фиг. 49 кривые дросселирования нанесены по участкам при помощи касательных, построенных по уравнению (1а): отрезок  $AA_1$  представляет собой направление из точки  $A$ , отрезок  $A_1A_2$  — из точки  $A_1$  и так далее. Этим путем были нанесены все имеющиеся на фиг. 49 кривые дросселирования. Таким образом охлаждение при дросселировании может быть выражено в приведенных температурах в том случае, если начальное состояние лежит на кривой дросселирования. Если это не так, то такая кривая должна быть интерполирована.

Более наглядно (в особенности вблизи критической точки) и более ясно эти соотношения изобразятся на диаграмме  $\tau, \varphi$ .

На диаграмме II изображена такого рода зависимость, кривые здесь были получены путем перенесения с фиг. 49.

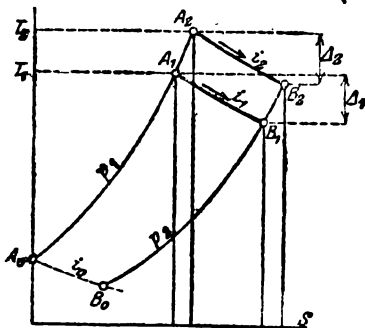
Объяснение и применение диаграммы II дано в гл. 72.

## 14а. Охлаждение при дросселировании и удельная теплоемкость

Пусть при дросселировании любого газа с давления  $p_1$  и начальной температуры  $T_1$  до давления  $p_2$  получается охлаждение  $\Delta_1^\circ$ . Если при двух равных начальных давлениях  $p_1$  температуры будут разные, например, во втором случае начальная температура равна  $T_2$ , то создается другое охлаждение  $\Delta_2^\circ$ . Спрашивается, какая связь между величинами  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ .

На фиг. 50 оба процесса дросселирования изображены в  $TS$ -диаграмме кривыми  $A_1B_1$  и  $A_2B_2$ , которые начинаются от линии постоянного давления  $p_1$  и кончатся на линии постоянно-го давления  $p_2$ .

При дросселировании теплосодержание  $i$  остается постоянным. Поэтому площади, лежащие под  $A_0A_1$  и  $B_0B_1$ , равны, а также равны и площади, лежащие под  $A_0A_2$  и  $B_0B_2$ . (Состояния постоянного теплосодержания  $i_0$ , исходя из которого, требуется определить  $i_1$  и  $i_2$ , лежат на кривой дросселирования, проходящей через  $A_0$ .) Из равенства обеих пар площадей непосредственно следует, что узкие площадки, лежащие под  $A_1A_2$  и  $B_1B_2$ , между собой равны. Площадь под  $A_1A_2$  есть количество тепла, которое нужно сообщить газу при постоянном давлении, чтобы повысить его температуры с  $T_1$  до  $T_2$ , следовательно, если  $(c_{p1})_m$  — средняя теплоемкость при этом давлении в области температуры между  $T_1$  и  $T_2$ , то



Фиг. 50.

$$A_1A_2 = (c_{p1})_m \cdot (T_2 - T_1).$$

Таким же образом площадь под  $B_1B_2$  равна  $(c_{p2})_m \cdot [T_2 - \Delta_2 - (T_1 - \Delta_1)]$ , так как из  $B_1$  до  $B_2$  температура растет с  $(T_1 - \Delta_1)$  до  $(T_2 - \Delta_2)$ .

Поэтому справедливо равенство

$$(c_{p1})_m (T_2 - T_1) = (c_{p2})_m \cdot (T_2 - \Delta_2 - T_1 + \Delta_1).$$

Отсюда следует

$$\frac{(c_{p1})_m}{(c_{p2})_m} = 1 - \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{T_2 - T_1}. \quad (1)$$

Это соотношение верно для охлаждений при любых давлениях и температурах. Для бесконечно малых разностей температур  $T_2 - T_1 = dT$  и соответственно бесконечно малых разностей  $d\Delta = \Delta_2 - \Delta_1$  будем иметь

$$\frac{c_{p1}}{c_{p2}} = 1 - \frac{d\Delta}{dT}, \quad (2)$$

где  $c_{p1}$  и  $c_{p2}$  — истинные теплоемкости.

Из этого уравнения, которое впервые было выведено Линде (С. в. Linde), следует, что удельная теплоемкость при более высоком давлении  $p_1$  больше, чем при низшем  $p_2$ ; это справедливо в том случае, если охлаждение при дросселировании между этими давлениями при более высоких начальных температурах меньше, чем при более низких, так как тогда  $\Delta_2 - \Delta_1$  или  $d\Delta$  отрицательна и поэтому правая часть уравнений (1) и (2) будет положительна. Справедливость эта была подтверждена и наблюдениями, и следовательно, теплоемкости при более высоком давлении больше, чем при низком<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> При больших значениях  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  имеет влияние также различие высшей и низшей абсолютных температур  $T_1$  и  $T_2$ , так что, собственно говоря,  $c_{p1}$  и  $c_{p2}$  в уравнении (2) не являются в этом случае истинными теплоемкостями.

Если принять  $\Delta$  с той закономерностью, которая была установлена Джоулем и Томсоном, то из уравнения (2) легко может быть выведена формула для определения теплоемкости. Но так как эта закономерность действительна лишь в известных пределах, то в тех же пределах будет верна и формула. Ноэлль<sup>1</sup> на основании уравнения (1) подсчитал теплоемкости воздуха при давлениях до 200 *атм* (фиг. 16).

Если производить дросселирование не на конечную разность давлений  $p_1 - p_2$ , а на бесконечно малое давление  $dp$ , то

$$\Delta_1 = a dp$$

и

$$\Delta_2 = (a + da) dp,$$

следовательно,

$$\Delta_2 - \Delta_1 = da \cdot dp;$$

далее, при

$$c_{p_2} = c_{p_1} - dc_{p_1}$$

$$\frac{c_{p_2}}{c_{p_1}} = \frac{c_{p_1}}{c_{p_1} - dc_{p_1}} = 1 + \frac{dc_{p_1}}{c_{p_1}}.$$

Таким образом уравнение (1) при  $T_2 - T_1 = dT$  дает

$$1 + \frac{dc_p}{c_p} = 1 - \frac{da \cdot dp}{dT}$$

или

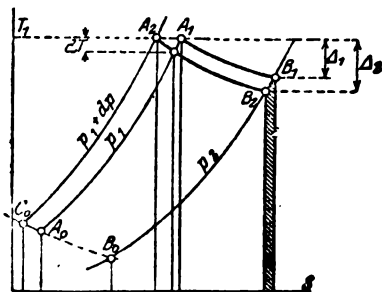
$$\frac{1 \cdot dc_p}{c_p dp} = - \frac{da}{dT}. \quad (2a)$$

Проинтегрировав обе части в пределах от  $p_1$  до  $p_2$ , получим

$$\ln \frac{c_{p_2}}{c_{p_1}} = - \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{da}{dT} \right) \cdot dp. \quad (3)$$

Это уравнение было выведено Дэвисом (Davis). Оно также может быть применено для подсчета удельной теплоемкости из опытов с дросселированием.

Дальнейшее соотношение, выведенное Р. Планком, может быть получено, если производить дросселирование, начиная с строго определенной температуры  $T_1$  и двух бесконечно мало отличающихся друг от друга начальных давлений  $p_1$  и  $p_1 + dp$  до определенного конечного давления  $p_2$ . На фиг. 51  $A_1B_1$  и  $A_2B_2$  суть соответствующие кривые



Фиг. 51.

дросселирования, а  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  — охлаждения. Вследствие постоянства теплосодержаний на одной и той же кривой дросселирования площади под  $A_1A_0$  и  $B_1B_0$ , а также площади под  $A_2C_0$  и  $B_2B_0$  равны, а следова-

<sup>1</sup> Диссертация, Мюнхен, 1914 г.

тельно, также равны и разности между площадями  $A_1A_0$  и  $A_2C_0$ , с одной стороны, и  $B_1B_0$  и  $B_2B_0$  — с другой. Последняя разность (площадь под  $B_1B_2$ ) есть  $c_{p_2} \cdot (\Delta_2 - \Delta_1)$  или при бесконечно малой разности  $dp$   $c_{p_2} \cdot d\Delta$ . Разность площадок под  $A_1A_0$  и  $A_2C_0$  равна изменению теплосодержания в том случае, если газ при температуре  $T_1$  изотермически сжимается с  $p_1$  до  $p_1 + dp$  (отрезок  $A_1A_2$ ). Согласно уравнению (18) гл. 5 при  $dT=0$  это изменение

$$dI = -A \cdot \left[ T \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp.$$

Но если  $\alpha$  — элементарный коэффициент дросселирования<sup>1</sup>, то согласно уравнению (5) гл. 11

$$T \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right) - v = \frac{1}{A} \cdot \alpha c_p,$$

следовательно,

$$dI = -\alpha c_p dp.$$

Это значение также можно получить непосредственно, так как согласно определению  $\alpha$  (гл. 11)

$$dT = \alpha dp$$

выражает элементарное охлаждение вследствие дросселирования, при котором теплосодержание изменяется на  $c_p dT$ , так как давление остается почти неизменным. Подставляя значение  $dT$ , получаем изменение равным  $\alpha c_p dp$ .

Таким образом

$$c_{p_2} \cdot d\Delta = \alpha c_{p_1} dp,$$

следовательно,

$$\frac{c_{p_2}}{c_{p_1}} = \alpha \cdot \frac{dp}{d\Delta}. \quad (3a)$$

Из сравнения уравнения (2) и (3) непосредственно следует

$$\alpha = \frac{\frac{d\Delta}{dp}}{1 - \frac{dT}{dp}},$$

уравнение, которое также было предложено Р. Планком и дает соотношение между элементарным и полным эффектом дросселирования.

Для точного определения значения производных можно написать

$$\left( \frac{d\Delta}{dp} \right)_{T_1} \text{ вместо } \frac{d\Delta}{dp}$$

и

$$\left( \frac{dT}{dp} \right)_{p_1, p_2} \text{ вместо } \frac{dT}{dp},$$

а также

$$\alpha = \left( \frac{dT}{dp} \right)_i,$$

<sup>1</sup> То-есть коэффициент дросселирования при бесконечно малом падении температур. *Прим. ред.*

для того чтобы выразить, что в первом случае начальная температура  $T_1$  должна оставаться постоянной при изменении начального давления, в то время как во втором случае начальное и конечное давление  $p_1$  и  $p_2$  остаются неизменными, когда изменяется начальная температура. Последнее соотношение указывает, что изменение температуры произойдет на кривой дросселирования ( $i = \text{const}$ ).

Таким образом имеем

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_i = \frac{\left(\frac{d\Delta}{dp}\right)_{T_1}}{1 - \left(\frac{d\Delta}{dT}\right)_{p_1, p_2}}. \quad (4a)$$

### 14b. Теплоемкость $c_p$ для воздуха при давлении от 1 до 215 *ama* и температурах от +60 до -110°, подсчитанная на основании опытов с дросселированием Бредлея (Bradley) и Хэлла (Hale)

Значения  $c_p$  при давлении  $p_1$  и температуре  $t_1$  могут быть подсчитаны по уравнению (2), приведенному выше, в гл. 14а. Это может быть выполнено, если охлаждение при дросселировании  $\Delta$  между давлениями  $p_1$  и  $p_2$  было замерено при столь разнообразных начальных температурах, что отношение  $\frac{d\Delta}{dT}$  при температуре  $t_1$  может быть определено с точностью вполне достаточной, и если, кроме того, известно значение  $c_{p_2}$  при давлении  $p_2 (= 1 \text{ ama})$  для конечной температуры дросселирования  $t_2$ .

Такого рода опыты с дросселированием были в большом масштабе произведены Бредлеем и Хэллом в холодильной лаборатории университета Уэсли (Wesleyan-University) при помощи холодильной установки Линде<sup>1</sup>, специально построенной для более точного определения величины охлаждающего эффекта. Кривые фиг. 52 дают окончательные результаты ряда этих замечательных опытов. По оси ординат отложены охлаждения при дросселировании  $t_1 - t_2 = \Delta$  (на фиг. 52 обозначены через  $\Delta T$ ), по оси абсцисс — начальные температуры  $t_1$ , с которых начинается дросселирование. Конечные температуры дросселирования  $t_2$  определяются, следовательно, по формуле  $t_2 = t_1 - \Delta$ . Ординаты верхней кривой дают те охлаждения, которые были получены при дросселировании между давлениями 210,9  $\text{кг/см}^2$  и 1  $\text{кг/см}^2$ . Начальные температуры  $t_1$  для этого давления были:

$$t_1 = \begin{array}{ccccc} +20,5 & -4,2 & -24,3 & -37,6 & -64,4 \\ -91,5 & -93,8 & -95,2 & -100,9^\circ \text{C} & \end{array}$$

Температуры после дросселирования

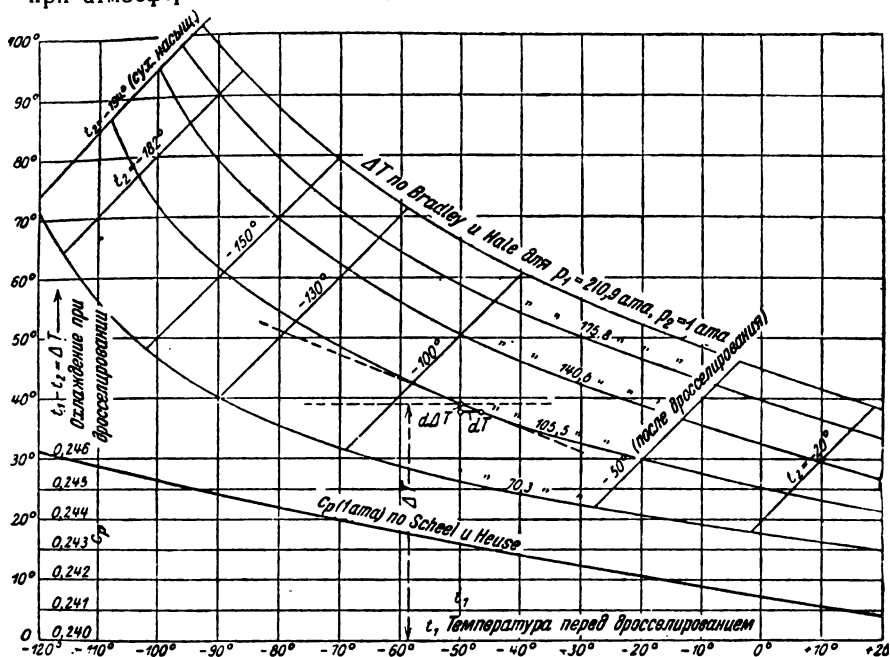
$$t_2 = \begin{array}{ccccc} -16,8 & -51,4 & -78,6 & -96,9 & -140,3 \\ -191,8 & -194,3 & -194,3 & -194,3^\circ \text{C} & \end{array}$$

<sup>1</sup> Physical Review, 1909 г., стр. 258. Немецкий перевод доклада об опытах А. Кowastch. (Из технических исследований при низких температурах), Лейпциг, 1914 г., L. Degener.



Следовательно, охлаждение при дросселировании  $\Delta T = 37,3$   
 47,1 54,3 59,3 75,9 100,3 100,5 99,1 93,4°С

При трех последних начальных температурах наступило сжижение как следствие дросселирования, что явствует из постоянства конечного значения  $-194,3^\circ$  — температуры сжижения воздуха примерно при атмосферном давлении. Кривые, следовательно, были проведены



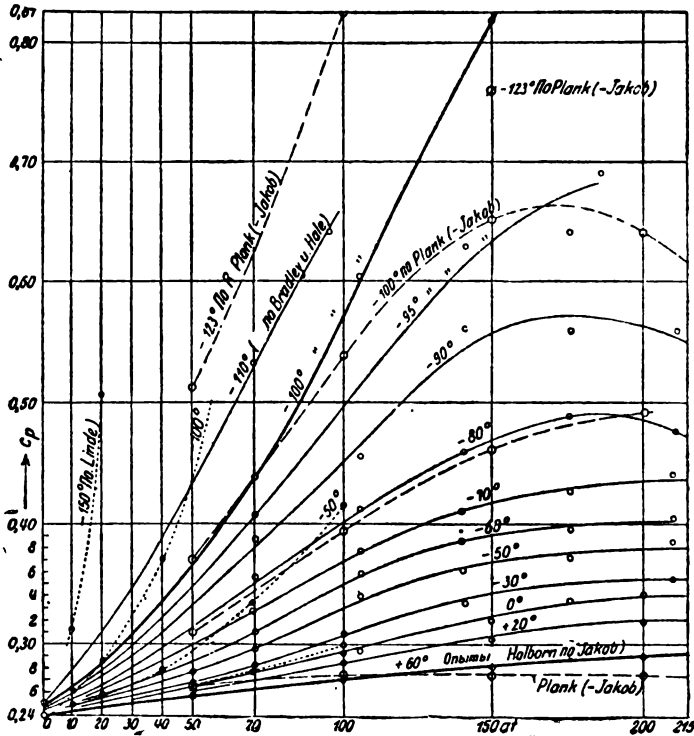
Фиг. 52.

по семи опытным точкам (которые расположены очень близко к кривым).

Последние три опытные точки лежат на самой верхней линии, идущей поперек ряда кривых. Ниже лежащие три кривых, идущие с наклоном вправо, действительны соответственно для 175,8, 140,6, 105,5 и 70,3 *атм* начального давления и 1 *атм* противодавления. (Эти давления соответствуют 3 000, 2 500, 2 000, 1 500 и 1 000 фунтов на квадратный дюйм.) Из этих кривых были определены отношения  $\frac{d\Delta T}{dT}$  как наклон касательных по отношению к оси абсцисс. Линии, идущие поперек этого ряда кривых, изображают состояния, соответствующие одинаковым конечным температурам (при различной начальной температуре и различном начальном давлении). Верхняя кривая определяется точно, так как для нее получено большое количество опытных точек. Остальные линии были получены с помощью ряда вспомогательных кривых.

Необходимые значения  $c_p$  при 1 *атм* и конечных температурах  $t_2$  были получены из опытов Шеля и Хеузе (Scheel и Heuse) <sup>1</sup>. Эти значения в очень большом масштабе отложены также на фиг. 53 по оси ординат, а температура — по оси абсцисс. Последней части кривых на фиг. 53 нет ( $c_p = 0,2525$  для  $t = -183^\circ$ ). Для этих кривых абсциссы, таким образом, обозначают нижние температуры  $t_2$  опытов с дросселированием.

На этом основании были определены значения удельных теплоемкостей, отложенные по оси ординат фиг. 53; по оси абсцисс отло-



Фиг. 53.

жены значения ( $p_1$ ) для состояний  $p_1, t_1$ . Точки одинаковой температуры были при этом соединены друг с другом, благодаря чему образовались сплошные кривые, дающие возможность определить, как изменяется  $c_p$  с изменением давления при определенной температуре. Как это видно,  $c_p$  тем быстрее возрастает с давлением, чем ниже

<sup>1</sup> Annalen d. Physik; 4. Folge, Bd. 37, 1912 г. К. Scheel и W. Heuse, Die Spezifische Wärme der Luft bei Zimmertemperatur und bei tiefen Temperaturen. Эти опыты, произведенные при температурах  $+20^\circ$ ,  $-78^\circ$  и  $-183^\circ$  при атмосферном давлении, охватывают, таким образом, нижнюю область опытов с дросселированием Бредлея и Хэла почти до кривой насыщения ( $-194^\circ$ ).

температура. Самая нижняя из всех сплошных кривых получена не из опытов с дросселированием, а на основании калориметрических опытов Хольборна и Якоба<sup>1</sup> для определения значений  $c_p$  при температуре  $+60^\circ$ .

Пунктирные кривые (длинные штрихи) нанесены для значений  $c_p$ , подсчитанных Планком на основании уравнения состояния Якоба для воздуха<sup>2</sup>, и, наконец, линии, начерченные мелким пунктиром, связывают значения (для  $c_p = 0,273$ )<sup>3</sup>, полученные Линде впервые согласно уравнению (1) из опытов с дросселированием.

Результаты различных опытов согласуются друг с другом не только по общему характеру, но и по численным значениям, и это соответствие настолько точно, насколько этого можно ожидать при рассмотрении этих сложных явлений. Отдельные значительные отклонения, в особенности при очень низких температурах и высоких давлениях, подлежат еще дальнейшему разъяснению.

## 14с. Уравнения состояния воздуха, выведенные на основании охлаждения при дросселировании

Охлаждение при дросселировании, наступающее у реальных газов в областях состояний, в которых они более не следуют закону  $pv = RT$ , может служить отличительным признаком для отклонений уравнения состояния этих тел от уравнения для идеальных газов.

Из полученных опытом значений охлаждения (поскольку для них могут быть установлены закономерности) можно обратным путем вывести уравнение состояния дросселированного газа или перегретого пара для той области, на которую эти опыты распространяются. Исходить следует из общего основного уравнения дросселирования (гл. 11):

$$\alpha = \frac{dT}{dp} = \frac{A}{c_p} \left[ T \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right]. \quad (1)$$

Написанное в виде

$$T \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v = \frac{\alpha c_p}{A} \quad (2)$$

это уравнение содержит в левой части лишь величины, определяющие состояние  $T$ ,  $v$  и  $p$ , а справа коэффициент дросселирования и удельную теплоемкость  $c_p$ , которая согласно гл. 14а также определяется из опытов с дросселированием. Таким образом уравнение (2), поскольку его правая часть предполагается определенной из опыта, уже есть дифференциальное уравнение состояния. При интегрировании его может быть получено само уравнение состояния.

Если написать выражение слева в виде

$$\frac{Tdv_p - vdT_p}{dT},$$

<sup>1</sup> Forsch.-Arb. 187 и 188, L. Holborn и M. Jacob, „Die spezif. Wärme der Luft bei  $60^\circ\text{C}$  und Drücken von 1 bis 300 at.

<sup>2</sup> Physik. Zeitschr., 1920 г., стр. 150, R. Planck, Über die Abkühlung von Gasen durch Leistung innerer und äusserer Arbeit.

<sup>3</sup> C. Linde, Maschine zur Erzielung niedrigster Temperaturen, zur Gasverflüssigung und zur mechanischen Trennung von Gasgemischen.

то, умножая и деля на  $T^2$ , получим

$$\frac{T^2}{dT} \frac{Tdv_p - vdT_p}{T^2},$$

где дробь

$$\frac{T \cdot dv_p - vdT_p}{T^2} = \left( d \frac{v}{T} \right)_p.$$

Поэтому

$$T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v = T^2 \frac{d \left( \frac{v}{T} \right)_p}{dT},$$

и благодаря этому из уравнения (2) получаем

$$d \left( \frac{v}{T} \right)_p = \frac{\alpha c_p}{A} \frac{dT}{T^2}. \quad (3)$$

Интегрирование обеих частей дает

$$\frac{v}{T} = \int \frac{\alpha c_p}{AT^2} dT + f(p). \quad (4)$$

Здесь давление под знаком интеграла следует считать постоянным и  $f(p)$  есть произвольная функция давления, которая определяется из предельных условий.

Вводя для  $\alpha$  функцию, которая достаточно точно выражает результаты опытов с дросселированием, получаем при интегрировании уравнения (4) уравнение состояния.

Наиболее старое и наиболее простое выражение коэффициента дросселирования есть уравнение Томсона-Джоуля (гл. 11):

$$\alpha = a \cdot \left( \frac{273}{T} \right)^2. \quad (5)$$

В области, для которой производились опыты Томсона-Джоуля, можно  $c_p$  считать постоянным.

Тогда из уравнения (4)

$$\frac{v}{T} = \frac{273^2 \alpha c_p}{A} \cdot \int \frac{dT}{T^4} + f(p),$$

или

$$\frac{v}{T} = - \frac{273^2 \alpha c_p}{3A} \frac{1}{T^3} + f(p). \quad (6)$$

Неизвестная функция  $f(p)$  определяется из предельного условия, что для идеального состояния газа коэффициент дросселирования  $\alpha$  должен быть равен 0, следовательно, в уравнении (4) значение под интегралом и сам интеграл будут равняться нулю. В то же время уравнение (4) должно превратиться в уравнение для идеальных газов. Это может иметь место, если принять, что

$$f(p) = \frac{R}{p}, \quad (7)$$

так как тогда из уравнения (4)

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{p},$$

или

$$pv = RT.$$

Пользуясь уравнением (6), можно получить такое уравнение состояния реального газа:

$$pv = RT - \frac{273^2 ac_p}{3A} \cdot \frac{1}{T^3}. \quad (8)$$

Второй член правой части уравнения (8) дает отклонение уравнения состояния от уравнения для идеальных газов. Согласно этому объем реального газа при одинаковом давлении и одинаковой температуре меньше объема идеального газа такого же рода при тех же условиях и отклонения возрастают пропорционально кубу уменьшающейся температуры. В общем это соответствует опытам. Заслуживает внимания то, что изотермы на диаграмме  $pv$  следуют уравнению  $pv = \text{const}$ , следовательно, суть равнобочные гиперболы, как и в случае идеального газа, несмотря на наличие охлаждения от дросселирования. Однако это противоречит уравнению Ван-дер-Ваальса, так как вообще область применения уравнения (8) ограниченнее. Несколько более точное соотношение можно получить определением  $c_p$  из уравнения Линде (гл. 14а) при помощи уравнения (5) и подстановкой этого значения в уравнение (4); можно еще больше расширить область уравнения состояния, если производить подсчет эффекта дросселирования по уравнениям Фогеля и Ноэля.

Этот способ подсчета заставляет заранее предположить, что элементарный дросселирующий эффект  $\alpha$  и удельная теплоемкость  $c_p$  в их зависимости от давления и температуры известны. Опыты с дросселированием, однако, дают суммарный (зависящий от различных факторов) эффект дросселирования, и  $c_p$  следует сложному закону, благодаря чему встречаются затруднения в применении приведенного выше способа подсчета для широкой области температур и давлений.

Планк показал<sup>1</sup>, каким образом, не зная удельной теплоемкости, можно при помощи суммарного охлаждения при дросселировании  $\Delta$  при высоком давлении вывести уравнение состояния. Согласно уравнению (3) гл. 14а имеем

$$\alpha c_{p1} = c_{p0} \cdot \left( \frac{d\Delta}{dp} \right)_{T_1},$$

следовательно, вообще, если через  $c_{p0}$  обозначить значение  $c_p$  при низком давлении,

$$\alpha c_p = c_{p0} \cdot \left( \frac{d\Delta}{dp} \right)_T. \quad (9)$$

Вместе с этим уравнение (4) переходит в

$$\frac{v}{T} = \frac{c_{p0}}{A} \int \frac{1}{T^2} \left( \frac{d\Delta}{dp} \right)_T dT + f(p). \quad (10)$$

Из опытов Бредля и Хэла с воздухом Планк вывел эмпирическое уравнение для охлаждения при дросселировании  $\Delta$ :

$$\Delta = -17,8 \frac{p}{T} + 23\,500 \frac{p}{T^2} - 20 \frac{p^2}{T^3} \quad (p \text{ в кг/см}^2), \quad (11)$$

откуда, решая это уравнение относительно  $p$  при постоянном  $T$ , получаем

<sup>1</sup> Physik. Zeitschr., 1916 г., стр. 521.

уравнение для  $\left(\frac{d\Delta}{dp}\right)_T$  и простым интегрированием уравнения (10) при помощи уравнения (7) получаем уравнение состояния вида

$$pv = 29,26T + 103 \left( \frac{8,9}{T} - \frac{7833}{T^2} + 15 \frac{p^2}{T^3} \right). \quad (12)$$

Однако обнаружилось <sup>1</sup>, что и это уравнение ведет к противоречиям с общими соотношениями для реальных газов, если его применять в области насыщения или же для очень высоких давлений. Это само по себе понятно, так как лежащие в основе опыты с дросселированием и вместе с ними и уравнение (11) не охватывают этой области, и уравнение (12) в допустимых пределах его применения, как и большинство других уравнений состояний для газов и паров, могло бы быть вполне достаточно точным. Все-таки, как это было установлено Якобом <sup>2</sup>, это не так и потому не так, что в уравнении (4) функция  $f(p)$  не должна выводиться из уравнения для идеальных газов, как это имело место в уравнении (7), ввиду того, что дросселирующий эффект и вместе с тем интеграл в уравнениях (4) и (10) и для реальных газов при известных состояниях обращается в нуль. Удобнее определить  $f(p)$  через объем  $v$ , приняв последний как функцию давления при одной какой-либо температуре. Так, Якоб по одной изотерме на основании опытов Амага (Amagat), Хольборна и Шульца определил  $f(p)$  и вместо уравнения (12) составил следующее уравнение:

$$pv = RT + 103 \left( 8,9 \frac{1}{T} - 7833 \frac{1}{T^2} + 15 \frac{p^2}{T^3} \right) + \left( 160 - \frac{0,60}{1,015} \right) T, \quad (12a)$$

$$R = 29,26 \quad \text{и} \quad p = \kappa z / \mu^2.$$

Эта формула дает согласно Якобу значения  $v$  между абсолютным вакуумом и 200 *ama* и между  $-80^\circ$  и  $+200^\circ$  С, по меньшей мере, с точностью до 10/100.

Уравнение состояния для определения объема воздуха, находящегося в согласии с опытными данными при  $T = 133^\circ$  абс. =  $140^\circ$  С до  $200^\circ$  С и при давлении  $p = 0$  до 700 *ama* и выше, Якоб вывел тем же путем, определяя из опытов с дросселированием значения  $\left(\frac{d\Delta}{dp}\right)_T$  и дал эмпирическое уравнение

$$\left(\frac{d\Delta}{dp}\right)_T = A \frac{p^3}{10^6} + B \frac{p^2}{10^4} + C \frac{p}{10^2} + D, \quad (13)$$

где, однако,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  суть функции  $T$ , а именно

$$A = a \cdot \frac{10^6}{T^8}, \quad B = b \cdot \frac{10^8}{T^8}, \quad C = c \cdot \frac{10^8}{T^4} + d \cdot \frac{10^6}{T^3} + e \cdot \frac{10^4}{T^2} + f \cdot \frac{10^2}{T} + g$$

и

$$D = h \cdot \frac{10^8}{T^4} + l \cdot \frac{10^6}{T^3} + j \cdot \frac{10^4}{T^2} + k \cdot \frac{10^2}{T} + l.$$

Благодаря этому уравнение (10), если еще принять во внимание опытную изотерму при  $0^\circ$  С, дает

$$v = \frac{R}{10^4} \frac{T}{p} + A' \cdot \frac{p^3}{10^6} + B' \cdot \frac{p^2}{10^4} + C' \cdot \frac{p}{10^2} + D' + E' \cdot \frac{T}{10^2}, \quad (14)$$

<sup>1</sup> L. Schames, Phys. Zeitschr., 1917, стр. 30.

<sup>2</sup> Forsch.-Arb. 202 „Thermodynamische Drosselgleichung und Zustandsgleichung der Luft von weitem Gültigkeitsbereich“. M. Jacob.

где

$$A' = a' \cdot \frac{10^{16}}{T^8}, \quad B' = C' \cdot \frac{10^{16}}{T^8}, \quad C' = c' \cdot \frac{10^8}{T^4} + d' \cdot \frac{10^6}{T^3} + e' \cdot \frac{10^4}{T^2} + f' \cdot \frac{10^2}{T} + g,$$

$$D' = h' \cdot \frac{10^8}{T^4} + i' \cdot \frac{10^6}{T^3} + g' \cdot \frac{10^4}{T^2} + k' \cdot \frac{10^2}{T} + l',$$

$$E' = m' \cdot \frac{p^3}{10^6} + n' \cdot \frac{p^2}{10^4} + q' \cdot \frac{p}{10^2}.$$

Постоянные имеют значение

$$R = 29,26 \text{ (газовая постоянная)} \quad a' = -0,0097274, \quad b' = 0,059509, \\ c' = 0,20201, \quad d' = 0,28, \quad e' = -0,15203, \quad f' = 0,041361, \\ g' = -0,0054611, \quad h' = -0,0019131, \quad i' = 0,010229, \\ j' = -0,014762, \quad k' = 0,00089730, \quad l' = 0,00065708, \\ m' = 0,00000035, \quad n' = 0,00000645, \quad q' = 0,0003106.$$

Таким образом, в конечном итоге метод вывода уравнений состояний из опытов с дросселированием приводит к соотношениям, по которым подсчеты производятся лишь в форме таблиц.

При давлениях сверх 500 и до 1 000 *атм* и выше и температурах сверх 200° С теряет силу также и уравнение (14).

---

## II. ПЕРЕХОД ГАЗОВ, ПЕРЕГРЕТЫХ ПАРОВ И ЖИДКОСТЕЙ В СОСТОЯНИЕ НАСЫЩЕНИЯ И ОБРАТНО.

### 15. Переход газов в жидкое состояние по уравнению Ван-дер-Ваальса

Основные процессы при испарении капельных жидкостей и при конденсации насыщенных или перегретых паров рассмотрены во второй части т. I. Зависимость между собственно газообразным состоянием, в котором, например, находится атмосферный кислород или азот, и состоянием насыщения весьма ясно выражена уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \quad (1)$$

Это уравнение верно воспроизводит общую форму диаграммы Эндрюса (Andrews) и наиболее существенное течение разнообразных явлений, которые имели место при опытах, произведенных различными исследователями со сжимаемостью и конденсацией газообразных тел.

Из этого уравнения в области газов, как это было объяснено в предыдущей главе, могут быть определены значения коэффициентов дросселирования Томсона и Джоуля, поэтому можно принять, что для состояний, далеких от насыщения, уравнение (1) ясно изображает отклонения реальных газов от идеального состояния. По мере приближения к состоянию насыщения различные газы имеют в основном сходное поведение. В степени отклонения от закона для газов наблюдаются, однако, значительные расхождения, в особенности, если дело касается критических температур. Причина этих расхождений заключается, по видимому, главным образом, в изменении молекулярного строения по мере приближения к насыщению. Газ при достаточно сильном сжатии и охлаждении меняет не только свои физические свойства, т. е. давление, объем и температуру, а также в известной степени и свою химическую структуру, образуя, например, в это время сложные молекулы и группы молекул. Еще не достигнув предела насыщения, перегретый пар в этом случае состоит уже не из однородных молекул, а представляет собой смесь простых и сложных молекул, которая в физико-химическом смысле может быть названа диссоциирующей смесью<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Выражение, кажется, высказанное впервые Нернстом (Nernst), применено Леви (H. Levy) к водяному пару в его работе. „Thermodynamische Behandlung einiger Eigenschaften des Wassers und des Wasserdampfes“.



Отклонения плотности пара от плотности газа вследствие этого обуславливались изменением среднего молекулярного веса смеси при приближении к насыщению, а также и в самом состоянии насыщения. Ясно, что при таких обстоятельствах простое уравнение Ван-дер-Ваальса не может больше иметь применения при столь сложных изменениях строения вещества.

Наряду с такими молекулярными изменениями существуют известные нам явления, ведущие при высоких плотностях к отклонениям от закона идеальных газов, а именно: взаимное притяжение молекул и ограничение объемом самих молекул свободного пространства в данном объеме газа. Эти явления отражаются уравнением Ван-дер-Ваальса, правда, довольно приближенно. Во всяком случае верно то, что уравнение Ван-дер-Ваальса до сего времени верно отражает<sup>1</sup> поведение газобразных тел во всей области их существования и до насыщения и до критического состояния и охватывает также явления перенасыщения пара и перегрева воды выше температуры кипения.

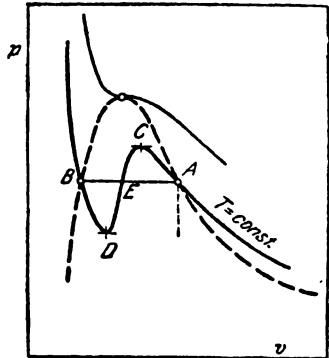
Изотерма в координатах  $p$  $v$  согласно уравнению (1) есть кривая третьей степени от  $v$ . Поэтому одному и тому же давлению  $p$  могут соответствовать три значения  $v$ , а именно три действительных корня уравнения (1), решенного относительно  $v$ . Протекание изотермы Ван-дер-Ваальса ниже критического состояния показано на фиг. 54.

Горизонтальная линия  $p = \text{const}$  может пересечь эти кривые в трех точках  $A$ ,  $B$  и  $E$ , абсциссами которых будут служить упомянутые три корня. На диаграмме I ясно показано, что точки пересечения сближаются тем больше, чем выше проходит изотерма, и сливаются все в одну точку там, где кривые перестают принимать волнообразную форму.

Здесь все три корня уравнения третьей степени между собой равны. Секущая  $AEB$  превращается в горизонтальную касательную; точка касания есть тройная точка, а именно точка перегиба. Поэтому будут справедливы следующие равенства:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0.$$

<sup>1</sup> Каммерлинг Оннес (Kammerlingh Onnes), которому удалось превратить гелий в жидкое состояние, в своем труде „Die Zustandsgleichung“ (Enzykl. Math. Wissenschaften, т. I, № 5) на стр. 676 говорит: „при усовершенствовании эксперимента становится все яснее, что основное уравнение состояния, т. е. уравнение (1) с постоянными  $a$ ,  $b$  и  $R$ , весьма удобно отражает свойства жидких тел с качественной стороны“ и на стр. 681: „лишь сжижение гелия доказало, что отклонение его от основного уравнения состояния Ван-дер-Ваальса при  $a$ ,  $b$  и  $R$ , соответствующих нормальным веществам, остается в таких пределах, которые вполне допускают применение этого уравнения



Фиг. 54.

Из последних условий или из равенства трех корней для критической точки посредством простого решения следует:

$$\text{объем } v_k = 3b, \quad (2)$$

$$\text{давление } p_k = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad (3)$$

$$\text{температура } T_k = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}. \quad (4)$$

Если известны эти критические значения, то можно подсчитать  $a$ ,  $b$  и  $R$ :

$$b = \frac{1}{3} v_k, \quad (5)$$

$$a = 3p_k v_k^2, \quad (6)$$

$$R = \frac{8}{3} \frac{p_k v_k}{T_k}. \quad (7)$$

Подставив эти значения  $a$ ,  $b$  и  $R$  в уравнение (1), получим

$$\left[ \frac{p}{p_k} + 3 \left( \frac{v_k}{v} \right)^2 \right] \cdot \left( 3 \frac{v}{v_k} - 1 \right) = 8 \frac{T}{T_k}.$$

В этом выражении имеются лишь значения  $p$ ,  $v$  и  $T$ , деленные на соответствующие критические значения. Если обозначить

$$\frac{p}{p_k} = \pi, \quad (8)$$

$$\frac{v}{v_k} = \varphi, \quad (9)$$

$$\frac{T}{T_k} = \tau. \quad (10)$$

то  $\pi$  носит название приведенного давления,  $\varphi$  — приведенного объема и  $\tau$  — приведенной температуры.

Тогда будем иметь

$$\left( \pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) (3\varphi - 1) = 8\tau, \quad (1a)$$

т. е. приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса.

Постоянные  $a$ ,  $b$  и  $R$  уравнения (1), имеющие для каждого газа свое значение, в уравнении (1a) исчезли. Таким образом оно справедливо для всех газов, следующих уравнению Ван-дер-Ваальса. Если вместо  $p$ ,  $v$  и  $T$  взять их приведенные значения, т. е.  $\pi$ ,  $\varphi$  и  $\tau$  в качестве координат поверхности состояния, то для всех веществ полу-

---

для качественной оценки явлений и что гелий по очень малому значению  $a$  в этом уравнении уподобляется другим веществам. Таким образом теория Ван-дер-Ваальса в этой области могла оставаться руководящей до конца.

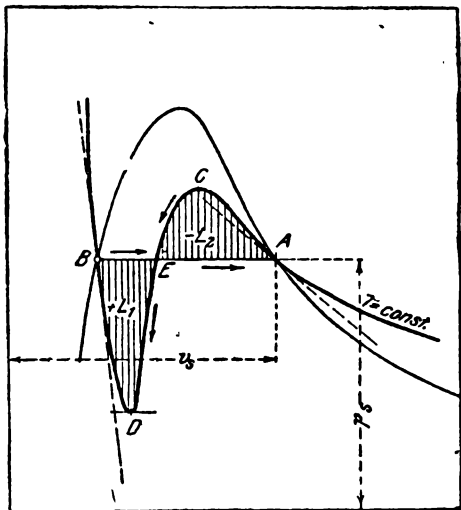
чится одна общая поверхность состояния. Какая-либо точка последней с координатами  $\pi$ ,  $\varphi$  и  $\tau$  может дать самые разнообразные значения  $p$ ,  $v$  и  $T$ , смотря по значениям  $p_k$ ,  $v_k$ ,  $T_k$  веществ (см. гл. 13).

Диаграмма I в координатах  $\pi\varphi$  изображена в масштабе согласно уравнению (1). Кривые являются линиями постоянной, приведенной температуры (следовательно, также постоянной истинной температуры). При высоких значениях  $\tau$ , т. е. если вещество находится далеко от своей критической температуры ( $\tau=1$ ), эти изотермы обнаруживают уже знакомое протекание по гиперболообразной кривой, как и для газов. Еще при  $\tau=2,2$  и  $\pi=0,72$ , что, например, соответствует для воздуха температуре  $T=2,2$ ,  $T_k=2,2 \cdot 133=293^\circ$  абс.  $=20^\circ\text{C}$  и абсолютному давлению  $p=0,72 \cdot 40,4=29$  *ата* изотерма сжатия (изображена пунктиром) мало отклоняется от равнобокой гиперболы  $p\nu=\text{const}$ . Несколько более значительное отклонение наблюдается при  $\tau=1,8$ , что для кислорода соответствует температуре  $7^\circ\text{C}$  и при значении  $\pi=0,58$  — начальному давлению примерно 30 *ата*. Расхождение действительной изотермы с гиперболой будет, однако, весьма значительным для углекислоты ( $\text{CO}_2$ ) при  $\tau=0,95$ , соответствующей  $0,95 \cdot 304,35=290^\circ$  абс.  $=17^\circ\text{C}$ , и для  $\pi=0,283$ , соответствующего начальному давлению  $0,283 \cdot 75,3=21,3$  *ата*. Отклонения таковы, что действительная работа изотермического сжатия всегда меньше работы, подсчитанной по площадке под гиперболой. До приведенных температур от  $\tau=1,1$  вниз, следовательно, например, для воздуха до  $1,1 \cdot 133=146^\circ$  абс.  $=127^\circ$  протекание по гиперболе сохраняется, по крайней мере, до тех пор, пока изотермы на всем своем пути обращены выпуклостью вниз. При  $\tau=1,075$  изотерма обнаруживает изгиб (см. в гл. 46 т. I изображение действительной изотермы  $\text{CO}_2$  для  $\tau=+50^\circ$ , следовательно,  $\tau=\frac{323}{304,3}=1,06$ , имеющей тот же характер). При еще более низких приведенных температурах этот изгиб становится резким и обращается в точку перегиба, и немного дальше протекание по гиперболе прекращается вовсе; точки перегиба лежат вблизи приведенного объема, равного критическому ( $\varphi=1$ ), и для  $\tau=1$  точка перегиба совпадает с критической точкой.

При температурах  $\tau < 1$ , следовательно, ниже данной критической температуры характер изотерм меняется еще раз, и последние протекают волнообразно, имея максимум и минимум давления.

Эта область, как это было установлено Эндрьюсом при опытах с углекислотой, является областью насыщения. В гл. 59 т. I говорилось о том, что всякое газообразное тело может быть переведено в состояние насыщения и обращено в жидкость только при температуре, лежащей ниже критической. Теперь спрашивается, по каким признакам на этой волнообразной подкритической изотерме определяются состояния сухого насыщенного пара и жидкости. Прежде всего надо заметить, что ни в уравнении состояния Ван-дер-Ваальса, ни в каком-либо другом явно эти признаки сами по себе не содержатся. Действительные нормальные изотермы насыщения проходят, как это известно из свойств насыщенных паров, прямолинейно, а именно, при убывающем объеме (возрастающей конденсации) при  $p_s=\text{const}$ ,

соответствующем давлению насыщения. Протекание действительных изотерм от области газа до области жидкости происходит по гиперболообразной изотерме перегретого пара до границы насыщения, а от точки, соответствующей состоянию сухого насыщенного пара, — по прямой  $AB$ ,  $p_s = \text{const}$  до области жидкости, и лишь в этой области они вновь круто загибаются вверх и асимптотически приближаются к оси  $p$ . Это течение линий не может быть выражено никакой непрерывной функцией, а следовательно, также и уравнением Ван-дер-Ваальса. Если же допустить, что в природе возможен непрерывный переход из области перегретого пара через состояние насыщения в область жидкости без образования, как в нормальном случае,



Фиг. 55.

в области насыщения смеси из пара и жидкости, то точки  $A$  и  $B$  фиг. 54 должны быть связаны плавной, хотя бы и волнообразной кривой, подобной кривой Ван-дер-Ваальса. Это было высказано еще Томсоном до вывода уравнения Ван-дер-Ваальса и может быть подтверждено совершенно независимо от этого уравнения опытами Эндрьюса; Максвелл (Maxwell) и Клаузиус (Clausius) установили термодинамическое условие, которое при всех обстоятельствах должно выполняться для волнообразной кривой  $ACEDB$  (фиг. 55) независимо от того, каково вообще могло быть ее протекание. Это условие состоит в том, что площади

$ACE$  и  $BDE$  должны быть равновелики.

**Доказательство.** Если двигаться из  $B$  через  $E$ , следовательно, по прямой насыщения (гетерогенная изотерма) в  $A$  и обратно из  $A$  через  $C$ ,  $E$ ,  $D$  к  $B$  по петлеобразной изотерме (гомогенная изотерма), то тело совершает чисто изотермический круговой процесс, при котором работа  $+L_1 - L_2 = 0$  (т. I, гл. 98).

Поэтому

$$L_1 = L_2.$$

При этом условии на изотерме Ван-дер-Ваальса можно найти точки  $A$  и  $B$ , соответствующие верхней и нижней пограничной кривой, причем может существовать только одна прямая, отсекающая от изотермы две равновеликие площадки. Аналитическое решение этого вопроса не дает каких-либо простых результатов. Точки на диаграмме I были нанесены путем построения прямых  $AB$  по опытным данным и планиметрирования площадок, так чтобы они полу-

чились равновеликими; таким образом была получена на диаграмме пограничная кривая. Она обладает характерным протеканием, которое также было установлено при опытах с различными телами.

Если же сравнить кривую упругости пара, образовавшуюся из соответствующих значений  $\pi$  и  $\tau$  на пограничной кривой, с действительными кривыми упругости пара, то хотя и наблюдается хорошее совпадение в отношении закономерности, но все же имеют место значительные количественные отклонения. Это доказывают также приводимые ниже сравнения приведенных кривых упругости пара различных газов.

Если, по оси абсцисс отложить обратные величины абсолютных температур насыщенного пара, а по оси ординат—логарифмы давлений, соответствующих температуре насыщения, то получится кривая, которая мало отличается от прямой<sup>1</sup>, в особенности при высоких давлениях.

Впервые это было найдено Ван-дер-Ваальсом для состояний насыщения, подсчитанных им из его уравнения. Согласно этому было бы

$$\lg \bar{p}_s = A - \frac{B}{T_s} \quad (11)$$

и в критической точке

$$\lg p_k = A - \frac{B}{T_k}.$$

Вычитая, получим

$$\lg \frac{p_s}{p_k} = \frac{B}{T_s} + \frac{B}{T_k},$$

или

$$\lg \frac{p_s}{p_k} = \frac{B}{T_k} \cdot \left(1 + \frac{T_k}{T_s}\right).$$

Теперь имеем

$$\frac{T_s}{T_k} = \tau_s,$$

(приведенная температура),

$$\frac{p_s}{p_k} = \pi_s,$$

(приведенное давление), поэтому также

$$\lg \pi_s = \frac{B}{T_k} \cdot \left(1 + \frac{1}{\tau_s}\right),$$

или, чтобы получить знак плюс, так как  $\tau_s$  и  $\pi_s < 1$ ,

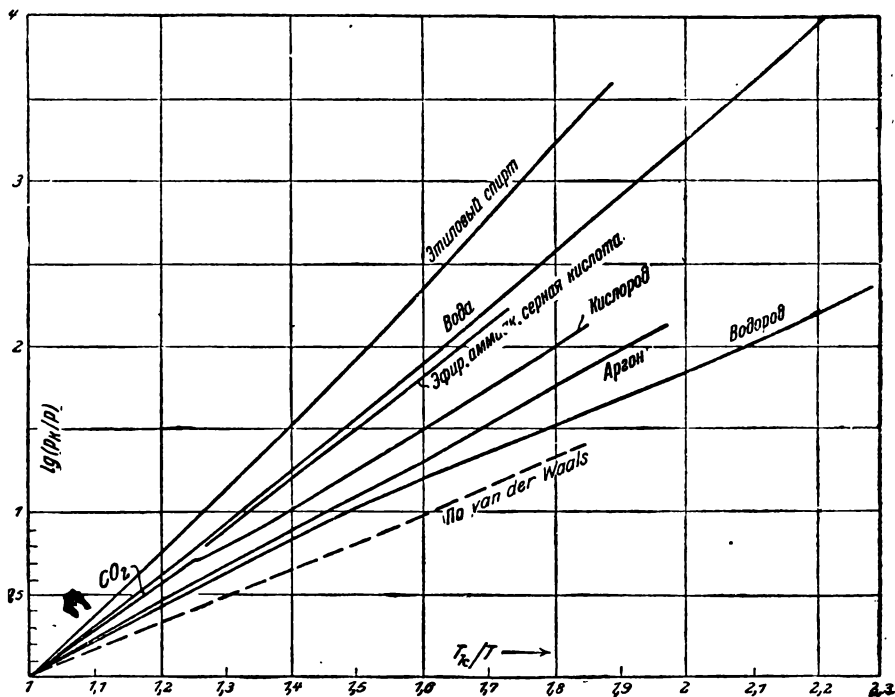
$$\lg \frac{1}{\pi_s} = \frac{B}{T_k} \cdot \left(\frac{1}{\tau_s} - 1\right). \quad (12)$$

<sup>1</sup> Для водяного пара см. т. I, гл. 44.

Если теперь значения  $\frac{1}{\pi_s}$  и  $\frac{1}{\tau_s}$ , полученные из диаграммы I, нанести согласно этому уравнению на чертеж и  $\lg \frac{1}{\pi_s}$  отложить по оси ординат, а  $\frac{1}{\tau_s}$  (или  $\frac{1}{\tau_s} - 1$ ) — по оси абсцисс, то получится почти прямая линия (фиг. 56), и в качестве средней величины наклона будем иметь постоянную

$$\frac{B}{T_k} = 1,7$$

(вернее для различных точек диаграммы I, начиная с критической, будем иметь 1,68, 1,69, 1,71, 1,685, 1,65, 1,63; Ван-дер-Ваальс полагает, что это значение должно быть 1,5).



Фиг. 56.

На фиг. 56 нанесены таким же образом значения, полученные из опытов с упругостью пара<sup>1</sup>.

Все кривые проходят более или менее прямолинейно, но они идут круче кривой Ван-дер-Ваальса.

<sup>1</sup> По Нернсту Götting. Nachr, 1906, „Über die Berechnung chem. Gleichgewichte aus therm. Messungen“, кривые для  $H_2O$  по цифрам т. I, кривые Ван-дер-Ваальса—по вышесказанному, для  $NH_3$ ,  $SO_2$  (которые совпадают с эфиром) и  $CO_2$ —согласно таблицам т. I.

Ближе всего к ней стоит водород. Остатные кривые поднимаются тем сильнее, „чем выше, с одной стороны, молекулярный вес и, с другой стороны, чем больше атомов заключается в каждой молекуле“ (Нернст).

Если бы закон соответственных состояний был действителен для кривых давления пара даже в случае применения какого-либо другого уравнения, а не уравнения Ван-дер-Ваальса, то все кривые за исключением кривой Ван-дер-Ваальса должны были бы совпадать. Однако это далеко не так, и поэтому не только уравнение Ван-дер-Ваальса, но также и закон соответственных состояний не действителен для кривых давления пара различных тел.

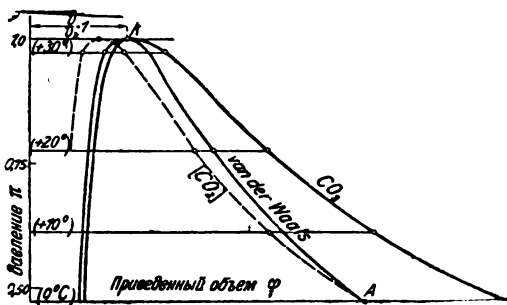
Дальнейшее по поводу кривых давления пара, которые имеют особо важное значение в термодинамике химических реакций, см. в гл. 18.

Также и в отношении величины объема в жидком состоянии и в состоянии насыщения наблюдаются значительные отклонения от уравнения Ван-дер-Ваальса, как это видно на фиг. 57 для  $\text{CO}_2$ .

Попытки найти общую аналитическую форму уравнения состояния были очень многочисленны. Они опираются в большинстве случаев на уравнение Ван-дер-Ваальса, в которое на место постоянных коэффициентов  $a$  и  $b$  подставляются функции температуры и объема. Но все эти соотношения действительны лишь для отдельных веществ или, в лучшем случае, групп веществ и для ограниченных областей состояния. В общем вопрос о состоянии тел вследствие его многосторонности очень сложен, и уравнения, которое могло бы охватить все вещества с количественной стороны, безусловно не существует<sup>1</sup>. Тем более ценным является простое уравнение Ван-дер-Ваальса, которое, по крайней мере, правильно изображает характер явления.

Конечно, всегда можно найти аналитическую форму состояния, отражающую в узких пределах результаты данного опыта. Примером этого служат уравнения состояния для перегретого пара (гл. 8); то же самое можно сказать относительно кривых давления пара различных веществ. Такие соотношения будут называться эмпирическими уравнениями.

Весьма важное принципиальное дополнение к уравнению Ван-дер-Ваальса изложено в следующей главе.

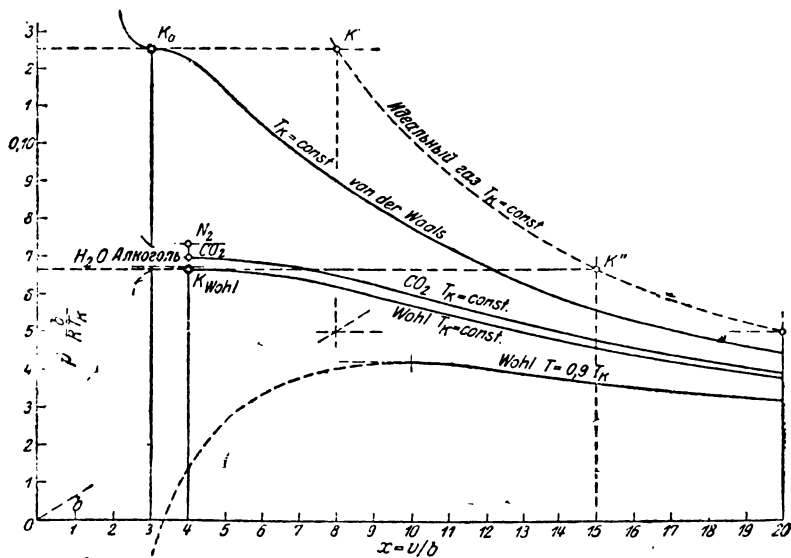


Фиг. 57.

<sup>1</sup> По этому поводу см. Kamerlingh Onnes и Keesom, „Die Zustandsgleichung“ (Enzyklop. d. Math. Wissensch., т. I, № 5), в которой на стр. 330 разбирается весь вопрос в целом.

# 15а. Сравнение уравнения Ван-дер-Ваальса с уравнениями средних состояний реальных газов. Эмпирическое уравнение средних состояний Каммерлинг Оннеса (Kamerlingh Onnes). Общее уравнение состояния и особые уравнения состояния А. Воля (A. Wohl)

Отклонение уравнения Ван-дер-Ваальса от уравнения для идеальных газов, с одной стороны, и от закона, дающего среднее состояние реальных газов, с другой, будет ясно видно по всей области от идеального состояния до критического, если нанести изотермы для крити-



Фиг. 58.

ческой температуры  $T_k$  по Ван-дер-Ваальсу, по уравнению для идеальных газов и по уравнению, дающему среднее значение для реальных газов, например, для углекислоты (фиг. 58).

В уравнении Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (1)$$

согласно уравнению (4) гл. 15

$$a = \frac{27}{8} RT_k \cdot b. \quad (2)$$

Если выразить объем  $v$  как кратное  $b$ , а именно

$$v = x \cdot b, \quad (3)$$



и подставить  $a$  и  $v$  из уравнения (2) и (3) в уравнение (1), то получим

$$p = \frac{RT_k}{b} \cdot \left[ \frac{1}{x-1} \cdot \frac{T}{T_k} - \frac{27}{8} \frac{1}{x^2} \right]. \quad (4)$$

В этом уравнении для критической изотермы  $\frac{T}{T_k} = 1$  и, следовательно,

$$p \cdot \frac{b}{R \cdot T_k} = \frac{1}{x-1} - \frac{27}{8} \frac{1}{x^2}. \quad (5)$$

Значения, пропорциональные давлениям  $p$ , отложены на фиг. 58 по оси ординат, а  $x$  — по оси абсцисс.

Положение изотермы  $T_k$  для идеального газа по закону

$$p \cdot v = RT_k = \text{const} \quad (6)$$

изобразится на фиг. 58 верхней пунктирной кривой  $K'K''$ .

При давлении  $p = p_k$  для идеального газа по уравнению (6) объем был бы равен

$$v_{ud} = \frac{R \cdot T_k}{p_k}. \quad (7)$$

Напротив, по уравнению Ван-дер-Ваальса для  $p = p_k$ ,  $T = T_k$  согласно уравнению (7) гл. 15

$$v = v_k = \frac{3}{8} \frac{RT_k}{p_k}. \quad (8)$$

Следовательно, отношение

$$\frac{v_{ud}}{v_k} = s = \frac{8}{3} = 2,667. \quad (9)$$

При критическом давлении, таким образом, абсцисса изотермы  $T_k$  идеального газа равна  $\frac{8}{3}$  абсциссы изотермы, проходящей через критическую точку по уравнению Ван-дер-Ваальса; так находится точка  $K'$ . Изотерма для идеального газа есть равнобокая гиперболы, проведенная через  $K'$ . По уравнению (5) гл. 15 имеем

$$v_k = 3b,$$

следовательно, в критической точке по уравнению Ван-дер-Ваальса  $K_0, \dots, x=3$ , а в точке  $K', \dots, x=8$ .

Но опыты с реальными газами показали, что действительный критический объем равен не  $\frac{3}{8}$  объема идеального газа [уравнение (7)], а в среднем лишь  $\frac{4}{15}$  последнего. Следовательно, в действительности

$$s = \frac{15}{4} = 3,75 \quad (10)$$

вместо 2,667 по Ван-дер-Ваальсу.

Чтобы установить на фиг. 58 действительное положение критической точки, этой опытной цифры не достаточно. Необходимо еще

дальнейшее выяснение, для того чтобы установить, в каком отношении находится действительное критическое давление  $p'_k$  к критической точке  $p_k$ : или по Ван-дер-Ваальсу или по закону для идеальных газов.

Согласно уравнению (5) в критической точке по Ван-дер-Ваальсу при  $x=3$

$$p_k \cdot \frac{b}{RT_k} = \frac{1}{8} = 0,125, \quad (11)$$

что и изображено на фиг. 58, следовательно,

$$p_k = \frac{RT_k}{8b} = \frac{3}{8} \frac{RT_k}{v_k}. \quad (12)$$

Это значение также не совпадает с опытом. Так, например, для  $\text{CO}_2$   $T_k = 273 + 31,35$ ,  $v_k = \frac{2,16}{1000} \text{ м}^3/\text{кг}$ ,  $p_k = 75,3 \cdot 10\,000 \text{ кг/м}^2$ . При этих опытных значениях  $T_k$  и  $v_k$  и газовой постоянной  $R = \frac{848}{44}$  согласно уравнению (12) должно было бы быть

$$p_k = 102 \cdot 10\,000,$$

следовательно, значительно выше, чем в действительности. Согласно уравнению (10) имеем

$$s = \frac{v_{\text{вд}}}{v_k} = \frac{15}{4} = \frac{RT_k}{p_k v_k},$$

следовательно,

$$p_k = \frac{4}{15} \frac{RT_k}{v_k}, \quad (13)$$

таким образом для  $\text{CO}_2 \dots p = 72,8 \text{ атм}$ . Далее, из уравнения Ван-дер-Ваальса при  $T=0$  следует, что объем  $v_0 = b$ . Однако путем экстраполяции замеренных объемов до  $T=0$ , мы не получаем  $b = v_0 = \frac{v_k}{3}$ , а имеем

$$b = \frac{1}{4} v_k. \quad (14)$$

Из уравнения (13) следует

$$p_k = \frac{RT_k}{15b} \quad (15)$$

или

$$p_k \cdot \frac{b}{RT_k} = \frac{1}{15} = 0,0667. \quad (16)$$

Следовательно, на фиг. 58 критическая точка  $K$  для реальных газов лежит на высоте ординаты 0,0667, а абсцисса  $K$  равна  $\frac{4}{15}$  абсциссы точки  $K''$  изотермы идеальных газов.

Более точно, согласно уравнению (7) для углекислоты при опытных значениях  $p_k$  и  $T_k$  имеем

$v_{к0} = \frac{7,78}{1000} \text{ м}^3$ , следовательно,  $s = \frac{7,78}{2,16} = 3,60$  (вместо 3,75) и по этому при  $v_k = 4b$

$$p_k \cdot \frac{b}{RT_k} = \frac{1}{4 \cdot 3,6} = \frac{1}{14,4} = 0,0693.$$

Это значение также нанесено на фиг. 58. Так как с определением положения  $K_{CO_2}$  и известными значениями  $p_k$  и  $v_k$  определяются масштабы давления и объема, то может быть нанесено на чертеж и протекание изотермы через критическую точку согласно известным опытным данным (фиг. 58). Кроме того, выясняется, что действительные давления лежат приблизительно настолько же ниже давлений изотермы Ван-дер-Ваальса, насколько последние лежат ниже изотерм идеальных газов.

Таким же способом, как для  $CO_2$ , нанесены на фиг. 58 критические точки для  $N_2$ , этилового спирта и водяного пара. Все эти точки лежат далеко от критической точки Ван-дер-Ваальса.

Не имеет смысла рассматривать здесь многочисленные предложения, которые делались с целью уточнить уравнение Ван-дер-Ваальса<sup>1</sup>.

Наконец, Камерлинг Оннес отказался от простой конечной функции и написал уравнение в виде развернутого ряда

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{C}{v^3} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^5}. \quad (17)$$

Здесь  $R$  есть обычная газовая постоянная.  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  суть функции обратных температур и сами выражаются через ряд

$$B = B_1 + \frac{B_2}{T} + \frac{B_3}{T^2} + \frac{B_4}{T^4} + \frac{B_5}{T^6}. \quad (18)$$

В итоге уравнение (17) содержит очень большое количество постоянных, которые должны быть определены отдельно из опытных изотерм. Если ввести давления, объемы и температуры, выраженные в единицах критических их значений, то для каждого вещества получится приведенное уравнение с собственными постоянными. Если бы закон соответственных состояний был в точности справедлив, то эти постоянные для различных веществ должны бы быть одинаковыми. В действительности этого не наблюдается. Однако, все же возможно, как это показал Камерлинг Оннес при помощи вывода средних значений постоянных, получить среднее уравнение состояния, которое более или менее близко к различному протеканию изотерм отдельных веществ. Но нужно сказать, что насколько эти уравнения являются

<sup>1</sup> По Волю из обзора сравнений формул, данных для этой области Куененом (J. P. Kuennen) в 1907 г. (уравнение состояния) и в 1912 г. Камерлинг Оннесом и Кейсомом (Kamerlingh Onnes und Keesom) (Enzyklop. d. Math. Wissensch. том I, уравнение состояния), можно вывести заключение, что эти уточнения приводят к формулам из ряда вон сложным. К таким же результатам согласно Волю приводят работы Ван-дер-Ваальса и его учеников, которые пытались согласовать уравнение с опытными данными, выразив  $a$  и  $b$  в функции объемов и температур или введением световой ассоциации молекул.

понятными для теоретического исследования, настолько они неудобны для практического применения. Кроме того, они оставляют открытым вопрос о том, не является ли все-таки возможным при дальнейшем развитии положений и отношений Ван-дер-Ваальса найти простое конечное выражение, которое бы надлежащим образом изображало среднее состояние отдельных веществ, подобно тому как, например, это дает эмпирическое уравнение состояния Камерлинг Оннеса для средних величин. Повидимому, уравнение наиболее подходящего вида удалось составить Волю <sup>1</sup>.

Принимая во внимание установленные путем опыта факты, что критический объем в среднем равен  $\frac{4}{15}$  объема идеального газа, выраженного через  $R$ ,  $T_k$  и  $p_k$ , что постоянная Ван-дер-Ваальса  $b$ , характеризующая собственный объем молекулы, равна  $\frac{v_k}{4}$ , Воля составил следующее уравнение состояния:

$$\left(p - \frac{c}{v^3}\right)(v - b) = RT - \frac{a}{v}, \quad (19)$$

или

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v-b)} + \frac{c}{v^3}. \quad (19a)$$

Согласно же уравнению Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}. \quad (20)$$

В обоих уравнениях давление газа составляется из нескольких частей. Часть  $p_I = \frac{RT}{v-b}$  есть давление газа на стенки сосуда с учетом собственного объема молекул; как видно, в обоих уравнениях эти части идентичны. Часть  $p_{II} = \frac{a}{v^2}$  в уравнении (20) или  $p_{II} = \frac{a}{v(v-b)}$  в уравнении (19a) изображает внутреннее давление, в котором учитывается взаимное притяжение молекул при малом удельном объеме, следовательно, при небольшом расстоянии молекул друг от друга. Это давление по своему действию уменьшает кинетическое давление молекул, действующее наружу.

$p_{II}$  в обоих уравнениях выражены аналогично, однако численно они равны только при относительно больших значениях  $v$  (и если  $b$  мало по сравнению с  $v$ ) в том предположении, что постоянная притяжения  $a$  у Воля имеет то же значение, что и у Ван-дер-Ваальса <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> A. Wohl. Untersuchungen über die Zustandsgleichung (Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Danzig) Zeitschrift f. Physikal. Chemie, 1914 и 1921 гг.

<sup>2</sup> По Волю [смотри уравнение (22) выше]  $a = \frac{32 R^2 T_k^2}{75 p_k}$ ; по Ван-дер-Ваальсу  $a = \frac{27 R^2 T_k^2}{64 p_k}$ , следовательно, совпадение довольно близкое.

Вблизи критического состояния, напротив,  $p_{II}$  по Волю больше, чем по Ван-дер-Ваальсу, так как  $v \cdot (v - b) < v^2$ .

Наконец,  $p_{III} = \frac{c}{v^3}$  в уравнении (19а) у Ван-дер-Ваальса отсутствует.  $p_{III}$  имеет знак плюс, следовательно, дает повышение давления по сравнению с кинетическим давлением и выражает действие силы отталкивания между молекулами<sup>1</sup>.

Критическое состояние характеризуется тем, что изотерма, проходящая через критическую точку, имеет горизонтальную касательную, следовательно, совпадают минимум две точки пересечения кривой и линии  $p_k = \text{const}$ . Так как уравнение (19) есть уравнение четвертой степени относительно  $v$ , то одному значению  $p$  будут соответствовать четыре значения  $v$ . Если по Волю принять, что в критической точке все четыре корня равны, то, как и у Ван-дер-Ваальса, устанавливается следующая зависимость между постоянными  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и значениями  $p_k$ ,  $v_k$  и  $T_k$ . Если из уравнения (19а) исключить дроби, содержащие  $v$ , то при  $T = T_k$ ,  $p = p_k$  получится уравнение четвертой степени вида

$$v^4 - \left( \frac{RT_k}{p_k} + b \right) v^3 + \frac{a}{p_k} v^2 - \frac{c}{p_k} v + \frac{bc}{p_k} = 0. \quad (21)$$

Если все четыре корня этого уравнения равны  $v_k$ , то в уравнении

$$v^4 - 4v_k v^3 + 6v_k^2 v^2 - 4v_k^3 v + v_k^4 = (v - v_k)^4 = 0$$

и в уравнении (21) коэффициенты при одинаковых степенях  $v$  должны быть равны.

Поэтому

$$4v_k = \frac{RT_k}{p_k} + b, \quad 6v_k^2 = \frac{a}{p_k}, \quad 4v_k^3 = \frac{c}{p_k}, \quad v_k^4 = \frac{bc}{p_k}$$

и отсюда

$$a = 6v_k^2 p_k; \quad b = \frac{1}{4} v_k; \quad c = 4v_k^3 p_k; \quad \frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{15}{4} = 3,75. \quad (22)$$

Если в уравнение (19а), как и у Ван-дер-Ваальса, подставить

$$\pi = \frac{p}{p_k}, \quad \varphi = \frac{v}{v_k}, \quad \tau = \frac{T}{T_k}, \quad (23)$$

то уравнение Воля в приведенной форме будет иметь вид

$$\pi = \frac{15\tau}{4\varphi - 1} - \frac{24}{\varphi(4\varphi - 1)} + \frac{4}{\varphi^3}. \quad (24)$$

Для того чтобы иметь возможность нанести на фиг. 58 изотермы, проходящие через критическую точку, по Волю нужно в уравнении (19а) выразить величины  $a$  и  $c$  через  $b$ , как это было сделано раньше с уравнением Ван-дер-Ваальса. Из уравнения (22) имеем

$$a = \frac{32}{5} RT_k b, \quad c = \frac{64}{3,75} RT_k b^2. \quad (25)$$

<sup>1</sup> Волю объясняет действие этой силы взаимным уменьшением (за счет задерживания) вращения молекул при малом удельном объеме.

При этих значениях, и так как

$$v = x \cdot b, \quad (26)$$

из уравнения (19a) получаем

$$p \cdot \frac{b}{RT_k} = \frac{1}{x-1} \frac{T}{T_k} - \frac{32}{5} \frac{1}{x(x-1)} + \frac{64}{3,75} \frac{1}{x^3}. \quad (27)$$

По этому уравнению при  $\frac{T}{T_k} = 1$  на фиг. 58 нанесена изотерма, проходящая через критическую точку. Эта точка лежит при  $v_k = 4b$ , следовательно,  $x = 4$ ; ее ордината определяется из уравнения (27) при этом значении  $x$  и равна

$$p_k \cdot \frac{b}{RT_k} = \frac{1}{15} = 0,0667. \quad (28)$$

Таким образом критическая точка по уравнению Воля совпадает со средним положением критической точки, полученной опытным путем для веществ, с которыми удалось произвести опыты.

В области перегретого пара и в области газа изотерма Воля, проходящая через критическую точку, почти точно совпадает с изотермой для углекислоты, полученной по средним значениям, как это видно из фиг. 58. Таким образом уравнение Воля дает характер течения изотерм, проходящих через критическую точку, вполне совпадающий с опытами, начиная с области газов и до критической точки <sup>1</sup>.

Слева от критической точки критическая изотерма Воля падает, впрочем, сперва очень медленно, так как критическая точка является точкой четырех значений. В действительности же в этой области она обычно быстро поднимается, так как здесь происходит сжатие капельных жидкостей. Начиная с этого места, уравнение Воля с постоянными  $a$ ,  $b$  и  $c$  теряет свою силу, так как значение  $b$  при жидком состоянии не может не зависеть от давления, поскольку при сжатии уменьшается не только промежуточное пространство между молекулами, но и сам объем молекул <sup>2</sup>. В области газов, где пространства между молекулами велики по сравнению с диаметром молекул, этого не наблюдается, и поэтому Воля принимает для  $p < p_k$   $b = \text{const} = \frac{v_k}{4}$ . Коэффициент притяжения  $a$  в этой области также не является постоянной величиной, а изменяется в зависимости от температуры, что можно видеть из любого уравнения состояния, будь то уравнение

<sup>1</sup> Это видно также из доказанного Водем хорошего совпадения с критической изотермой Камерлинг Оннеса.

<sup>2</sup> Согласно Волю (вышеуказанная работа) уже Клаузиус (Clausius) указал на то, что общие положения кинетической теории, на которых основаны теории уравнений состояния, оказываются неверными для условий состояния при малых объемах. Поэтому из протекания изотермы влево от критической точки для значений  $v < v_k$  нельзя делать заключение, что уравнения Воля с постоянным  $b$  в области газа содержат принципиальное противоречие. По Волю при  $b$ , зависящем от давления, уже согласно первой указанной здесь его работе критическая изотерма имеет верное протекание также и в области жидкостей.

Ван-дер-Ваальса, Воля или еще какое-либо. Воль находит, что принятая Ранкиным (Rankine) обратная пропорциональность  $a$  по отношению к приведенной температуре достаточна для уравнения состояния средних значений, и полагает поэтому при температуре  $T$

$$a = a_0 \cdot \frac{T_k}{T} = \frac{a_0}{\tau}. \quad (29)$$

Воль также находит, что коэффициент отталкивания  $c$  есть функция температуры и для уравнения состояния средних значений принимает

$$c = c_0 \cdot \left(\frac{T_k}{T}\right)^{\frac{4}{3}} = \frac{c_0}{\tau^{\frac{4}{3}}}. \quad (30)$$

Таким образом уравнение состояния Воля при этих значениях  $a$  и  $c$  для любой температуры  $T$  будет иметь вид

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_0}{v(v-b)} \cdot \frac{T_k}{T} + \frac{c_0}{v^3} \left(\frac{T_k}{T}\right)^{\frac{4}{3}}. \quad (31)$$

Здесь  $a_0$  и  $c_0$  имеют значения, полученные из уравнения (22). По уравнению (27), которое справедливо только при  $T = T_k$ , будем иметь

$$p \cdot \frac{b}{RT_k} = \frac{1}{x-1} \cdot \frac{T}{T_k} - \frac{32}{5} \frac{1}{x(x-1)} \cdot \frac{T_k}{T} + \frac{64}{3,75} \frac{1}{x^3} \left(\frac{T_k}{T}\right)^{\frac{4}{3}}. \quad (32)$$

Согласно этому уравнению на фиг. 58 нанесена изотерма для

$$\frac{T}{T_k} = 0,9.$$

Практически она оканчивается у границы насыщения. Идущая вверх ветвь [по уравнению (32)] в области влажного пара дает устойчивые состояния на наивысшей точке (как и в гл. 16 для уравнения Ван-дер-Ваальса).

Уравнения состояния для различных тел должны, как это показывает опыт, более или менее отклоняться от уравнения средних значений состояния. Можно различить три основных группы веществ:

1. Одноатомные и двухатомные газы с очень низкими критическими температурами, у крайней границы которых стоят гелий и водород.

2. Простые вещества (в особенности углеводороды, галоидные соединения и эфир).

3. Сложные вещества, к которым, главным образом, относятся вода и алкоголь.

Воль находит, что зависимость значения  $a$  от температуры возрастает от гелия до водяного пара, и полагает

для веществ группы 1

$$a = a_0 \cdot e^{\frac{T_k}{T} - 1}, \quad (33)$$

для веществ группы 2

$$a = a_0 \cdot e^{\ln \frac{T_k}{T}} = a_0 \cdot \frac{T_k}{T}, \quad (34)$$

для веществ группы 3

$$a = a_0 \cdot e^{\frac{T_k}{T} \ln \frac{T_k}{T}} = a_0 \cdot \left( \frac{T_k}{T} \right)^{\frac{T_k}{T}}. \quad (35)$$

Кроме того, принимается, что  $c = c_0 \left( \frac{T_k}{T} \right)^2$  для группы первой и  $c = c_0 = \text{const}$  для группы третьей.

Если ввести эту зависимость в уравнение (19а), то может быть получено уравнение состояния для соответствующей группы веществ. Следовательно, для водяного пара, например,

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_0}{v(v-b)} \cdot \left( \frac{T_k}{T} \right)^{\frac{T_k}{T}} + \frac{c_0}{v^3}, \quad (36)$$

действительное от газообразного состояния до критической точки. В уравнение (36) по Волю (для  $p$  в  $\text{кг/м}^2$ ) следует подставить

$$R = 47,07, \quad T_k = 646,3, \quad p_k = 222, \quad v_k = 0,003656,$$

причем  $s$  принимается равным 3,75 соответственно уравнению состояния для средних значений Воля для изотермы<sup>1</sup>, проходящей через критическую точку. Далее имеем

$$b = \frac{v_k}{4} = 0,0009, \quad a_0 = 6v_k^2 p_k = 177,8,$$

$$c_0 = 4v_k^3 p_k = 0,433.$$

В форме уравнения (27) будет

$$p \cdot \frac{b}{RT_k} = \frac{1}{x-1} \frac{T}{T_k} - \frac{32}{5} \frac{1}{(x-1)} \cdot \left( \frac{T_k}{T} \right)^{\frac{T_k}{T}} + \frac{64}{3,75} \frac{1}{x^6} \quad (36a)$$

при  $x = \frac{v}{b}$ .

Воля проверил уравнение (36) у предела насыщения до критической точки путем сравнения его с составленной автором настоящего труда таблицей для пара и получил следующие результаты:

	$t_s = 50^\circ$	$75^\circ$	$100^\circ$	$125^\circ$	$150^\circ$	$175^\circ$	$200^\circ$	$225^\circ$
		$250^\circ$	$300^\circ$	$350^\circ$	$360^\circ$	$370^\circ$		
$p_s$ подсчит	0,126	0,394	1,034	2,366	4,864	9,119	15,80	
	25,74	39,91	88,00	169,5	190,0	211,9	am.	
$p$ из таблиц	0,126	0,394	1,033	2,366	4,850	9,094	15,83	
	25,97	40,48	87,41	168,1	189,6	213,7	am.	

Совпадение весьма замечательное.

<sup>1</sup> В „VDI“ за 1911 г. выведено (см. тл. 63)  $v_k = 0,0029 \text{ м}^3/\text{кг}$ , что вместе с приведенными там значениями  $p_k = 224,2$ ,  $T_k = 647$  приводит к величине  $s$ , равной 4,68.

Согласно Юнгу (Young), Куенену (Kuenen) Eigenschaften der Gase, стр. 234  $s$  для составных веществ лежит между 4 и 5 (этиловый спирт  $s = 4,03$ ; метиловый спирт  $s = 4,56$ ; уксусная кислота  $s = 4,99$ ), так что значение  $s = 4,68$  вероятнее, чем  $s = 3,75$ .



Проверка уравнения состояния Воля для водяного пара в наиболее известной области перегрева от 1 до 30 *ата* и от 100 до 500° ведется в настоящее время.

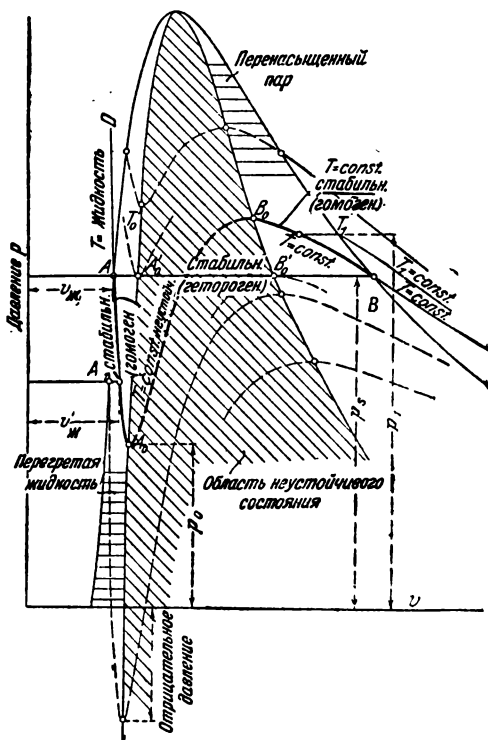
## 16. Перегретая жидкость и переохлажденный пар

В некоторых случаях оказывается возможным нагреть какую-либо жидкость, например, воду, без образования пара до температуры более высокой, чем соответствующая ей температура кипения  $T_s$ . Жидкость в таком (ненормальном) состоянии называется перегретой. С другой стороны, при известных обстоятельствах также возможно охладить водяной пар ниже температуры кипения, соответствующей его давлению, соответствующей без конденсации; пар в этом состоянии носит название переохлажденного пара.

Примером таких аномальных случаев является истечение горячей воды, причем последняя далеко не охлаждается до температуры кипения, соответствующей давлению при выходе, или нагрев выше температуры кипения в спокойном состоянии освобожденной от газообразных и твердых примесей воды, или же истечение вначале сухого или перегретого пара при адиабатическом расширении, так как и в этом случае он не всегда приобретает влажность, соответствующую давлению насыщения. Это явление играет

весьма важную роль при образовании туч, тумана и дождя в атмосфере.

Возможность и предел такого рода состояний объясняется протеканием изотерм Ван-дер-Ваальса<sup>1</sup> в области насыщения на диаграмме  $p, v$ , гл. 15 и табл. 1. Линия  $AA_0$  (фиг. 59) изображает состояние перегретой жидкости,  $BB_0$  — переохлажденного пара. Оба состояния устойчивы, так как на  $AA_0$  падающему давлению соответствует воз-



Фиг. 59.

<sup>1</sup> У автора эти изотермы названы гомогенными (homogen). Ввиду того что у нас такого названия не существует, мы в дальнейшем будем называть их изотермами Ван-дер-Ваальса, так как именно они имеются в виду. Прим. р.с.

растающий объем, на  $BB_0$ —возрастающему давлению убывающий объем. Кроме того, положение некоторых точек на обеих линиях было подтверждено опытом.

Линия  $A_0B_0$  изображает неустойчивые состояния равновесия, при которых падающему давлению соответствует убывающий объем (вместо возрастающего, как это имеет место в нормальном случае)<sup>1</sup>.

Состояния на линии  $A_0B_0$  поэтому являются только теоретическими, но на линии  $AA_0$  и  $BB_0$  вполне соответствуют действительности.

### Перегрев жидкости выше температуры кипения.

Изменение состояния по линии  $AA_0$  есть продолжение кривой, изображающей изотермическое расширение жидкости. Если эта жидкость, находящаяся в  $A$  под давлением кипения и имеющая температуру кипения  $t$ , все больше и больше разгружается от давления, соответствующего кипению, то она расширяется от  $A$  до  $A_1$ . При этом ее температура должна сохраняться постоянной посредством подвода тепла из окружающей среды. В  $A_1$  ее температура все еще равна  $t$ , в то время как соответственно меньшему давлению она должна быть более низкой, например  $t'$ . Таким образом в точке  $A_1$  жидкость перегрета на  $t - t'$ <sup>1</sup>. Это состояние продолжается только до  $A_0$ , где оно почти сразу становится неустойчивым, и при малейшем толчке начинается испарение. Наивысший возможный перегрев был бы  $t - t_0$ , если  $t_0$  есть температура кипения, соответствующая давлению  $p_0$  при  $A_0$ . На большем отдалении от критического состояния точки  $A_0$  лежат очень низко ( $p_0$  само по себе может быть даже отрицательно)<sup>2</sup>.

Перегрев выше точки кипения согласно фиг. 59 может осуществляться и другим способом. Если к жидкости при температуре кипения (точка  $A$ ) подводить тепло при постоянном давлении кипения (как и в нормальном случае испарения), то жидкость может перегреться, не испаряясь. При этом изменении состояния по линии  $AA'_0$  опускающиеся ветви изотермы Ван-дер-Ваальса будут пересекаться изотермами все более высоких температур; точки пересечения соответствуют устойчивым состояниям. И только лишь в точке  $A'_0$ , где изотерма Ван-дер-Ваальса пересекает горизонталь, проведенную через точку  $A$ , состояние начинает становиться неустойчивым и здесь внезапно наступает испарение. Наивысший возможный перегрев равен  $t'_0 - t$ .

В паровых котлах этот процесс мыслим лишь при недостаточной циркуляции воды, а именно, в только что остановленном котле, воспринимаящем тепло от горячей кирпичной кладки, или при растопке остановленного котла, находящегося под давлением, пока еще нет ни питания, ни отъема пара.

<sup>1</sup> Камерлинг Оннес и Кейсом „Die Zustandsgleichung“:

<sup>2</sup> Отрицательные давления, давление ниже абсолютного вакуума, получены опытным путем. См. молекулярную физику Иоффе и Семенова. *Прим. ред.*

Какой величины может достигнуть давление при внезапном парообразовании, зависит от целого ряда причин: от степени перегрева воды в момент начала испарения, от количества перегретой воды по отношению ко всему количеству воды, от отношения объема пара к объему жидкости и от того, в какой области состояния находится жидкость (по сравнению с критическим состоянием).

Если бы вода в котле, например, находилась под давлением 8 *ата*, следовательно, нормально при  $t = 170^\circ$  и оказалась бы перегретой на  $30^\circ$ , причем паровое пространство отсутствует, то какой величины достигло бы давление при внезапном парообразовании? Внутренняя энергия до и после испарения одинакова. Перед началом она на 30 *с<sub>p</sub>*, т. е. примерно на 30 *кал* больше, чем у предельной кривой, где  $q = 171,2$  *кал*. После испарения энергия, как и до испарения, равна  $171,2 + 30 = 201,2$  *кал*. В случае если пренебречь возникающим при испарении паровым пространством, то будем иметь воду при нормальном состоянии кипения, которому при внутренней энергии в 201,2 *кал* соответствует давление кипения примерно 15,2 *ата* и температура около  $198^\circ$ .

Если имеется паровое пространство, то повышение давления будет меньше, так как часть тепла расходуется на парообразование. Если, например, паровое пространство равно объему воды, то на каждый килограмм воды образуется примерно 1,1 *л* пара, вес которого при предварительно принятом повышении давления до 14 *ата* равен  $0,0011 \cdot (\gamma_{14} - \gamma_8) = 0,0011 \cdot (6,935 - 4,082) = 0,00314$  *кг* и которому соответствует теплота парообразования, равная  $\approx 0,00314 \times 480 = 1,5$  *кал*. Вместо 201,2 *кал* жидкость, таким образом, содержит лишь  $201,2 - 1,5 = 199,7$  *кал* и вследствие этого имеет давление примерно 14,8 *ата*. Даже при таком большом паровом пространстве повышение давления лишь немногим отличается от случая, когда паровое пространство отсутствует. Величина максимального давления зависит от максимально возможной температуры перегрева. Последняя может быть установлена либо тогда, когда протекание изотермы Ван-дер-Ваальса примерно известно, либо экспериментальным путем. Согласно Дюфуру (Dufour)<sup>1</sup> капли воды, плавающие в масле, могут быть нагреты до  $178^\circ$ , следовательно, перегреты на  $78^\circ$  (хотя Дюфур не указывает, каково при этом давление).

Раньше нагревание выше точки кипения считалось причиной взрыва паровых котлов. Но теперь пришли к заключению, что это неверно, так как при тщательных исследованиях, которые имели место после каждого такого случая, всегда бывали установлены совершенно другие причины.

### Переохлажденный насыщенный пар

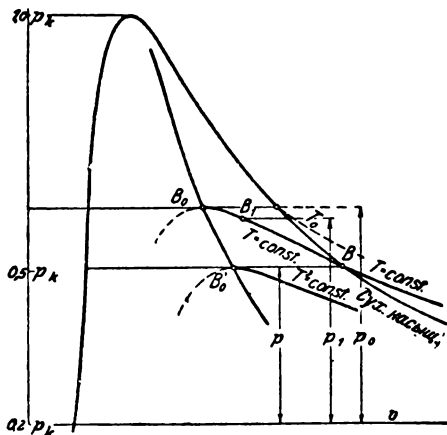
При изотермическом сжатии сухого насыщенного пара от точки *B* фиг. 59 и 60 нормально должна произойти конденсация, но если имеются препятствия к частичной конденсации, то изменение состояния пойдет по линии *BB<sub>0</sub>*.

<sup>1</sup> Хвольсон, Физика, т. II, стр. 640.

Путем опытов было найдено, что конденсация пара связана с наличием в ней мельчайших частиц, так называемых конденсационных центров, и что, следовательно, в паре, не содержащем этих частиц, не наступает и конденсации, несмотря на то, что налицо те условия, которые необходимы для этого явления, а именно: давление, температура и объем насыщенного пара. Эти центры могут быть так малы, что не обнаруживаются даже при помощи микроскопа. Они могут также состоять из молекул таких газообразных примесей, которые, как газ аммиака, обладают гигроскопическими свойствами. Заряженные электричеством частицы газа, газовые ионы, также могут иметь свойство этих центров. Явления запаздывания конденсации были

исследованы преимущественно Вильсоном (Wilson) и Томсоном (I. Thomson).

В журнале *Engineering*<sup>1</sup> сообщено следующее: „Если влажный воздух, содержащий электрические частицы, внезапно подвергается охлаждению, то каждая частица становится центром водяной капли, и смесь из влаги и электрических частиц спускается вниз в виде густого тумана. Чтобы сделать это явление наглядным, Томсон проектировал на экран тень струи пара, выходящего из отверстия в атмосферу. К отверстию была присоединена электрическая машина (Wimshurst) и обнаружилось,



Фиг. 60.

что, как только последняя была приведена в действие, тень струи стала значительно темнее, чем она была до электризации отверстия, причем потемнение являлось следствием дальнейшей конденсации. Затем профессор Томсон показал, что помещенный вблизи струи нагретый докрасна железный шар также вызывал потемнение тени. Он заключил, что хотя шар сам по себе и должен был бы повлиять на уменьшение конденсации, но, тем не менее, это влияние компенсируется тем фактом, что, будучи докрасна накален, он испускает отрицательные электрические частицы, действующие как конденсационные центры“.

Этот простой опыт показывает также, что в струе пара, пока она не наэлектризована, конденсация (будь то вследствие недостатков центров или вследствие непродолжительности времени) происходила неполностью, как это должно было бы быть вследствие охлаждения струи при адиабатическом расширении. Дело в том, что электризация дает возможность конденсации осуществиться или ускоряет термодинамически несовершенную конденсацию. Переохлажде-

<sup>1</sup> *Engineering*, 1913 г. стр. 300, I. Thomson „The structure of the atom“.

ние<sup>1</sup>, имевшее место при опытах с истечением, иначе необъяснимое, может быть вызвано именно этим замедлением конденсации.

Весьма важную роль играет переохлаждение водяного пара при процессах в атмосфере<sup>2</sup>.

Не подлежит никакому сомнению, что переохлажденный пар при известных условиях может быть устойчивым. Протекание изотермы Ван-дер-Ваальса  $BB_0$  показывает также, что такой пар до  $B_0$  находится в состоянии устойчивого равновесия. В точке  $B_1$  между  $B$  и  $B_0$  в нормальном случае температура, соответствуя давлению  $p_1 > p$ , должна быть выше, чем в  $B$ . Но при отсутствии конденсации она остается до точки  $B_1$  неизменной, следовательно, будет ниже, чем та, которая соответствовала бы этой точке для обычного насыщенного пара. Поэтому пар в  $B_0$  называется переохлажденным. В  $B_0$  переохлаждение достигает своего максимального значения, равного  $t_0 - t$ , если  $t_0$  — нормальная температура насыщенного пара, соответствующая давлению  $p_0$  изотермы Ван-дер-Ваальса. При дальнейшем сжатии давление должно было бы падать, так как состояние становится неустойчивым и поэтому практически невозможным. При отнятии тепла под постоянным давлением насыщения может быть также достигнуто переохлаждение (отрезок  $BB'_0$ ). Если идти из  $B$  в  $B'_0$ , то эту линию будут пересекать изотермы все более низкой температуры, которые до  $B'_0$ , где происходит соприкосновение с изотермой  $t'$ , вообще устойчивы. Максимальное переохлаждение по этому пути выражается  $t - t'$ .

Также и при адиабатическом расширении, начиная от состояния сухого насыщенного пара (или из области перегрева), пар может быть переохлажден, так как своевременно может не наступить обычная конденсация. Эта адиабата должна протекать круче, чем изотерма, проходящая через ее начальную точку. В области, лежащей далеко от критической точки, изотерма протекает примерно как равнобокая гиперболола  $pv = \text{const}$  и адиабата по закону  $pv^m = \text{const}$ , где  $m$  для водяного пара от 1 до 10 *ата* согласно гл. 9 будет равно приблизительно от 1,3 до 1,33. Обычная адиабата для насыщенного пара, протекающая при конденсации, согласно т. I следует закону  $pv^{1,135} = \text{const}$  и идет менее круто, а следовательно, конечный объем при расширении и при отсутствии конденсации должен быть меньше, чем при обычном расширении. Именно при этих обстоятельствах пар и в области насыщения в значительной степени подчиняется законам перегретого пара. В уравнении состояния Ван-дер-Ваальса адиабаты переохлаждения следуют уравнениям (12), (12а), (13) и (13а) гл. 9.

Из этого, например, следует, что при истечении пара из отверстия, в том случае если конденсация частично или полностью не наблюдается, можно получить все-таки перегретый пар, хотя последняя точка находится в области насыщения. Таким образом скорости и количества пара получатся такие, какие соответствуют перегретому пару.

<sup>1</sup>Engineering, 1913 г., стр. 37. Some suggested errors in puzzle experiments.

<sup>2</sup> На эту тему имеется заслуживающая внимание работа A. Wegener, Die Thermodynamik der Atmosphäre, стр. 69f и 241f.

Это может иметь место даже при истечении пара очень малого перегрева или даже сухого насыщенного. Согласно т. I, гл. 64 как максимальный секундный расход, так и скорость при выходе из простых цилиндрических насадков для перегретого пара будут больше, чем для насыщенного. Переохлаждение, таким образом, создает (если вначале пар был насыщенным или слегка перегретым) увеличение скорости по сравнению с той, которая для нормального расширения может быть получена из расчета. Бендемманн (Bendemann)<sup>1</sup> и позже Лошге (Loschge)<sup>2</sup> получили при своих крайне тщательно проведенных опытах с истечением насыщенного и перегретого водяного пара по существу одинаковые расходы и, кроме того, Лошге нашел, что скорость истечения оказалась на 12% для насыщенного и на 2% для перегретого больше максимальной скорости, полученной по расчету. Оба случая легко объясняются явлением переохлаждения<sup>3</sup>.

## 17. Соотношение между теплотой испарения и удельной теплоемкостью жидкости и перегретого пара. Изменение теплоты испарения в зависимости от температуры

С первого взгляда кажется, что теплоемкость капельных жидкостей ( $c_{рж}$ ) и перегретого пара ( $c_{рп}$ ) не зависит от теплоты испарения. Теплоемкости связаны с нагреванием тел без изменения его агрегатного состояния, в то время как теплота испарения  $r$  охватывает исключительно изменение агрегатного состояния. Однако обе эти величины зависят от температуры. Как известно, теплоемкости жидкостей и пара растут с температурой, в то время как теплота испарения с возрастающей температурой убывает. Из общей зависимости от температуры следуют также и взаимные соотношения этих величин.

Эти соотношения имеют особое значение для кривых давления пара, которые, со своей стороны, служат основанием для термодинамического рассмотрения химических реакций между газообразными телами.

Одновременно этим решается весьма важный вопрос о зависимости теплоемкости  $c_p$  перегретого пара от давления в области, лежащей поблизости от насыщения (уравнение Планка).

В дальнейшем вопрос будет рассматриваться в двух направлениях: во-первых („а“) при упрощенных условиях, затем („б“) при учете всех условий.

а) Давление пара относительно так мало, что перегретый пар даже у предела насыщения в достаточной степени подчиняется закону о газах.

<sup>1</sup> Forsch. Arb. 37.

<sup>2</sup> „VDI“, 1913 г., стр. 60 и дальше.

<sup>3</sup> „VDI“ 1913 г., стр. 1776 и следующие содержат исчерпывающее экспериментальное исследование Стодола (Stodola) по вопросу о переохлаждении. Более подробно вопрос о переохлаждении пара разобран в работе Стодола „Die Dampf- und Gasturbine“.

Пусть на диаграмме  $p-v$  (фиг. 61)  $AB$  — бесконечно малый отрезок на верхней пограничной кривой. В точке  $A$  — давление пара  $p_s$ , температура насыщения —  $T$ ; в точке  $B$  будет давление  $p_s + dp_s$  и температура  $T + dT$ . Из  $A$  можно перейти к  $B$  по пограничной кривой, следовательно, так, что на пути не будет ни конденсации, ни перегрева. Но можно также избрать и какой-либо путь через область перегрева, например,  $ACB$ . Сначала пар нагревают при давлении  $p_s$  настолько, что его температура равна температуре насыщенного пара в  $B$  (отрезок  $AC$ ). Затем пар изотермически сжимают до давления насыщения  $p_s + dp_s$  (отрезок  $CB$ ). Теперь (согласно т. I) изменение „теплосодержания при постоянном давлении“ между  $A$  и  $B$  не зависит от пути, по которому тело достигло точки  $B$ . В точке  $A$  теплосодержание было  $i = q + r$ , поэтому его изменение, если следовать по пути  $AB$ , будет

$$di = d(q + r).$$

Наоборот, от точки  $A$  до  $C$  теплосодержание изменяется на  $c_{pn} dT$ ; от  $C$  до  $B$  оно не изменяется, так как имеет место изотермическое сжатие. По пути  $ACB$  теплосодержание, следовательно, изменится на

$$di = c_{pn} dT,$$

поэтому имеем

$$d(q + r) = c_{pn} dT$$

или

$$dq + dr = c_{pn} dT. \quad (1)$$

Но

$$dq = c_{ж} dT, \quad (2)$$

где  $c_{ж}$  — удельная теплоемкость на нижней пограничной кривой. Вообще  $c_{ж}$  очень мало отличается от удельной теплоемкости  $c_{рж}$  жидкости при постоянном давлении. Поэтому из уравнения (1) имеем

$$c_{рж} dT + dr = c_{pn} dT$$

или

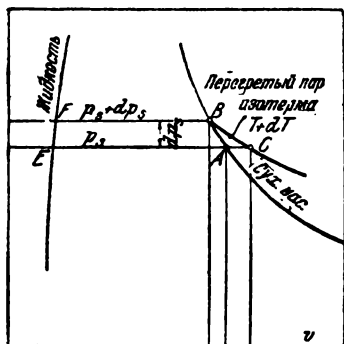
$$\frac{dr}{dT} = c_{pn} - c_{рж}. \quad (3)$$

Производная от теплоты испарения по абсолютной температуре равна, таким образом, разности теплоемкостей  $c_p$  перегретого пара, находящегося у предела насыщения и капельной жидкости. Так как  $c_p$  для жидкости при обычных температурах больше, чем  $c_p$  пара, то при обычных и при высоких температурах теплота парообразования с возрастанием температуры убывает (см. например, т. I). При очень низких температурах, однако, может иметь место обратное (гл. 18 и фиг. 65).

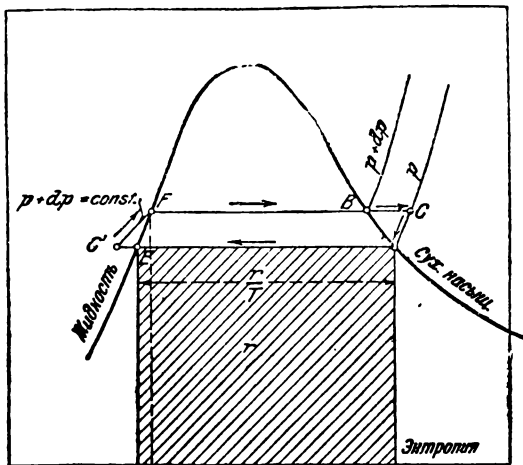
**Пример.** Для водяного пара при  $100^\circ$   $r = 538,7$ ; при  $105^\circ$   $r = 535,4$ , поэтому  $\frac{dr}{dT} = \frac{-3,3}{5} = -0,66$ . Далее  $c_{pn} - c_{рж} = 0,48 - 1,01 = -0,53$ . Таким образом мы имеем не совсем близкое совпадение, так как пар при этой температуре значительно отклоняется от закона о газах.

Для водяного пара  $45^\circ$  примерно  $p = 0,1 \text{ ата}$ ,  $r = 571,3$ , для  $50^\circ$   $r = 568,5$ , поэтому  $\frac{dr}{dT} = \frac{-2,8}{5} = -0,56$ . Далее  $c_{pn} - c_{pж} = 0,45 - 1,00 = -0,55$ , что, как видим, дает хорошее совпадение.

б) Давление пара имеет произвольно большое значение (до критического давления). В этом случае из точки  $A$  (фиг. 61) можно попасть в точку  $B$  по пути, указанному в п. „а“, т. е. через область перегрева по  $ACB$  (фиг. 61 и фиг. 62). Однако при изотермическом сжатии по  $CB$  тепло-содержание  $I$  уже не является постоянным, как это было в том случае.



Фиг. 61



Фиг. 62.

когда к пару можно было применить закон о газах. Согласно гл. 5, уравнение (18)  $I$  уже значительно изменяется, а именно при  $T = \text{const}$ ,  $dT = 0$  на величину

$$dI_T = -AT \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp_s + Av_s dp_s. \quad (4)$$

Так как от  $A$  до  $C$  изменение то же, что и в п. „а“, т. е.

$$dI_p = c_{pn} dT, \quad (5)$$

то  $I$  на пути  $ACB$  изменяется на

$$dI = dI_p + dI_T$$

или

$$dI = c_{pn} dT - AT \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp_s + Av_s dp_s. \quad (6)$$

С другой стороны, можно было бы, как и в п. „а“, идти прямо из  $A$  в  $B$ , причем получили бы

$$dI = dq + dr.$$



Но эта формула верна только приближенно, так же как и примененное выше соотношение между  $q$  и  $c_{рж}$ . Поэтому целесообразнее вместо того, чтобы идти прямо из  $A$  в  $B$ , избрать более длинный путь  $AEC'FB$ , причем соотношения получаются более точными.

Суммарное изменение  $I$  по этому пути составляется из изменений от  $A$  до  $E$ , от  $E$  до  $C'$ , от  $C'$  до  $F$  и от  $F$  до  $B$ .

При конденсации пара от  $A$  до  $E$  теплосодержание убывает на величину теплоты парообразования  $r$ . При изотермическом сжатии жидкости по  $EC'$  на давление  $p_s + dp_s$   $I$  изменяется далее на величину, которая может быть получена из уравнения (4) подстановкой вместо удельного объема пара удельного объема жидкости  $\sigma$ , так как уравнение (18) (гл. 5б) справедливо также и для жидкости. Это изменение, следовательно, будет

$$-AT \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p dp_s + A\sigma dp_s.$$

При нагревании под постоянным давлением  $p_s + dp_s$  на  $dT$  на отрезке  $C'F$  теплосодержание изменяется на  $c_{рж} dT$  и, наконец, при испарении под постоянным давлением  $p_s + dp_s$  оно возрастает на отрезке  $FB$  на величину теплоты испарения  $r + dr$ . В общем, следовательно, теплосодержание изменяется от точки  $A$  по пути через  $C'$  до точки  $B$  на

$$-r - AT \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p dp_s + A\sigma dp_s + c_{рж} dT + r + dr.$$

Это изменение должно равняться изменению по  $ACB$  согласно уравнению (6), так как теплосодержание в  $A$  и  $B$  зависит только от положения этих точек. Таким образом имеем

$$\begin{aligned} c_{pn} dT - AT \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp_s + Av_s dp_s = \\ = -r - AT \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p dp_s + A\sigma dp_s + c_{рж} dT + r + dr, \end{aligned}$$

следовательно,

$$\frac{dr}{dT} = c_{pn} - c_{рж} + A(v_s - \sigma) \left( \frac{dp_s}{dT} \right) - AT \frac{dp_s}{dT} \cdot \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \right].$$

Это соотношение может быть упрощено при помощи уравнения Клапейрона-Клаузиуса (Clapeyron-Clausius), согласно которому

$$A(v_s - \sigma) \frac{dp_s}{dT} = \frac{r}{T}$$

(т. I, гл. 103).

Получаем

$$\frac{dr}{dT} = c_{pn} - c_{рж} + \frac{r}{T} - \frac{r}{v_s - \sigma} \cdot \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (7)$$

Если пренебречь расширением жидкости  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p$  для  $1^\circ$  по сравнению с расширением пара  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$  и так как  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$  согласно закону о газах можно приравнять  $\frac{R}{p} = \frac{v_s}{T}$ , то из уравнения (7) можно вывести приближенное уравнение (3) п. „а“. Тогда уравнение (7) примет вид

$$\frac{r}{T} - \frac{r}{v_s - \sigma} \cdot \left[ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] = \frac{r}{T} - \frac{rv_s}{(v_s - \sigma) \cdot T}.$$

Если пренебречь  $\sigma$  по сравнению с  $v_s$ , то это значение будет равно нулю, следовательно,

$$\frac{dr}{dT} = c_{pn} - c_{pж}.$$

При низких температурах или низких давлениях насыщения то обстоятельство, что мы пренебрегаем величиной  $\sigma$  по сравнению с  $v_s$ , не оказывает влияния, так как в этом случае  $v_s$  очень велико по сравнению с  $\sigma$  и  $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$  также убывает с температурой. В особенности при самых низких абсолютных температурах с полным правом может быть применено приближенное уравнение, выведенное в п. „а“ (см. гл. 18).

Уравнение (7), известное под названием уравнения Планка, может быть применено для определения теплоемкости  $c_{pn}$  перегретого пара. У кривой насыщения

$$c_{pn} = c_{pж} + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} + \frac{r}{v_s - \sigma} \cdot \left[ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p \right].$$

Отсюда, если известны все стоящие в правой части величины, т. е.  $c_p$  жидкости,  $r$  и  $\frac{dr}{dT}$ ,  $v_s$ ,  $\sigma$ , а также теплота расширения пара и жидкости при нагревании на  $1^\circ$ , то можно подсчитать  $c_{pn}$ .

**Пример.** Как велико  $c_p$  для перегретого пара при 8 *ата* у кривой насыщения?

Согласно таблице для пара (в т. I) для  $p = 8 \text{ ата}$ ,  $t = 169,6^\circ$ ,  $T = 442,6$ ,  $r = 489,7$ ,  $v_s = 0,2450$ ,  $\sigma = 0,0011$ .  $\frac{dr}{dT}$ , исходя из значений  $r$  при  $165^\circ$  и  $175^\circ$ , равно  $(485,8 - 493,0) : 10 = -0,72$ . Далее из уравнения состояния Линде, выведенного на основании мюнхенских опытов с объемом водяного пара, имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p &= \frac{47,1}{10\,000 \cdot 8} + (1 + 0,02 \cdot 8) \cdot 0,093 \left(\frac{373}{442,6}\right)^3 \frac{1}{442,6} = \\ &= \frac{5,887}{10\,000} + \frac{1,456}{10\,000} = \frac{7,343}{10\,000}. \end{aligned}$$

По данным Гирна (Hirn) объем воды при постоянном давлении между  $100^\circ$  и  $180^\circ$  возрастает с 1,10149 до 1,12678 л/кг, следовательно, в среднем для  $1^\circ$  на  $\frac{0,02529}{20} = 0,001264$  л/кг. По данным Рамзая и Юнга (Ramsay, Young)

изменение в тех же пределах температуры (при данном давлении насыщения) равно  $1,1260 - 1,0995 = 0,0265$ , следовательно, для  $1^\circ$  равно  $\frac{0,0265}{20} = 0,00133$ . Поэтому можно полагать, что

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p \approx \frac{0,0013}{1\,000} \text{ м}^3/\text{град.}$$

Удельная теплоемкость жидкой воды по формуле Дитеричи (Dieterici) (на нижней пограничной кривой)

$$c_{ж} = 0,9983 - 0,0001037t + 0,00002073t^2,$$

откуда для  $t = 170^\circ$  следует

$$c_{ж} = 1,0407.$$

$c_{рж}$  очень мало отличается от этого значения.

Принимая во внимание все эти значения, получаем

$$c_{рж} = 1,0407 - 0,72 - \frac{489,7}{442,6} + \\ + \frac{489,7}{0,2450 - 0,0011} \cdot \left[ \frac{7,343}{10\,000} - \frac{0,013}{10\,000} \right] = 1,0407 - 0,72 - 1,104 + 1,470 = 0,687.$$

По мюнхенским опытам  $c_p = 0,58$ . По этому вопросу смотри также Якоб (M. Jakob) V. D. I. 1912, стр. 1980. По всей вероятности получающееся по уравнению состояния Линде значение  $\frac{\partial v}{\partial t}$  слишком велико.

## 17а. Общие соотношения между состоянием насыщения и жидким и газообразным состоянием

В гл. 13 поведение вещества у кривой насыщения и жидкости было выведено из уравнения состояния перегретых и газообразных тел в том предположении, что кроме обыкновенного резкого перехода в жидкое и насыщенное состояние возможен еще и постепенный переход, выражаемый уравнением Ван-дер-Ваальса (фиг. 55). В этой главе рассматривается вопрос об определении величин  $p_s$ ,  $T_s$ ,  $v_s$ ,  $i_s$  и  $r$  у кривой насыщения, если из опытов известны соотношения состояний в области жидкости и в области перегретого пара и в предположении наличия резкого перехода.

Простейшим случаем является тот, когда кроме уравнения состояния перегретого пара из опытов известны общие значения  $p_s$  и  $T_s$ . Объем  $v_s$  может быть определен из уравнения состояния при замене в нем  $p$  и  $T$  значениями  $p_s$  и  $T_s$ . Тогда теплота испарения  $r$  может быть определена из уравнения Клапейрона-Клаузиуса (т. I, гл. 103) через связанные друг с другом величины  $p_s$ ,  $T_s$ ,  $v_s$  и  $\frac{dp_s}{dT_s}$ .

Обратно, этим же путем может быть проверено уравнение состояния, если из опыта известны  $v_s$  или  $r$ .

Если кроме уравнения состояния перегретого пара из опыта известны также теплосодержания  $i$  в перегретом и жидком состоянии, как, например, для водяного пара (гл. 9), то из них, как указано

ниже, можно определить не только находящиеся в связи между собой значения  $p_s$ ,  $T_s$  и  $v_s$ , но и теплоту парообразования  $r$ , а также и ее зависимость от температуры<sup>1</sup>. Если известна теплоемкость жидкости в состоянии кипения, то как на диаграмме  $Ts$ , так и на диаграмме  $is$ , может быть нанесена нижняя пограничная кривая (т. I, гл. 48 и 69) (фиг. 63). Если испарять жидкость, начиная с любой точки  $A$  при постоянном давлении, то изменение состояния изобразится на диаграмме  $Ts$  горизонтальной прямой, а на диаграмме  $is$  поднимающейся кривой. Наклон этой последней может быть определен из тех соображений, что тепло  $T \cdot \Delta S$ , сообщенное при изменении энтропии на  $\Delta S$ , равно приращению теплосодержания  $\Delta i$ , как это видно из диаграммы  $Ts$ .

Следовательно, будет справедливо равенство

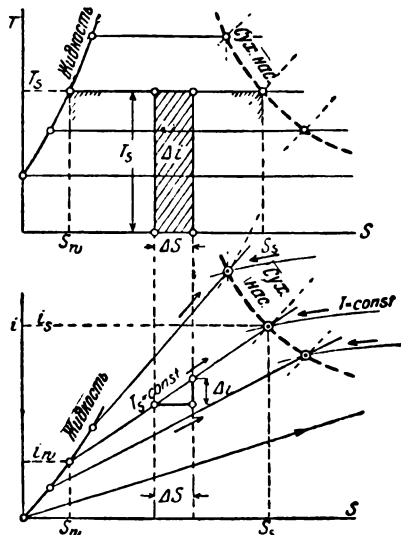
$$T_s \cdot \Delta S = \Delta i$$

и поэтому

$$\frac{\Delta i}{\Delta S} = T_s. \quad (1)$$

Тем самым может быть определен ряд прямых одинаковой температуры  $T_s$  (и одинакового неизвестного давления  $p_s$ ), идущий от нижней предельной кривой.

Пусть в области перегрева также известна вся система кривых одинаковой температуры и одинакового давления. Как это следует из гл. 9, положение этой системы кривых по отношению к нижней пограничной кривой может считаться известным только на том основании, что при помощи опыта определены общие значения  $p$ ,  $T$  и  $r$ ,



Фиг. 63.

по крайней мере, для одной точки кривой насыщения. Если это так, то могут быть получены и все остальные точки кривой насыщения, так как на диаграмме  $is$  отдельные кривые  $p = \text{const}$  влажного пара, следовательно, и постоянной температуры пересекаются с соответствующими кривыми, идущими из области перегрева. Проходящие через эти точки пересечения кривые постоянного давления дают тогда давления насыщения. Ординаты точек пересечения суть теплосодержания  $i_s$ , и отсюда получаем значения теплоты парообразования  $r = i_s - q$ .

Путем подсчета эта зависимость выводится следующим образом. От нижней пограничной кривой до кривой насыщения теплосодержание согласно диаграмме  $Ts$  возрастает на  $(S_s - S_w) \cdot T_s$ , следовательно, на кривой насыщения оно выражается

$$i_w + (S_s - S_w) T_s = i_s.$$

<sup>1</sup> Eichelberg. Forsch. Arb. 220.

Отсюда следует

$$S_w = \frac{i_w}{T_s} = \tilde{S}_s - \frac{i_s}{T_s}. \quad (2)$$

Таким образом на обеих пограничных кривых находятся одинаковые функции состояния<sup>1</sup>, слева для жидкости, справа — для пара. В том месте на диаграмме, где эти функции при одинаковой температуре имеют для жидкости и перегретого пара одинаковое значение, лежит граница насыщения.

Если из уравнения (19) и (28) гл. 9*i* и  $S$  подставить в уравнение (2), а для жидкости значения  $S_w$  и  $i_w$  согласно т. I, гл. 48, то получится уравнение, в котором  $p_s$  и  $T_s$  являются единственными переменными величинами. Это уравнение есть, следовательно, уравнение кривой давления пара. Если далее ввести в уравнение (19) для  $i$  соответствующие  $p_s$  и  $T_s$ , которые следуют из уравнения (2), то получится уравнение

$$r = i_s - q,$$

дающее зависимость теплоты парообразования от температуры. Но ни в этом уравнении, ни в уравнении для кривой давления пара, однако, давление или температура не выражены явно. Тем не менее Эйхельберг определил из них величины  $p_s$ ,  $T_s$  и  $r$  для водяного пара и получил очень хорошее совпадение с опытными данными.

## 18. Давление пара над жидкими и твердыми телами. Теплота испарения и теплота возгонки. Константа давления пара (по Нернсту — химическая постоянная)

Под насыщенным паром какого-либо вещества температуры  $T$  подразумевается пар, образовавшийся из жидкости той же самой температуры, причем температуре  $T$  соответствует вполне определенное давление — давление насыщения  $p_s$ , при котором пар находится „в равновесии“<sup>2</sup> с жидкостью.

Насыщенный пар может также образоваться из твердых тел без перехода их в жидкое состояние. Это явление также можно назвать испарением, так как оно по существу представляет собой процесс того же рода.

Непосредственное превращение пара в твердое тело, следовательно, процесс, соответствующий конденсации, называется возгонкой (сублимацией).

<sup>1</sup> „Charakteristische Funktion für isotherm-isobare Vorgänge“ см. Планк „Vorlesungen über Thermodynamik“, стр. 117. Аналитическое выражение этой функции для перегретого водяного пара было впервые установлено Эйхельбергом (Eichelberg).

<sup>2</sup> Над жидкостью может также находиться и другой пар более низкого давления. Однако это не соответствует „состоянию равновесия“, так как жидкость испаряется все время, пока на ней не создается давления насыщения. Начиная с этого момента, столько же пара конденсируется, сколько образуется нового. В этом и состоит „равновесие“ между паром и жидкостью.

Известно, например, постепенное исчезновение снега при долгой холодной погоде без предварительного таяния; обратный процесс есть образование снега из водяного пара.

При процессе возгонки температуре  $T$  также соответствует вполне определенное давление насыщения пара, находящегося в равновесии с его твердым телом. Но это давление возгонки  $p'_s$ , как показали многочисленные опыты, в особенности со льдом и переохлажденной водой, отлично от давления пара  $p_s$ , находящегося над жидкостью. Существование разницы давлений  $p_s$  и  $p'_s$  можно вывести из следующих соображений.

Уравнение Клапейрона - Клаузиуса для давления пара над жидкостью имеет вид

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{r}{(v_s - \sigma)} \cdot \frac{1}{AT}. \quad (1)$$

Это уравнение справедливо и для непосредственного перехода льда в парообразное состояние, если в нем заменить теплоту испарения  $r$  теплотой возгонки  $r'$ , объем  $\sigma$  жидкости объемом твердого тела  $\sigma'$  и ввести вместо  $v_s$  объем  $v'_s$  насыщенного пара, образовавшегося из льда. Вывод уравнения Клапейрона-Клаузиуса (в т. I) для перехода жидкости в пар остается точно таким же, как и для перехода твердых тел в пар. Следовательно, для возгонки будет справедливо

$$\frac{dp'_s}{dT} = \frac{r'}{v'_s - \sigma'} \cdot \frac{1}{AT}.$$

Далее, теплота возгонки больше теплоты испарения на величину теплоты плавления

$$r' = r + s.$$

Поэтому

$$\frac{dp'_s}{dT} = \frac{(r + s)}{(v'_s - \sigma')} \cdot \frac{1}{AT}. \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) значения  $(v_s - \sigma)$  и  $(v'_s - \sigma')$  при невысоких давлениях различаются весьма мало, в то время как  $r + s$  в уравнении (2) значительно больше, чем  $r$  в уравнении (1). Для воды, например, при  $0^\circ r = 595$ ,  $s = 80$ , поэтому отношение  $r + s$  к  $r$  равно  $\frac{675}{595} = 1,13$ . Примерно, в том же отношении  $\frac{dp'}{dT}$  больше, чем  $\frac{dp}{dT}$ . Если отложить давление пара твердых и жидких тел по оси ординат, а температуры по оси абсцисс, то получатся кривые, которые для одинаковых значений  $T$  имеют различный подъем. Кривые могут поэтому не совпадать; как указано выше,  $p_s$  и  $p'_s$  вообще отличаются друг от друга, что подтверждается и опытами.

Но кривые могут пересекаться в той точке, где давление пара льда может быть равно давлению пара жидкости. При этой темпера-

туре и соответствующем давлении находятся тогда в равновесии лед, вода и пар<sup>1</sup>.

Если представить себе состояния, при которых насыщенный пар с достаточной степенью точности можно рассматривать как газ (низкие давления и температуры), то уравнения (1) и (2) могут быть упрощены. Пренебрегая значениями  $\sigma$  и  $\sigma''$ , получим

$$p_s \cdot v_s = R \cdot T,$$

следовательно,

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{r \cdot p_s}{ART^2},$$

или

$$\frac{1}{p_s} \frac{dp_s}{dT} = \frac{r}{ART^2}.$$

или

$$\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{r}{ART^2}, \quad (3)$$

а также для процесса возгонки

$$\frac{d \ln p'_s}{dT} = \frac{r+s}{ART^2}. \quad (4)$$

Из этого следует еще яснее, что кривые давления пара и кривые возгонки при всех температурах имеют подъемы различной крутизны.

Если рассматривать теплоту испарения и возгонки в их зависимости от температуры как данные, то уравнения (3) и (4) могут быть проинтегрированы. Тогда

$$\ln p_s = \frac{1}{AR} \cdot \int \frac{r dT}{T^2} + i \quad (5)$$

и

$$\ln p'_s = \frac{1}{AR_{\infty}} \cdot \int \frac{r+s}{T^2} dT + i'. \quad (6)$$

Если вместо весовых единиц вести подсчет в молях, то

$r' = m \cdot r$  (молекулярная теплота испарения);

$s' = m \cdot s$  (молекулярная теплота плавления);

$$R' = m \cdot R;$$

далее

$$AR' = R_k (= 1,985),$$

получим

$$\ln p_s = \frac{1}{R_k} \cdot \int \frac{r' dT}{T^2} + i \quad (5a)$$

$$\ln p'_s = \frac{1}{R_k} \cdot \int \frac{r'+s}{T^2} dT + i'. \quad (6a)$$

<sup>1</sup>При  $t = +0,0075^\circ$  и давлении 4,57 мм рт. ст.

Из уравнений (5) до (6а) давления пара могли бы быть подсчитаны в том случае, если бы была известна теплота парообразования  $r$  и ее зависимость от температуры, а также „константы давления пара“  $i$  и  $i'$ . Эти последние были названы Нернстом (который определил их значение для целого ряда веществ) „химическими постоянными“, так как они имеют большое значение для химических реакций между газами.

В дальнейшем об этих значениях будет сказано более подробно. Интеграл в уравнениях с (5) до (6а) берем по частям:

$$\int \frac{r'}{T^2} dT = -\frac{r'}{T} + \int \frac{dr'}{T},$$

благодаря чему уравнение (5) принимает вид

$$\ln p_s = -\frac{r'}{R_k \cdot T} + \frac{1}{R_k} \int \frac{dr'}{T} + i, \quad (7)$$

или, применяя десятичные логарифмы и  $R_k = 1,985$ ,

$$\lg p_s = -\frac{r'}{4,571T} + \frac{1}{4,571} \int \frac{dr'}{T} + E, \quad (7a)$$

$$E = \frac{i}{2,3026}.$$

### Зависимость теплоты парообразования от температуры

Согласно уравнению (3) в гл. 17 имеем

$$\frac{dr}{dT} = c_{pn} - c_{pж}, \quad (8)$$

где  $c_{pn}$  и  $c_{pж}$  — теплоемкости при постоянном давлении для пара и жидкости. Но эта формула действительна только для состояний, в которых насыщенный пар незначительно отличается от газообразного состояния, в особенности при низких давлениях и температурах. Однако для предварительного расчета химических реакций (гл. 39) по тепловой теореме Нернста эта область низких давлений и температур имеет чрезвычайно большое значение.

Для более высоких давлений и температур вместо уравнения (8) мы должны применить уравнение Планка [гл. 17, уравнение (7)].

Интегрируя уравнение (8), имеем

$$r - r_1 = \int_{T_1}^T (c_{pn} - c_{pж}) dT. \quad (9)$$

Следовательно, если для какой-либо температуры  $T_1$  известна теплота испарения  $r_1$ , то она может быть подсчитана и для всякой другой температуры  $T$ , если при этой температуре известны теплоемкости жидкости и пара.



С этой точки зрения теплота испарения подобна „теплоте химической реакции“ (гл. 23).

Согласно гл. 7 теплоемкости газов и жидкостей протекают, как указано на фиг. 64, и интеграл

$$\int_{T_1}^T (c_{рж} - c_{рн}) dT$$

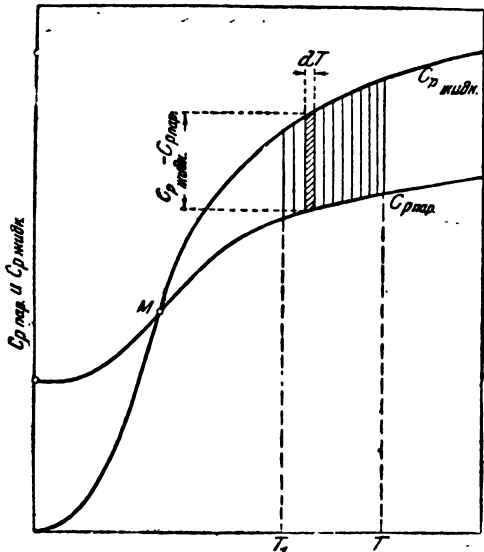
изображен на фиг. 64 заштрихованной площадкой. Далее, согласно уравнению (9) имеем

$$r = r_1 - \int_{T_1}^T (c_{рж} - c_{рн}) dT. \quad (9a)$$

Таким образом, как указано на фиг. 64, теплота парообразования убывает, когда возрастает температура, но только в той области температур, в которой теплоемкость жидкости больше теплоемкости пара, т. е. начиная от точки *M*. Напротив, ниже точки *M* теплота парообразования до температуры абсолютного нуля должна убывать. Таким образом в *M* она имеет максимальное значение. Ввиду этого кривая, изображающая теплоту парообразования, идет, как указано на фиг. 65. При  $T = 0$

$$\frac{dr}{dT} = c_{рн} \quad \text{так как } c_{рж} = 0.$$

Поскольку известна хотя бы одна точка этой кривой, теплота парообразования в области температур, где известны теплоемкости, может быть определена весьма просто по точкам путем графического интегрирования



Фиг. 64.

площадки фиг. 64. В уравнении (7) первый член правой части для каждой температуры известен, если  $r' = m \cdot r$ , т. е. подсчет  $r$  и  $m \cdot r$  производился в молях. Второй член уравнения (7) есть интеграл

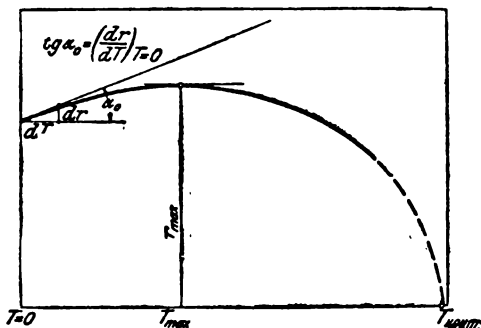
$\int_{T_1}^T \frac{dr}{T}$ ; по уравнению (8)

$$\int \frac{dr}{T} = \int \frac{c_{рн} - c_{рж}}{T} dT$$

или при замене  $\frac{dT}{T} = d \ln T$

$$\int \frac{dr}{T} = \int (c_{рн} - c_{рж}) \cdot d \ln T. \quad (10)$$

Для того чтобы численно определить этот неопределенный интеграл для какой-нибудь температуры, если изменение теплоемкости дано только графически, а не аналитически (как это бывает в большинстве случаев), то он должен быть взят как определенный интеграл. Вообще же существует следующий способ:



Фиг. 65.

Определенный интеграл правой части может быть изображен графически, второй интеграл правой части — неопределенный — может быть выражен в общем виде, если  $T_0$  очень низкая температура, как это следует из дальнейшего.

При помощи уравнения (10) имеем

$$\int \frac{dr}{T} = \int (c_{pn} - c_{pж}) d \ln T + \int_{T_0}^{T_0} (c_{pn} - c_{pж}) d \ln T.$$

Если отложить по оси абсцисс значения  $\ln T$ , по оси ординат теплоемкости  $c_{pn}$  пара и  $c_{pж}$  жидкости, то первый интеграл выражается заштрихованной площадкой  $F = F_2 - F_1$  между кривыми  $c_{pn}$  и  $c_{pж}$  фиг. 66. Для определения второго — неопределенного — интеграла

$$\int (c_{pn} - c_{pж}) d \ln T$$

допускаем, что  $T_0$  — очень низкая температура, приблизительно ниже  $10^\circ$  абс. При этом согласно уравнению (7) кривая  $c_{pn}$  идет в виде горизонтальной линии, почти не изменяясь, в то время как  $c_{pж}$  падает и при температурах, близких к абсолютному нулю, становится бесконечно малой (фиг. 66)<sup>1</sup>.

Тогда в этой области

$$\int (c_{pn} - c_{pж}) d \ln T = \int c_{pn} \cdot d \ln T = c_{pn} \cdot \int d \ln T$$

<sup>1</sup> Если желательно распространение результатов опытов с  $c_p$  твердых тел на переохлажденные жидкости (стеклообразные тела при очень сильном переохлаждении), то в основу таким же точно образом вместо испарения жидкости может быть положен процесс сублимации и  $c_{pж}$  может быть заменено через  $c_{pтв}$ .

или  $c_{pn} \cdot \ln T$ , следовательно, при  $T = T_0$  равным

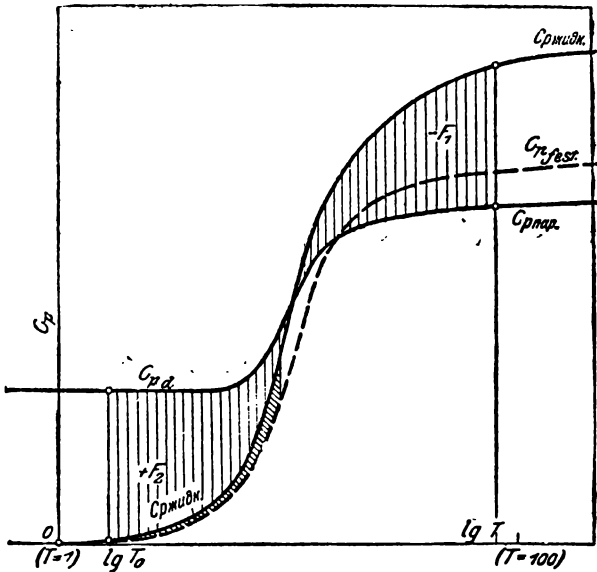
$$c_{pn} \cdot \ln T_0.$$

Таким образом

$$\int \frac{dr}{T} = F + c_{pn} \cdot \ln T_0$$

или

$$\int \frac{dr'}{T} = F + (mc_{pn}) \cdot \ln T_0.$$



Фиг. 66.

Для этого выражения, так как  $(mc_{pn}) \cdot \ln T_0$  на фиг. 66 есть прямоугольная площадка между  $T_0$  и  $T=1$  и, следовательно, все выражение равно площади между обеими кривыми фиг. 66 от  $T=1$  до  $T=T$ , можно считать, что

$$\int \frac{dr'}{T} = \int_{T=1}^T \frac{dr'}{T}.$$

Следовательно, из уравнения (7)

$$\ln p_s = - \frac{r'}{R_k \cdot T} = \frac{1}{R_k} \int_1^T \frac{dr}{T} + l \quad (11)$$

или

$$\lg p_s = - \frac{r'}{2,303 R_k \cdot T} + \frac{1}{2,303 R_k} \cdot \int_1^T \frac{dr}{T} + E. \quad (12)$$

Теперь, если известно давление пара для какой-либо температуры, а также теплота испарения и протекание теплоемкостей жидкости и пара до температуры абсолютного нуля, то  $l$  может быть определено. Имея значение  $l$ , можно определить по уравнению (11) давление пара для каждой иной температуры, поскольку известны теплоемкости и если пар примерно ведет себя как газ.

Точно таким же образом получают для давления возгонки

$$\lg p'_s = -\frac{r'}{2,303R_k \cdot T} + \frac{1}{2,303R_k} \cdot \int \frac{dr'}{T} + E'. \quad (13)$$

В гл. 38 доказывается, что константы давления пара  $E$  и  $E'$  должны быть равны друг другу также и в том случае, если твердое тело, из которого образуется пар, имеет другую кристаллическую форму или же оно аморфно.

Этот общий путь к определению константы давления пара применяется лишь в редких случаях, так как удельные теплоемкости, в особенности при низких температурах, еще недостаточно исследованы. Поэтому Нернст для определения этой константы, столь необходимой для предварительного расчета химических газовых реакций, избрал путь приближенного подсчета и вычислил большое количество промежуточных постоянных.

В предположении, что

$$r' = (r'_0 + 3,5T - \epsilon T^2) \cdot \left(1 - \frac{p}{p_k}\right)$$

и

$$v_s - \sigma = \frac{RT}{p} \left(1 - \frac{p}{p_k}\right),$$

Нернст находит формулу давления пара

$$\lg p = -\frac{r'_0}{4,571T} + 1,75 \lg T - \frac{\epsilon}{4,571} T + E \quad (14)$$

как приближение к уравнению (12), действительному для общих случаев.

#### Постоянные давления пара (химические постоянные) по Нернсту

Газ	$E$		Газ	$E$	
	атм физиче- ские	ккал/с.ж <sup>3</sup>		атм физиче- ские	ккал/с.ж <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> . . . . .	1,6	1,614	CO <sub>2</sub> . . . . .	3,2	3,214
N <sub>2</sub> . . . . .	2,6	2,614	N <sub>2</sub> O . . . . .	3,3	3,314
O <sub>2</sub> . . . . .	2,8	2,814	NH <sub>3</sub> . . . . .	3,3	3,314
Cl <sub>2</sub> . . . . .	3,1	3,714	CH <sub>4</sub> . . . . .	2,5	2,514
CO . . . . .	3,5	3,514	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	3,0	3,014
NO . . . . .	3,5	3,514	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> . . . . .	3,2	3,214
N <sub>2</sub> O . . . . .	3,6	3,614	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	4,1	4,114

Настоящая таблица содержит ряд значений  $E$  по Нернсту. При этом заслуживает внимания то обстоятельство, что в цифрах, приводимых Нернстом, давление выражено в физических атмосферах ( $1 \text{ ата} = 1,033 \text{ кг/см}^2$ ). Чтобы пересчитать их в технические атмосферы, следует учесть, что  $p$  в 1,033 раза больше, следовательно,  $\lg p$  должен быть больше на  $\lg 1,033 = 0,014$ . На эту величину и следует увеличивать постоянную Нернста. Если  $p$  выражено в  $\text{кг/м}^2$ , то увеличение должно быть равно  $\lg 10\,333 = 4,014$ .

Далее следует заметить, на что Нернст обращал особое внимание<sup>1</sup>, что эти значения  $E$  [так как они были получены при помощи приближенной формулы (14)] давления пара действительны также только для этой формы уравнения и содержащейся в нем постоянной 1,75. Поэтому Нернст характеризует их, как „конвекционные химические постоянные“<sup>2</sup> в отличие от „действительных химических постоянных“, соответствующих точному уравнению (12). Последние значения были получены Нернстом и его учениками из возможно точного опытного материала; для водорода, аргона и ртути даны были следующие цифры:

H <sub>2</sub>	Ar	Hg
$E = -1,23 (\pm 0,15)$	$0,75 (\pm 0,03)$	$1,83 (\pm 0,03)$

Эти значения можно охватить одной общей формулой

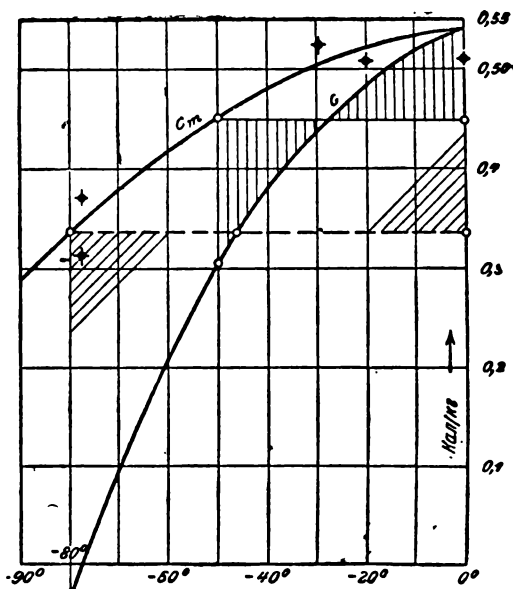
$$E = -1,608 + 1,5 \lg m \quad (15)$$

(где  $m$  — молекулярный вес). Эта формула в общем виде была впервые выведена Сакур (Sakur) на основании теории квант. По этой формуле действительные постоянные  $E$  были бы везде меньше конвекционных.

**Пример.** Подсчет константы давления системы: вода-пар и лед-пар. Этот пример решается на основании вышеуказанного метода. Нужно заметить, что при решении задач подобного рода особые затруднения заключаются в том, что мы не имеем точных данных о теплоемкости, так что приходится прибегать к экстраполяции.

Но в настоящее время благодаря работам Нернста в области определения теплоемкостей твердых тел и газов данные, полученные путем экстраполяции, подтверждаются опытом.

Для подсчета константы давления водяного пара предположим, что пар образуется из льда той же температуры, следовательно, нам требуется знать удельные теплоемкости льда и пара при температурах между 0° и -273°C.



Фиг. 67.

<sup>1</sup> Nernst, W. Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Теоретические и опытные основания нового теплового закона (имеется русский перевод). Прим. ред.

<sup>2</sup> По русской терминологии эти константы носят название „условных химических постоянных“ Прим. ред.

Для льда имеются опытные средние теплоемкости  $c_{рт}$  между  $0^\circ$  и  $-78^\circ$ ,  $0^\circ$  и  $-30^\circ$ ,  $-1^\circ$  и  $-21^\circ$  [Ландольт и Бернштейн (Landolt—Börnstein, 1905)]. По этим опытным точкам, нанесенным на фиг. 67, проведена средняя кривая, а затем определены графическим путем истинные теплоемкости (фиг. 67, нижняя кривая).

Далее известно, что для твердых тел, а следовательно, и для льда,  $c_p$  при  $T=0$  падает до нуля. Ход изменения теплоемкости для этого случая был принят по уравнению Раша (Rasch) (гл. 7), которое и в других случаях дает очень хорошее совпадение с опытом. В уравнении

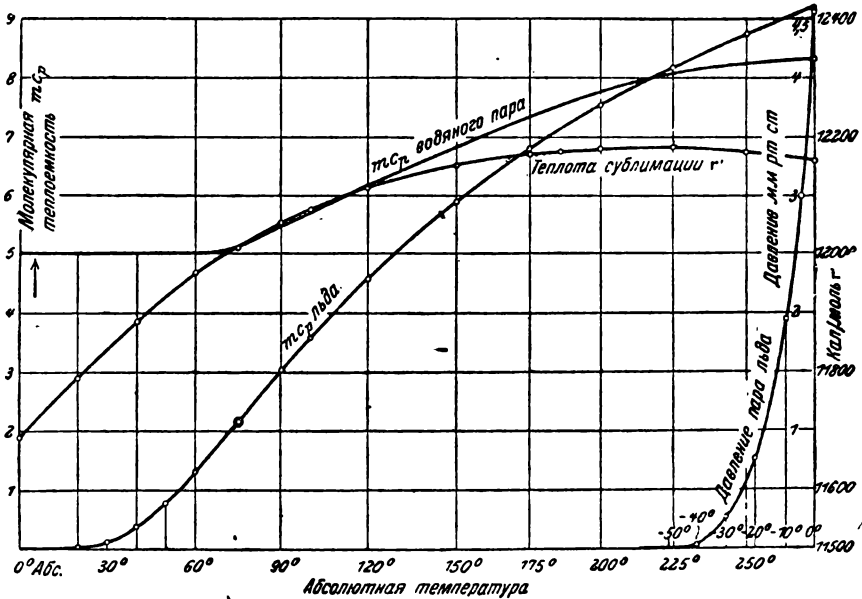
$$\lg(mc_p) = A - \frac{B}{T}$$

было определено:

$$A = 1,202, \quad B = 65.$$

Следовательно,

$$\lg(mc_p) = 1,202 - \frac{65}{T}.$$



Фиг. 68.

Точка перегиба кривой льда лежит поэтому согласно гл. (7) при  $T \approx 75^\circ$  абс. Молекулярные теплоемкости согласно этому уравнению даны в прилагаемой таблице; кривая нанесена на фиг. 68.

Молекулярные теплоемкости льда до температуры абсолютного нуля

$T$	10	20	30	40	50	60	75	90	100
$mc_p = 0$		0,0089	0,108	0,378	0,798	1,32	2,16	3,02	3,57
$T = 120$			150	175	200	225	250	273	
$mc_p = 4,58$		5,88	6,77	7,53	8,18	8,75	9,20		

Молекулярная теплоемкость водяного пара была, как на фиг. 95, присоединена к известным уже значениям для высоких температур и по аналогии протекания удельной теплоемкости водорода приблизительно при  $60^\circ$  абс. была переведена в прямую  $mc_p = 5$ , как и для одноатомных газов. Эта кривая указана на фиг. 68.

При помощи обеих кривых  $mc_p$  (фиг. 68) можно подсчитать изменение теплоты сублимации льда в зависимости от температуры. Площади между обеими кривыми дают непосредственно в калориях это изменение от одной температуры к другой. При  $0^\circ\text{C}$ ,  $T=273$  теплота испарения 1 кг воды была принята

$$r = 594,8 \text{ кал,}$$

теплота таяния льда

$$s = 80 \text{ кал.}$$

Отсюда следует теплота сублимации при  $T=273$

$$r'_{273} = 594,8 + 80 = 674,8 \text{ кал/кг.}$$

Поэтому молекулярная теплота сублимации

$$r' = 18,016 \cdot 674,8 = 12\,157 \text{ кал/мол.}$$

Приведенная таблица дает теплоту сублимации до  $T=0^\circ$  абс. согласно фиг. 68

$T=273$	250	225	200	175	150	120	100
$r' = 12\,157$	12 173	12 181	12 178	12 168	12 150	12 112	12 075
$T=90$	75	60	40	20	0		
$r' = 12\,052$	12 011	11 969	11 885	11 787	11 687	кал/мол.	

На фиг. 68 нанесены также и эти значения. Теплота сублимации достигает максимального значения при  $-54^\circ$  (точка пересечения кривых  $mc_p$ ). Таким образом в уравнении (13)  $\frac{r'}{T}$  известно для каждой температуры между  $T=0$

и  $T=273$ . Что же касается значения  $\int \frac{dr}{T}$ , то для его определения на фиг. 69 по оси абсцисс отложены логарифмы ( $\lg$ ) абсолютных температур, а по оси ординат — удельные теплоемкости согласно фиг. 68. Значение  $\int \frac{dr}{T}$  для  $T=273$  равно, таким образом, всей площади, лежащей между этими кривыми от  $T=1$  до  $T=273$ ; так как были применены не натуральные, а десятичные логарифмы, то площади выражаются величиной  $0,4343 \int \frac{dr}{T}$  для  $T=273$ , например, будем иметь 9,665. Приводимая таблица содержит эти значения для ряда температур

$T=273$	225	175	150	120	100	75	50	20	10	1
$0,4343 \int \frac{dr}{T} = 9,665$	9,701	9,674	9,624	9,504	9,356	9,009	8,369	6,474	4,973	0

На фиг. 69 они изображены в виде кривых. Между  $T=273$  и 120 они изменяются очень мало и тогда кривая падает до нуля в виде прямой, начинающая с  $T \approx 50$  пропорционально  $\lg T$ . Чтобы определить константу давления пара, должно быть известно давление пара льда при какой-либо температуре. Она равна согласно опытам

$$p_s = 4,579 \text{ мм рт. ст. при } T=273.$$

Далее из уравнения (13) имеем

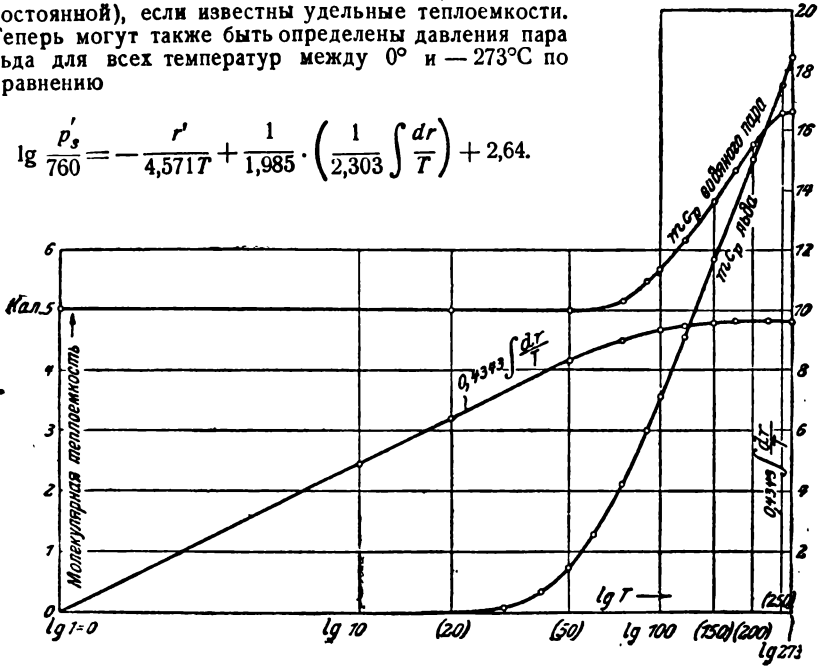
$$\lg \frac{4,579}{760} = -\frac{12\,157}{4,571 \cdot 273} + \frac{9,665}{1,985} + E,$$

откуда следует

$$E = 2,64.$$

Другим путем Нернст получил  $E = 3,64$ , причем, однако, следует заметить, что при аналитическом решении константа уравнения давления пара зависит от вида этого уравнения. Пока не имеется более точных данных об удельной теплоемкости, остается неразрешенным вопрос, какое из значений — Нернста или приведенное выше — ближе к действительности. Уравнение (15) дает 0,275. Во всяком случае приведенное выше исследование указывает путь, которым просто с любой точностью может быть определено истинное значение этой очень важной константы (химической постоянной), если известны удельные теплоемкости. Теперь могут также быть определены давления пара льда для всех температур между  $0^\circ$  и  $-273^\circ\text{C}$  по уравнению

$$\lg \frac{p'_s}{760} = -\frac{r'}{4,571T} + \frac{1}{1,985} \cdot \left( \frac{1}{2,303} \int \frac{dr}{T} \right) + 2,64.$$



Фиг. 69.

Для  $\lg p'_s$  получаем следующие значения:

$T = 273$	225	175	150	120	100	75
$\lg p'_s = 0,66$	-1,42	-4,80	-7,35	-11,76	-16,16	-24,98
	$T = 50$	20	10			
	$\lg p'_s = -42,56$	-129,1	-249			

Уже при  $T = 225$ ,  $t = -48^\circ\text{C}$ , давления становятся почти бесконечно малыми. Приведенная таблица дает сравнение значений давлений для некоторых температур.

$t = 0$	-2	-4	-6	-8	-10	-15	-20	-25
$p'_s = 4,58$	3,89	3,29	2,77	2,33	1,95	1,25	0,77	0,48
Нернст 4,58					1,946		0,772	
	$t = -30$	-50	-73°					
	$p'_s = 0,28$	0,03	0,0013					
	Нернст 0,284	0,0292	0,0012 мм рт. ст.					

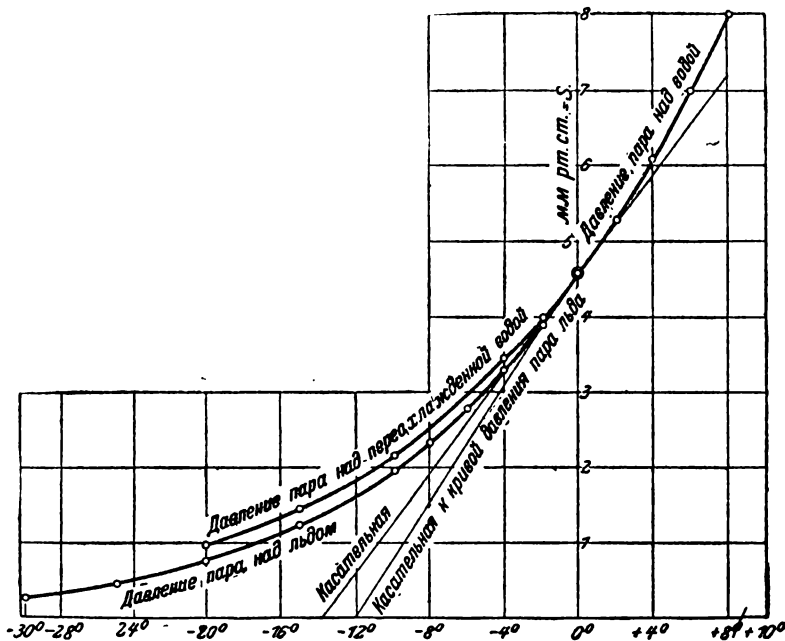


Как видно, эти значения хорошо совпадают с данными Нернста. В области температур между  $0^\circ$  и  $-100^\circ$  как  $r'$ , так и  $\int \frac{dr'}{T}$  изменяются очень мало. Поэтому вместо уравнения (13) с достаточным приближением можно написать

$$\lg p'_s = -\frac{r'}{4,571T} + \text{const},$$

и получаем

$$\lg p'_s = 10,39 - \frac{2656}{T}. \quad (14)$$



Фиг. 70.

По этому уравнению подсчитаны цифры последнего ряда. Для давления водяного пара над водой при низких температурах (между  $20^\circ$  и  $100^\circ$ ) в т. I было дано

$$\lg p_s = 8,8444 - \frac{2224,4}{T}.$$

Замеренные давления водяного пара над водой при  $0^\circ$  и выше, а также над переохлажденной водой помещены в приложении к т. I, табл. Ша.

На фиг. 70 нанесены как эти значения, так и подсчитанные выше давления пара льда. Здесь мы видим подтверждение того, что кривые действительно пересекаются. На фиг. 70 имеются также касательные к точкам их пересечения (очень близко к  $0^\circ$ , точно — при  $+0,0075^\circ$ ). Сама по себе точка пересечения из приближенного уравнения точно не определяется. Она определяется лучше из кривой давления плавления.

## 19. Физические, химические и физико-химические изменения состояния

Физическим изменением состояния в простом или сложном теле называется то, при котором изменяются: давление, температура, объем и агрегатное состояние, но химический состав тела остается постоянным.

Под химическими изменениями состояния или реакциями подразумеваются изменения в химическом составе какого-либо тела или системы многих тел. Так, например, известны три модификации углерода, а именно: алмаз, графит и аморфный углерод (например, древесный уголь).

Сера существует преимущественно в двух кристаллических формах: моноклинической и ромбической. Лед имеет также несколько разновидностей. Превращение одной модификации в другую есть химическое изменение состояния, которое в приведенных примерах протекает в твердых фазах.

Переход твердых тел в жидкую фазу в большинстве случаев рассматривается как физическое изменение состояния, но оно может считаться также и химическим изменением состояния, так как молекулярное строение твердых и жидких тел различно.

Химические соединения могут целиком или частично распадаться на свои составные элементы или другие соединения. Если, например, подогреть известняк  $\text{CaCO}_3$ , то выделяется газообразная углекислота, а в виде твердого соединения остается  $\text{CaO}$  — негашеная известь. Этот процесс распада или диссоциации есть химическое изменение состояния, так же как, например, диссоциация газообразной углекислоты на окись углерода и кислорода.

Химическими реакциями между различными элементами или соединениями называются также процессы, при которых образуются новые вещества (или происходит распад сложного тела на элементы). Сюда относятся, например, процессы сгорания.

Химические реакции всегда сопровождаются одновременным более или менее сильным изменением физических свойств и состояний (например, теплоемкости, давления, объема и температуры). Если требуется исследовать чисто химическую сторону реакции, то следует сравнить тело до и после реакции в возможно одинаковых физиче-

ских состояниях. Обычно избирают одинаковыми температуру и давление или, если это возможно, то оба параметра вместе. Химическое изменение состояния с одинаковой начальной и конечной температурой  $t$  носит название изотермического; с одинаковым давлением  $p$  — изобарического; если  $t$  и  $p$  остаются одинаковыми, то оно называется изотермо-изобарическим. Если мы, например, сжигаем  $\text{CO}$  с  $\text{O}_2$  и предполагаем, что оба газа перед сгоранием имели температуру  $10^\circ$  и давление  $1 \text{ ата}$  и конечный продукт имеет ту же температуру и давление, это будет изотермо-изобарический химический процесс. Если, напротив, рассматривать  $\text{CO}_2$  при более высокой температуре, например, в процессе сгорания, но при  $1 \text{ ата}$  давления, то изменение будет изобарическим, но не изотермическим. Если мы сжигаем углерод в закрытом сосуде, причем с температурой возрастает также и давление внутри сосуда, и сравниваем нагретую углекислоту, обладающую повышенным давлением, с холодными исходными веществами, находящимися под давлением в  $1 \text{ ата}$ , то изменение состояния не будет ни изотермическим, ни изобарическим и вообще можно сказать, что этот процесс уже не будет чисто химическим, а будет процессом физико-химическим.

Протекание химических реакций в зависимости от внешних физических условий может быть очень разнообразным, но все же может приводить к одинаковым конечным результатам. Некоторые реакции могут протекать при постоянной температуре (если они протекают достаточно медленно и допускают тепловой обмен с окружающей атмосферой). Легче всего сохранить постоянство давления.

Химические изменения состояния при постоянной температуре и постоянных давлениях, а также и объеме играют весьма важную роль, в то время как адиабатические химические реакции или реакции при постоянном удельном объеме (одинаковой плотности) совершенно отпадают.

Из всех направлений, по которым тело может перейти из одного определенного начального состояния в определенное конечное, следует различать две большие группы: обратимые реакции, которые также могут идти в обратном порядке, и необратимые, при которых обратная реакция невозможна. Обычное протекание процессов, например, процессов сгорания, необратимо. Одна из важнейших и труднейших задач химической термодинамики состоит в том, чтобы отыскать такие пути, при помощи которых обратным образом можно перейти из начального состояния в конечное. Только для таких случаев второе начало термодинамики в применении к химическим реакциям дает возможность подсчитать числовые результаты.

Вопрос об обратимости химических процессов в термодинамическом смысле не следует смешивать с обратимостью химических реакций.

Термодинамически обратимыми мы называем такие изменения состояния, при которых, совершая процесс по прямому пути с затратой энергии, мы можем возвратить эту энергию полностью при проведении процесса теми же стадиями в обратном направлении; так, например, если при соединении элементов выделилась энергия в виде тепла, то при распаде она должна поглотиться в том же количестве,

если процесс в первом и втором случаях протекает термодинамически обратимо.

При обычных процессах сгорания такой обратимости не существует. Мы не в состоянии при помощи теплоты, освобождающейся при сгорании водорода и кислорода, произвести разложение образовавшихся количеств воды на  $H_2$  и  $O_2$  даже и при избежании всех тепловых потерь. Для этого требуется еще посторонняя энергия. Если невозможно пройти в обратном порядке по всем даже случайным промежуточным состояниям при постепенном сгорании, то процесс уже благодаря одному этому необратим. Но, конечно, может быть мыслимо особое протекание процесса сгорания, при котором освободившаяся энергия проявляется в такой форме, что при ее помощи становится возможным вновь разложить все количество образовавшейся воды. При подобном обратимом процессе сгорания получается одновременно максимальная работа, как это будет показано ниже (гл. 27 и 28); поэтому обратимый процесс представляет собой особый технический интерес.

Для сравнения вспомним следующий физический процесс. Сжатый воздух мы можем расширять изотермически так, чтобы он тек навстречу воздуху под атмосферным давлением (например, в стеклянный колокол). При этом он не теряет никакой тепловой энергии. Однако мы не в состоянии при помощи работы сжатия, совершенной воздухом, снова его сжать изотермически до первоначального давления. Для этого требуется посторонняя энергия. Процесс необратим.

Если же мы производим расширение в двигателе, работающем сжатым воздухом, то мы можем при избежании всех побочных потерь вновь сжать весь воздух при помощи полученной двигателем работы. Тогда процесс обратим (см. примечание в гл. 25, а также описание подобного же случая в т. I, гл. 106).

## 20. Применение первого начала термодинамики к химическим процессам. Химическая энергия. Теплота химической реакции

Разница в количестве энергии тела в двух физических различных состояниях определяется разницей содержания внутреннего ощутимого или скрытого тепла. У идеальных газов основным параметром для этого является только температура, у сухого и влажного пара также объем. Во всяком случае физическая энергия вполне определяется параметрами, определяющими состояние:  $T$ ,  $p$  и  $v$  (и удельной теплоемкостью); при помощи этих параметров возможно подсчитать энергию при любом физическом изменении состояния.

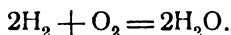
Иначе обстоит дело, если в теле или системе тел имеют место также химические изменения.

Поскольку мы будем изменять, например, состояние смеси водорода и кислорода в таких пределах температуры, при которой составные части смеси химически не реагируют, то изменения энергии пропорциональны изменениям температуры:

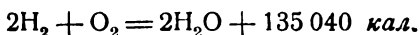
$$U_2 - U_1 = c_v (T_2 - T_1).$$

Если же теперь эту смесь поджечь, так что она обратится в водяной пар, то будет заметно весьма значительное увеличение теплосодержания. Из этого мы делаем заключение, что смесь еще до химического соединения кроме своей теплоты  $c_p t$  (выше  $0^\circ\text{C}$ ) содержала еще и значительные количества скрытой химической энергии.

Чтобы определить ее величину, сжигаем эту смесь в сосуде с твердыми и не расширяющимися стенками (калориметрическая бомба). При этом газ не совершает никакой внешней работы. Количество тепла  $Q_v$ , которое может быть отнято от продуктов сгорания при помощи внешнего охлаждения до начальной температуры, должно поэтому согласно закону сохранения энергии быть идентичным с убыванием всей энергии тела при данном химическом изменении состояния. Если предположить, что физическая энергия гремучей смеси ( $c_p t$ ) и воды, полученной от сгорания при одинаковой температуре, должны быть равны (что не совсем так), то  $Q_v$  есть химическая энергия гремучей смеси. Для 1 моля = 2 кг водорода эта энергия согласно опытам равна 67 520 кал. Реакция протекает по уравнению

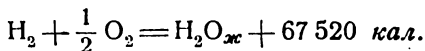


Так как участвуют 2 моля водорода, то химическая энергия будет  $2 \cdot 67\,520 = 135\,040$  кал. Если требуется ввести это в уравнение реакции, то следует написать



Это „термохимическое уравнение“ может быть выражено так: из 2 молей = 4 кг водорода и 1 моля = 32 кг кислорода образуются при сгорании 2 моля = 36 кг жидкой воды, причем освобождается энергия в виде тепла, равная 135 040 кал. Предполагается, что охлаждение происходит до комнатной температуры. При этом продукт сгорания есть жидкость, что можно обозначить индексом ж при  $\text{H}_2\text{O}$ .

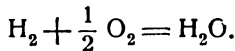
Если положить в основу, как обычно, 1 моль горючего ( $\text{H}_2$ ), то тогда получим



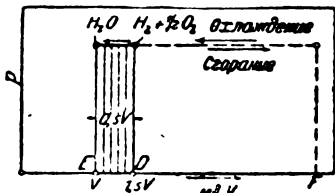
Освободившаяся из 1 моля горючего энергия в виде тепла называется „теплотой химической реакции“. Теплота химической реакции может быть также отнесена к 1 кг как единице веса горючего. Ее численное значение тогда в  $m$  раз меньше, где  $m$  — молекулярный вес. Теплота химической реакции, отнесенная к 1 кг горючего, носит в технике название „теплотворной способности“. Для горючих, представляющих собой тела сложного меняющегося химического состава, как, например, каменный уголь, бурый уголь и дерево, даются только теплотворные способности (для 1 кг). Напротив, при реакциях между телами, химически определенно различными, теплоту реакции лучше относить к 1 молю. Теплота химической реакции, однако, связана с каждой химической реакцией, происходит ли таковая между двумя

или несколькими телами (как-то: превращение одного элемента или смеси из нескольких элементов и соединений). Иными словами, все химические реакции связаны с изменением энергии. Однако это изменение энергии не обуславливается исключительно изменением химического состава, а зависит также от физических условий, при которых происходят химические изменения.

Первое начало термодинамики, закон сохранения энергии, должен быть во всяком случае соблюден и здесь. Приведем пример: сгорание  $H_2$  под постоянным давлением. Процесс — изотермо-изобарический, в то время как конечная температура  $t$  равна начальной. В начальном состоянии имеем



1 моль =  $v$  м<sup>3</sup> водорода и  $\frac{1}{2}$  моля =  $\frac{1}{2}v$  м<sup>3</sup> кислорода, следовательно, всего  $1,5v$  м<sup>3</sup> гремучего газа при  $t^0$  и  $p$  ата. В конечном состоянии получится водяной пар, если  $t > t_s$  (где  $t_s$  — температура кипения при давлении  $p$ ), и напротив, вода, если  $t < t_s$ .



Фиг. 71.

В первом случае объем продукта сгорания в конечном состоянии равен  $v$  м<sup>3</sup> (1 моль).

Конечный объем, следовательно, на  $1 + \frac{1}{2} - 1 = \frac{1}{2}v$  м<sup>3</sup> меньше начального.

Для того чтобы привести продукт сгорания к начальной температуре  $t$ , мы должны отнять у него известное количество тепла  $Q$ , при этом объем также уменьшается до своего конечного значения  $\frac{1}{2}v$ .

Во время этого уменьшения объема давление  $p$  производит работу  $L = p \cdot 0,5v$  кгм.

Отрезок  $DF$  (фиг. 71) будет пройден два раза: при нагревании — в одну сторону и охлаждении — в другую, и следовательно, работа, произведенная газом против внешнего давления при входе в одну сторону, будет при обратном ходе возвращена им газу в том же количестве; отрезок  $DE$  проходится только один раз — при охлаждении.

Обозначим через  $U_1$  и  $U_2$  всю энергию (физическую и химическую) в начальном и конечном состояниях, следовательно,  $U_1$  — для гремучего газа,  $U_2$  — для водяного пара той же температуры.

Количество тепла, отдаваемое телом при химической реакции, прием, как и при физическом процессе, отрицательным; полученное телом тепло — положительным, работа, отдаваемая телом в окружающую среду, пусть будет положительна ( $+L$ ).

Согласно закону сохранения энергии между этими четырьмя параметрами  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $Q$  и  $AL$  должна существовать следующая зависимость:

$$U_2 = U_1 - (-Q) - AL. \quad (1)^1$$

<sup>1</sup> Или  $U_2 = U_1 + Q - AL$ . При реакции гремучего газа тепло  $Q$  должно быть отведено, если в конце температура должна быть равна начальной.  $Q$ , следовательно, отрицательная величина и  $U_2 < U_1$  (если пренебречь величиной  $AL$ ).

Словами это может быть выражено так: внутренняя энергия  $U_2$  в конечном состоянии (следовательно, энергия водяного пара) меньше энергии  $U_1$  в начальном состоянии (т. е. энергии гремучего газа): во-первых на количество тепла, отданное во время изменения состояния, во вторых, на величину внешней работы в тепловых единицах, отданной телом. Если примем уменьшение внутренней энергии

$$U_1 - U_2 = U,$$

то

$$U = AL - Q. \quad (2)$$

Для изменения состояния при постоянном внешнем давлении работа

$$L = p \cdot \Delta v,$$

поэтому

$$U_p = U_{1p} - U_{2p} = -Q_p + A_p \cdot \Delta v; \quad (3)$$

для изменений состояний с неизменным общим объемом, напротив, имеем

$$L = 0,$$

следовательно,

$$U_v = U_{1v} - U_{2v} = -Q_v. \quad (4)$$

Проведем реакцию сгорания гремучего газа до конца один раз при постоянном давлении (сгорание в открытом калориметре), другой раз — при постоянном объеме (калориметрическая бомба) и предположим при этом, что начальные и конечные температуры одинаковы; сначала имеем для идентичных начальных состояний

$$U_{1p} = U_{1v}.$$

В конечном состоянии в первом случае получим водяной пар меньшего объема, но того же давления, во втором — водяной пар того же объема, но более низкого давления, чем соответственно объем или давление гремучего газа. Содержание в водяном паре химической энергии в обоих конечных состояниях одинаково (нуль или какая-либо величина). Если рассматривать водяной пар как газообразное тело, то, вследствие того что энергия газа от давления и объема не зависит, и физическая энергия в конце обоих процессов будет одинакова. Следовательно, мы должны иметь

$$U_{2p} = U_{2v}$$

при

$$U_{1p} = U_{1v},$$

поэтому

$$U_{1p} - U_{2p} = U_{1v} - U_{2v}. \quad (5)$$

Изменение общей энергии, таким образом, в обоих случаях одинаково. Легко видеть, что это имеет место при всяком протекании реакции, если только конечные температуры равны и реагирующие вещества в конце и в начале газообразны. Изменение энергии при химической реакции, таким образом, не зависит от протекания про-

песса, если только конечная температура одинакова с начальной; конечные продукты могут быть газообразны, тверды или жидки, так как для жидких и твердых тел внутренняя энергия есть только функция температуры.

В применении к нашему примеру сгорания при постоянном давлении или при постоянном объеме согласно уравнениям (3) и (4) по уравнению (5) получим

$$-Q_p + Ap \cdot \Delta V = -Q_v. \quad (6)$$

Количества тепла  $Q_p$  и  $Q_v$ , образовавшиеся в обоих случаях при реакциях, различны, а именно, на величину произведенной в первом случае внешней работы. Эти количества тепла идентичны с количествами тепла химической реакции, которые в дальнейшем будут обозначаться через  $W_p$  и  $W_v$ . Полагаем

$$\left. \begin{aligned} -Q_p &= W_p; \\ -Q_v &= W_v. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Теплота химической реакции согласно уравнению (6) при данной конечной температуре зависит от внешней работы при  $p = \text{const}$ , произведенной при протекании реакции. При сравнении с теплотой реакции при постоянном объеме, например, полученной в калориметрической бомбе, теплота реакции при любом протекании согласно уравнениям (2), (5), (7) выразится

$$W = W_v - AL. \quad (8)$$

Следовательно, в зависимости от  $L$  внешняя работа положительна или отрицательна, будет ли теплота химической реакции меньше или больше, чем таковая в бомбе.

При постоянном давлении

$$L = p \cdot \Delta V.$$

В приведенном выше примере с гремучим газом было

$$\Delta V = -0,5 \cdot V \text{ м}^3.$$

Объем  $V$  одного моля (согласно т. I) определяется из

$$p \cdot V = 848 T = R' T;$$

$$V = \frac{R' T}{p}.$$

Следовательно, в примере

$$AL = -\frac{1}{427} \cdot p \cdot 0,5 \cdot 848 \cdot \frac{T}{p} = -\frac{0,5 \cdot 848}{427} T = -0,5 \cdot 1,985 T.$$

Для  $T = 273 + 15 = 288$  абс., следовательно,

$$AL = -286 \text{ кал.}$$

т. е.

$$W_p = W_v + 286 \text{ кал.}$$

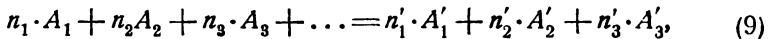


Теплота химической реакции гремучего газа при постоянном давлении на 286 кал больше, чем при постоянном объеме. Это значение действительно для 1 моля водорода, следовательно,  $V \text{ м}^3$ . Так как  $V = 848 \cdot \frac{288}{10333} = 23,6 \text{ м}^3$ , то разность теплопроизводительностей 1 м<sup>3</sup> H<sub>2</sub> равна  $\frac{286}{23,6} = 12,1 \text{ кал}$ .

Если температура так низка, что весь водяной пар обращается в воду, то уменьшение объема выражается не 0,5 моля, а 1,5 моля, в этом случае  $W_p - W_v = 286 \cdot 3 = 858 \text{ кал}$  и разность теплопроизводительностей 1 м<sup>3</sup> равна  $12,1 \cdot 3 = 36,3 \text{ кал}$ .

### Разность между $W_p$ и $W_v$ при любых (изотермических) реакциях

Разность  $W_p - W_v$  согласно изложенному выше зависит от того, каково общее изменение объема. Если реакция протекает по схеме



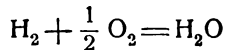
то уменьшение объема, если стоящие в правой части уравнения (9) вещества относятся к конечному состоянию, будет

$$n_1 + n_2 + n_3 + \dots - n'_1 - n'_2 - n'_3 - \dots = \nu \text{ молей} \quad (10)$$

и полное приращение объема

$$\Delta V = -\nu \cdot V \text{ м}^3 (V = 22,4 \text{ м}^3 \text{ при } 0^\circ \text{ и } 760 \text{ мм}).$$

В приведенном выше примере



$$n_1 = 1, \quad n_2 = \frac{1}{2}, \quad n'_1 = 1,$$

поэтому

$$\nu = 1 + \frac{1}{2} - 1 = +\frac{1}{2}, \quad \Delta V = -\frac{1}{2} V,$$

если H<sub>2</sub>O газообразно. Если же H<sub>2</sub>O в жидком виде, то  $n'_1 = 0$  и

$$\nu = 1 + \frac{1}{2} = +\frac{3}{2}, \quad \Delta V = -\frac{3}{2} V.$$

Итак, при помощи уравнения (8)

$$\text{Так как} \quad W_p = W_v + A \cdot p \cdot \nu \cdot V.$$

$$\text{то имеем} \quad p \cdot V = R'T,$$

$$W_p = W_v + \nu AR'T.$$

Полагая

$$AR' = R_{\kappa} = \frac{848}{427} = 1,985,$$

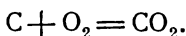
то

$$W_p = W_v + \nu R_{\kappa} T. \quad (11)$$

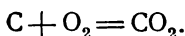
Если реакция сопровождается уменьшением объема ( $\nu$  — положительно), то  $W_p > W_v$ , если она протекает при увеличении объема ( $\nu$  — отрицательно), то  $W_p < W_v$ .

## 21. Закон постоянства сумм теплот. Теплота образования

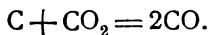
Соединение двух веществ в третье может часто происходить непосредственно. Так, древесный уголь сгорает в углекислоту без промежуточных реакций согласно уравнению



Напротив, если требуется превратить древесный уголь в окись углерода, то теплоту реакции нельзя определить непосредственно, а только косвенным путем. Здесь необходимы две, следующие одна за другой, реакции: сперва уголь должен превратиться в углекислоту



Затем углекислота, проходя через раскаленный уголь, должна превратиться в окись углерода



Однако можно себе представить этот случай и таким, что CO образуется непосредственно из C и  $\frac{1}{2} O_2$ , т. е.  $C + \frac{1}{2} O_2 = CO$ .

Теперь спрашивается, как велика теплота этой химической реакции, которую нельзя измерить в калориметре.

Вообще существует большое количество соединений, которые либо вовсе не могут быть получены из своих элементов (как большинство органических соединений), либо могут быть составлены из своих элементов только окружным путем. Теплота химической реакции у этих химических реакций не может быть измерена непосредственно.

По закону сохранения энергии внутренняя энергия тела или системы есть функция состояния, следовательно, не должна зависеть от пути (т. I). Еще до открытия закона сохранения энергии Р. Майером (R. Mayer) (1842 г.) химик Гесс (Hess) нашел, что теплота химической реакции не зависит ни от рода, ни от числа промежуточных реакций, а только от начального и конечного состояния системы. Если  $W_1, W_2, W_3$  суть количества теплоты промежуточных химических реакций по одному пути, а  $W'_1, W'_2, W'_3$  — такие же количества теплот по другому пути, то

$$W_1 + W_2 + W_3 = W'_1 + W'_2 + W'_3 = W.$$

Это есть закон постоянства сумм теплот, который является частным случаем закона сохранения энергии. Одно или несколько значений количеств  $W_1$ ,  $W_2$  и так далее могут быть отрицательны, т. е. данные промежуточные реакции не выделяют тепла, а поглощают его. Таким образом в приведенных выше „суммах теплот“ нужно подразумевать алгебраические суммы.

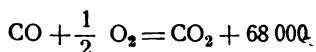
Из этого закона следует, что при сгорании какого-либо горючего, как, например, каменного угля, количество получающегося тепла не зависит от того, какие промежуточные продукты сгорания образуются в топке и какие происходят при этом простые или сложные реакции. Если продукты сгорания не содержат ничего, кроме  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , то это значит, что из угля образуется всегда одно и то же количество тепла. Этот факт является сам по себе понятным, так как он основан на опыте; но он служит доказательством справедливости закона Гесса и соответственно закона сохранения энергии также и для сложнейших химических реакций.

**Теплота образования.** Закон Гесса может быть выражен и в другой форме, в которой он особенно удобен для практического подсчета теплоты химических реакций. Предположим, что любая реакция между соединениями на основании закона сохранения энергии протекает следующим образом: сначала соединение распадается на элементы, что в большинстве случаев сопровождается расходом тепла (отрицательной теплотой химической реакции)  $W_0$ . Затем элементы соединяются в конечное вещество, причем может появиться положительная теплота реакции. Тогда искомая теплота химической реакции

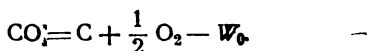
$$W = W' - W_0.$$

Теплота реакции при химическом соединении элементов в новое соединение носит название теплоты образования этого соединения. Если такого рода соединение вновь разлагается на элементы, то для этого необходим расход тепла, равный теплоте образования. Приведенные выше значения  $W_0$  и  $W'$  суть поэтому не что иное, как количества теплоты образования начальных веществ и конечных продуктов реакции. Вследствие этого существует закон: теплота химической реакции равна разности теплот образования продуктов реакции и начальных веществ.

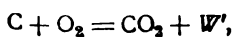
**Пример 1.** В применении к сгоранию окиси углерода при постоянном объеме закон дает следующее:



Если  $\text{CO}$  сперва разлагается на элементы  $\text{C}$  и  $\text{O}_2$ , неизвестная теплота образования  $W_0$  окиси углерода должна израсходоваться согласно



Теперь  $\text{C}$  и  $\frac{1}{2} \text{O}_2$ , соединяясь с  $\frac{1}{2} \text{O}_2$ , сгорают в углекислоту по уравнению



где

$$W' = 97\,640 \text{ кал/м.}$$

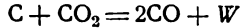
Для теплоты сгорания CO, следовательно, имеем

$$68\,000 = 97\,640 - W_0,$$

следовательно, теплота образования CO

$$W_0 = 29\,640 \text{ кал.}$$

**Пример 2.** Для упомянутого выше образования окиси углерода из углекислоты и угля



теплота химической реакции является разностью удвоенной теплоты образования CO и теплоты образования CO<sub>2</sub>, следовательно,

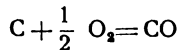
$$W = 2 \cdot 29\,640 - 97\,640 = -38\,360 \text{ кал.}$$

Теплота химической реакции, таким образом, отрицательна. Превращение углекислоты в окись углерода сопровождается расходом тепла в 38 360 кал на 1 моль = 22,4 м<sup>3</sup> = 44 кг углекислоты.

**Пример 3.** Термохимический к. п. д. генераторного процесса при получении воздушного газа

Рассмотренная в начале этой главы и во втором примере реакция есть процесс сгорания чистого углерода с сухим воздухом в газогенераторе. Предполагается, что продукт от этого процесса — окись углерода — перемещивается с азотом воздуха и что тогда этот „воздушный газ“ обладает долей теплопроизводительности угля, содержащейся в окиси углерода. Освобождающаяся при первом окислении угля в CO теплота химической реакции 29 640 кал содержится в конечном продукте и не может быть, например, использована в газовом двигателе. Таким образом от теплопроизводительности углерода для газового двигателя потеряно 29 640 кал на 1 моль = 12 кг углерода, так что химически связанная энергия в этом газе содержит лишь только 97 640 — 29 640 = 68 000 кал для 12 кг углерода. Отношение этого значения к теплопроизводительности угля может быть названо термохимическим к. п. д. процесса, он равен  $\frac{68\,000}{97\,640} = 0,70$ .

Если воздушный газ, как всегда, содержит еще углекислоту, то этот коэффициент еще меньше. Как известно, применение воздушного газа для работы в двигателях является весьма неэкономичным с точки зрения использования теплоты сгорания угля. Объемный состав воздушного газа определяется следующим образом. Согласно уравнению



для образования 1 м<sup>3</sup> CO требуется  $\frac{1}{2}$  м<sup>3</sup> кислорода. С воздухом, из которого мы берем этот кислород, попадает в генератор  $0,5 \cdot \frac{79}{21}$  м<sup>3</sup> азота. Воздушный газ на 1 м<sup>3</sup> CO имеет, следовательно, объем

$$1 + 0,5 \cdot \frac{79}{21} = 2,88 \text{ м}^3$$

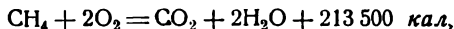
и по объему содержания CO и N<sub>2</sub>

$$r(CO) = \frac{1}{2,88} = 0,348, \quad r(N_2) = 0,652.$$

Теплопроизводительность 1 м<sup>3</sup> СО следует из теплоты химической реакции в 68 000 кал для 1 моля =  $22,4 \text{ м}^3$ , т. е.  $\frac{68\,000}{22,4} = 3\,040 \text{ кал}$ ; теплопроизводительность 1 м<sup>3</sup> воздушного газа поэтому будет  $3\,040 \cdot 0,348 = 1\,058 \text{ кал}$ .

**Пример 4.** Теплота образования метана.

Нам известна теплота сгорания метана в калориметрической бомбе, но неизвестно количество теплоты, которое требуется для образования метана из углерода и водорода. Однако оно может быть определено следующим образом. Метан сгорает по уравнению



и образуется углекислота и жидкая вода.

Представим себе, что метан сначала разлагается на составные элементы, т. е. на С и 2Н<sub>2</sub>, и потом уже эти элементы сгорают с кислородом; в этом случае должна получиться та же теплота химической реакции, что и при сгорании метана, т. е.

$$W = 213\,500 \text{ кал}.$$

В этом процессе теплота реакции состоит из отрицательной теплоты образования метана —  $W_B$  и количества теплоты сгорания 1 моля С, равно — 97 640 кал, и 2 молей Н<sub>2</sub>, равных + 2·68 200 кал. Следовательно, имеем

$$213\,500 = -W_B + 97\,640 + 136\,400;$$

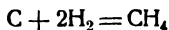
$$W_B = 234\,040 - 213\,500.$$

Первая цифра есть теплота сгорания элементов, содержащихся в соединении, вторая — теплота сгорания самого соединения. Таким образом теплота образования  $W_B$  метана CH<sub>4</sub> есть разность этих двух величин, т. е.

$$W_B = +20\,540 \text{ кал для 1 моля (= 16,032 кг)}.$$

Согласно этому при образовании метана освобождаются 20 540 кал/мол.

Реакция



протекает при весьма малом выделении тепла

### Теплопроизводительность естественных горючих

(данные, полученные путем анализа)

Приведенный пример показывает, что теплопроизводительность химического соединения не равна сумме теплопроизводительностей составляющих его элементов, так как тогда теплота образования соединения была бы равной нулю или величиной очень малой по отношению к теплоте сгорания. Естественные горючие, как каменный уголь, дерево, нефть, состоят из разнообразнейших и сложнейших соединений. Их теплота образования неизвестна. Поэтому нельзя определить их теплопроизводительность по теплопроизводительности углерода и водорода, которые, главным образом, входят в их состав. Однако эмпирическим путем было установлено, что, например, для каменного угля могут быть найдены удовлетворительные значения теплопроизводительности, если пренебречь теплотой образования и тем количеством водорода, который химически соединяется с кислородом (сухого) горючего и образует воду (O)8H<sup>1</sup>. Исходя из этого была составлена так называемая формула Союза немецких инженеров для теплопроизводительности топлив (т. I, гл. 15).

<sup>1</sup> Данные по этому и подобным вопросам, основанные на современных теориях, можно найти в „Stahl und Eisen“ 1913, стр. 1226, Aufhäuser, Die spezifische Eigenschaften und Unterschiede der festen und flüssigen Brennstoffe und ihre technische Bedeutung, а также в „Der Olmotor“, 1913, Die chemischen Grundlagen für die Beurteilung der Dieselmotoren Treibmittel.

## Отрицательная теплота образования

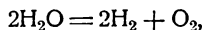
В то время как в большинстве случаев разложение соединения на его элементы сопровождается затратой тепла, равной теплоте образования, существует также ряд соединений, при разложении которых освобождается тепло. Для образования такого вещества из его элементов, наоборот, требуется затрата тепла, т. е. теплота образования отрицательна. Сюда принадлежат взрывчатые вещества (нитроглицерин, пикриновая кислота, динамит). Среди газов также имеются подобные вещества, как, например, ацетилен  $C_2H_2$  и этилен  $C_2H_4$ . Напротив, родственный ацетилену бензол  $C_6H_6$  имеет положительную теплоту образования. Вещества с отрицательной теплотой образования обладают очень большой теплотой сгорания, например, ацетилен, так как к теплопроизводительности элементов еще присоединяется теплота разложения. Имеющий техническое применение случай отрицательной теплоты образования представляет собой сгорание газообразного азота с кислородом (образование окиси азота):



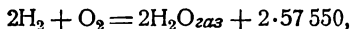
при котором в противоположность другим процессам сгорания с кислородом не развивается тепло, но наоборот, требуется затрата в 43 200 кал на 28 кг азота. Такого рода реакции носят название эндотермических в отличие от реакций с выделением тепла, называемых экзотермическими.

## Теплота диссоциации

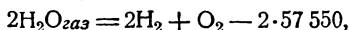
Распад соединения, состоящего из нескольких элементов, на его составляющие называется диссоциацией. Для тел, образовавшихся с выделением тепла, диссоциация сопровождается поглощением тепла. Примером диссоциации твердых тел является диссоциация углекислого кальция при нагревании, причем выделяется газообразная углекислота; как на примеры диссоциации газообразных тел можно указать на диссоциацию углекислоты и водяного пара. Последняя протекает по схеме



т. е. водяной пар распадается на водород и кислород. Теплота этой химической реакции по абсолютной величине равна теплоте реакции сгорания водорода:



но только с обратным знаком. Таким образом термехимическое уравнение диссоциации водяного пара будет



т. е. при диссоциации 2 молей = 2·18,016 кг водяного пара требуются 2·57 550 кал. Итак, для диссоциации 1 кг водяного пара требуется

$$\frac{2 \cdot 57550}{36,032} \approx 3\,200 \text{ кал.}$$

## 22. Зависимость теплоты химической реакции от агрегатного состояния реагирующих веществ

Одна и та же химическая реакция может происходить либо: 1) между газообразными веществами или 2) между твердыми или жидкими (т. е. конденсированными) веществами.

При прочих одинаковых условиях теплота химической реакции в обоих случаях имеет разную величину. Пусть в первом случае она обозначается  $W_{\text{газ}}$ , во втором  $W_{\text{ж}}$ .

Реакция между конденсированными веществами может осуществляться двумя путями: либо непосредственно, либо через переход в газообразное состояние. Во втором случае вещества должны быть сперва превращены в пар, и в паро-(или газо-)образном состоянии происходит реакция; когда последняя закончена, вещества конденсируются. Теплота реакции  $W_{\text{ж}}$  должна в обоих случаях согласно уравнению (21) быть одинакова.

По второму пути в последовательном порядке происходит следующее: все вещества  $A_1, A_2, A_3$  (согласно схеме гл. 20) должны быть обращены в пар при одинаковой температуре и соответствующем каждому веществу давлении пара. При этом веществам должны быть сообщены количества тепла  $n_1 \cdot \bar{r}_1, n_2 \cdot \bar{r}_2, n_3 \cdot \bar{r}_3 \dots$ , где  $\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3$  обозначают теплоты испарения 1 моля. Испаряемые вещества при увеличении объема будут производить работу (см. гл. 20)  $n_1 R_k T, n_2 R_k T, n_3 R_k T$ . Внутренняя энергия веществ, таким образом, благодаря испарению, возрастает на

$$n_1 \bar{r}_1 + n_2 \bar{r}_2 + n_3 \bar{r}_3 + \dots - n_1 R_k T - n_2 R_k T - n_3 R_k T$$

или, короче, на

$$\Sigma nr - \Sigma n R_k T.$$

Далее, объемы всех веществ соединяются друг с другом, и реакция протекает при постоянном объеме. При этом теплота реакции равна  $W_{\text{в газ}}$ . Эта теплота отнимается от продуктов реакции, пока они не охладятся до начальной температуры, но без конденсации. Тем самым содержание их энергии уменьшается на  $W_{\text{в газ}}$ , всего же на

$$\Sigma nr - \Sigma n R_k T - W_{\text{в газ}}.$$

В заключение газообразные продукты реакции конденсируются при постоянной температуре  $T$ . Каждый газ находится в процессе конденсации под своим парциальным давлением, равным давлению пара соответствующей температуры  $T$ . При этом от (новых) веществ должны быть отняты количества тепла  $n'_1 \bar{r}'_1, n'_2 \bar{r}'_2, n'_3 \bar{r}'_3 \dots$  и работа, совершенная при изменении их объема, выразится  $n'_1 R_k T, n'_2 R_k T \dots$  В общем, благодаря этому энергия реагирующих веществ уменьшится на  $\Sigma n' \bar{r}' - \Sigma n' R_k T$ . Теперь новые вещества находятся в одинаковом (конденсированном) состоянии, как и при непосредственной реакции. Суммарное изменение энергии будет:

$$\begin{aligned} \Sigma nr - \Sigma n R_k T - W_{\text{в газ}} - \Sigma n' \bar{r}' + \Sigma n' R_k T = \\ = \Sigma (nr - n' \bar{r}') - R_k T \Sigma (n - n') - W_{\text{в газ}}. \end{aligned}$$

По прямому пути энергия изменяется на  $-W_{\text{ж}}$  (так как при конденсированных телах разность между  $W_{\text{в}}$  и  $W_{\text{р}}$  исчезает). Поэтому

$$\Sigma (nr - n' \bar{r}') - R_k T \Sigma (n - n') - W_{\text{в газ}} = -W_{\text{ж}},$$

или

$$W_{\text{в газ}} = W_{\text{ж}} + \Sigma (nr - n' \bar{r}') - \nu R_k T. \quad (1)$$

Если требуется найти зависимость между  $W_p$  и  $W_{ж}$ , то согласно гл. 20 надлежит подставить

$$W_{p_{газ}} = W_{v_{газ}} + \nu R_k T$$

и получаем

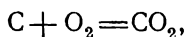
$$W_{p_{газ}} = W_{ж} + \sum (nr - n'r'). \quad (2)$$

Эти соотношения получают применение в гл. 39.

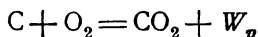
Из уравнения (2) видно, что теплота химической реакции газообразных веществ может быть больше и меньше, чем при реакции между конденсированными веществами, смотря по тому, положительно или отрицательно выражение  $\sum (nr - n'r')$ .

## 23. Зависимость теплоты химической реакции от температуры (закон Кирхгоффа)

Химическая реакция, например, сгорание твердого углерода С с газообразным кислородом  $O_2$ ,



может происходить изотермически при самых разнообразных температурах. Мы можем поместить калориметрическую бомбу в воду при  $5^\circ$  и при  $30^\circ$ , или в масляную ванну при  $200^\circ$  или, наконец, в очень холодную жидкость, затем начать воспламенение и наблюдать изменение температуры. Спрашивается, будет ли одинакова теплота химической реакции при различных температурах или нет, и зависит ли развивающаяся в термохимическом уравнении



теплота  $W_v$  от абсолютной величины (одинаковой) начальной и конечной температуры  $t$  или нет? Тот же вопрос возникает и для  $W_p$ , если изотермическая реакция происходит при постоянном давлении.

Те случаи, когда вследствие более высоких или более низких температур имеют место изменения агрегатных состояний веществ, подлежат исключению. В обыкновенном практическом применении теплопроизводительность рассматривается как постоянная величина. В действительности, однако, также и при небольших абсолютных величинах она зависит от температуры, и эта зависимость служит связью между чисто термофизическими процессами и химическими реакциями. Поэтому для рассматривания химических процессов с точки зрения термодинамики этот вопрос имеет весьма большое значение.

Если приведенные выше реакции производятся при различных температурах, один раз, например, при  $t_1 = 15^\circ$ , второй раз при  $t_2 = 100^\circ$ , то разница в теплоте реакции объясняется следующим образом. Можно предположить, что количество энергии, находящееся в веществах до реакции в связанном виде, при каждой температуре одинаково. Эта энергия освобождается при реакции и нагревает, например, воду в калориметре. Вода поглощает тепло нагретой угле-



кислоты; спрашивается, будет ли количество теплоты  $W_0$ , отнятое калориметром от газа при его охлаждении до начальной температуры, равно начальному содержанию химической энергии? Это будет иметь место в том случае, если физическая или тепловая энергия конечного продукта, т. е.  $\text{CO}_2$ , равны физической энергии начальных веществ, т. е. углерода и кислорода. Но эти количества энергии, начиная приблизительно с  $0^\circ\text{C}$ , можно подсчитать из температуры  $t$ , удельной теплоемкости  $c$  и количества вещества.

Обозначим через  $c_1, c_2$  теплоемкости (для 1 кг при постоянном объеме) начальных веществ, следовательно,  $c_1$  углерода,  $c_2$  кислорода, далее через  $c'_1$  теплоемкость конечного продукта  $\text{CO}_2$ ; если  $m_1, m_2, m'_1$  — соответствующие атомные или молекулярные веса, то реагирующие вещества должны быть взяты в соответствующих весовых количествах, например,  $m_1, m_2, m'_1$  кг. Тогда тепловая энергия начального вещества выше 0 будет

$$m_1 c_1 t_1 + m_2 c_2 t_1,$$

таковая же конечного продукта

$$m'_1 c'_1 t_1.$$

Если бы эти значения были одинаковы, то должно было бы существовать равенство

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 = m'_1 c'_1.$$

Отдельные произведения суть атомные или молекулярные теплоемкости веществ  $m_1 c_1$  углерода,  $m_2 c_2$  газообразного кислорода,  $m'_1 c'_1$  газообразной углекислоты.

Проверив это условие подстановкой опытных значений, для данного примера получим

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 = 2,23 + 4,88 = 7,11;$$

$$m'_1 c'_1 = 7,1.$$

Итак, в этом случае равенство в точности соблюдено. Молекулярная теплоемкость углекислоты есть сумма молекулярных теплоемкостей углерода и кислорода. Однако это скорее случайное явление, в общем виде это равенство не наблюдается. С тех пор как зависимость удельных теплоемкостей от температуры была точно исследована экспериментальным путем, было установлено, что молекулярная теплоемкость соединения приблизительно равна сумме молекулярных теплоемкостей его составляющих при известных температурах. Но при всех других температурах сумма молекулярных теплоемкостей составляющих отлична от молекулярной теплоемкости соединения.

Например, при  $500^\circ$

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 = 5 + 5,4 = 10,4;$$

$$m'_1 c'_1 = 9,5.$$

Отсюда ясно, что теплота химической реакции в бомбе не абсолютно идентична освободившейся химической энергии  $U_{хим}$ . Так как физическая энергия реагирующих количеств вещества при реакции возрастает на

$$[m_1'c_1' - (m_1c_1 + m_2c_2)]t_1,$$

то  $U_{хим}$  на эту величину больше, чем теплота реакции  $W_{vt_1}$ , следовательно,

$$U_{хим} = W_{vt_1} + [m_1'c_1' - (m_1c_1 + m_2c_2)]t_1.$$

Для температуры  $t_2$  в точности справедливо то же самое. Имеем

$$U_{хим} = W_{vt_2} + [m_1'c_1' - (m_1c_1 + m_2c_2)]t_2.$$

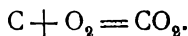
При сравнении получим

$$\begin{aligned} W_{vt_2} - W_{vt_1} &= [m_1'c_1' - (m_1c_1 + m_2c_2)](t_1 - t_2) = \\ &= [m_1c_1 + m_2c_2 - m_1'c_1'] \cdot (t_2 - t_1). \end{aligned}$$

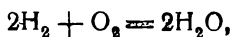
Так как теплоемкости  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_1'$  изменяются с температурой, то это соотношение будет точным только для бесконечно малого интервала температур  $t_2 - t_1 = dt$  и соответствующего малого изменения  $W_{vt_2} - W_{vt_1} = dW_v$ , следовательно,

$$dW_v = [m_1c_1 + m_2c_2 - m_1'c_1'] dt.$$

В таком виде формула применима к простой реакции, например,



Если бы вместо этого имелось в виду



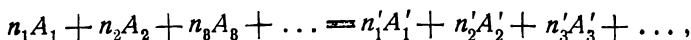
то пропорциональные количества реагирующих веществ были бы не

$$m_1, m_2, m_1',$$

а

$$2m_1, 2m_2, 2m_1'.$$

Если эта реакция следует общей схеме



то эти количества, если  $m_1, m_2, m_3$  — молекулярные веса  $A_1, A_2, A_3$  и  $m_1', m_2', m_3'$  таковые же  $A_1', A_2', A_3'$  равны  $n_1m_1, n_2m_2, n_3m_3$  или  $n_1'm_1', n_2'm_2', n_3'm_3' \dots$ ,

то формула в более общем виде будет

$$\frac{dW_v}{dT} = n_1(m_1c_1) + n_2(m_2c_2) + n_3(m_3c_3) + \dots - n'_1(m'_1c'_1) - n'_2(m'_2c'_2) - n'_3(m'_3c'_3) - \dots \quad (1)$$

или

$$\frac{dW_v}{dT} = \sum n(mc). \quad (2)$$

Алгебраическая сумма  $\sum n(mc)$  есть разность между теплосодержанием (для 1°) начальных веществ и их продуктами реакции. При позднейших исследованиях химического равновесия теплота химической реакции в большинстве случаев встречается при постоянном давлении  $W_p$ .

Согласно уравнению (11) гл. 20 последняя выражается

$$W_p = W_v + \nu R_k T,$$

следовательно,

$$\frac{dW_p}{dT} = \frac{dW_v}{dT} + \nu R_k. \quad (3)$$

При помощи уравнения (2) отсюда имеем

$$\frac{dW_p}{dT} = \sum n(mc) + \nu R_k.$$

Так как

$$\nu = n_1 + n_2 + n_3 \dots - n'_1 - n'_2 - n'_3 - \dots,$$

то, принимая во внимание значение  $\sum n(mc)$ , имеем

$$\frac{dW_p}{dT} = n_1(m_1c_1 + R_k) + n_2(m_2c_2 + R_k) + \dots - n'_1(m'_1c'_1 + R_k) \dots$$

$m_1c_1, m_2c_2, m_3c_3 \dots$  обозначают молекулярные теплоемкости при постоянном давлении. У газов молекулярная теплоемкость при постоянном давлении  $m c_p$  на  $R_k$  больше, чем при постоянном объеме.

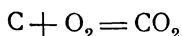
Поскольку участвующие в реакции вещества газообразны, значения в скобках равны  $m_1c_{p1}, m_2c_{p2}, \dots, m'_1c'_{p1}$ .

Если вещества, участвующие в реакции, состоят из твердых или жидких тел, то изменения объема при реакции не будет, и следовательно, работа, выраженная (в скобках) через  $R_k$ , пропадает. При твердых и жидких веществах  $c_p$  и  $c_v$  одинаковы. Поэтому для них имеем

$$\frac{dW_p}{dT} = \sum n(mc_p), \quad (4)$$

куда надлежит подставлять молекулярные теплоемкости в зависимости от того, каковы вещества — газообразны, жидки или тверды.

Фиг. 72 изображает протекание  $\frac{dW_p}{dT}$  для реакции



от температуры абсолютного нуля до 1800° абс.

Молекулярные теплоемкости  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  нанесены от  $273^\circ$  вверх ласно опытам (см. т. I).

Между  $273^\circ$  и  $0^\circ$  абс. линия  $\text{O}_2$  экстраполирована по аналогии

с протеканием линии для водорода и линия  $\text{CO}_2$  экстраполирована согласно данным гл. 7. Видно, что между  $0^\circ$  и  $273^\circ$  абс.

отношение  $\frac{dW_p}{dT}$  при повышении температуры отрицательно и, кроме того, теплота химической реакции очень мала, так, например, при  $T=0$  и  $T \approx 273$  она равна даже нулю. При более высоких температурах отношение  $\frac{dW_p}{dT}$  положительно и при  $750^\circ$  до  $800^\circ$  абс. достигает максимального значения, увеличиваясь примерно на  $1 \text{ кал}$  при повышении температуры на  $1^\circ$ , после чего оно снова падает.

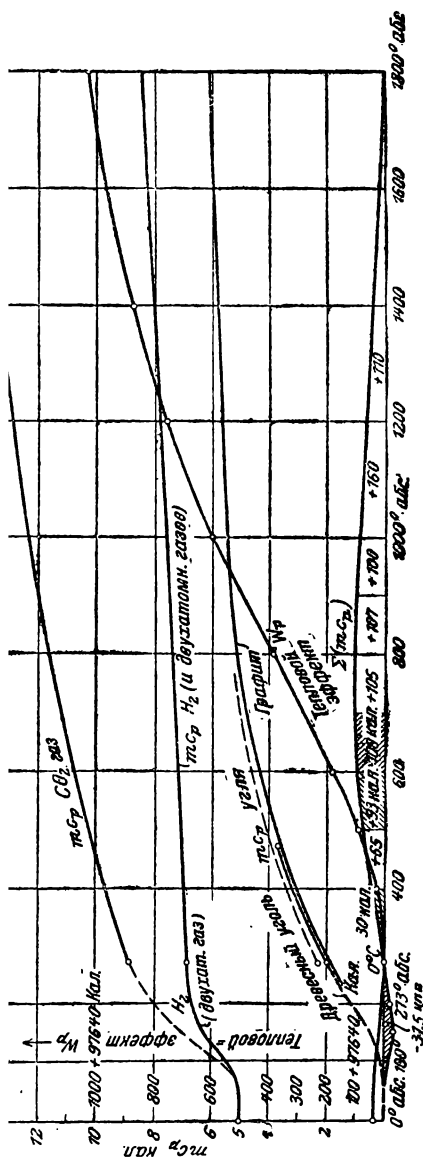
Общее изменение теплоты химической реакции между двумя конечными температурами определяется интегрированием уравнения

$$dW_p = \sum n (mc_p) \cdot dT,$$

что дает

$$W_{p_2} - W_{p_1} = \int_{T_1}^{T_2} \sum n (mc_p) \cdot dT.$$

Произведение  $n (mc_p) dT$  — элементарная площадка, лежащая под кривой  $\sum (mc_p)$  на фиг. 72. Поэтому заштрихованная площадь между ординатами  $T_1$  и  $T_2$  дает полное изменение  $W_p$  в этих пределах температур. Если для ка-



Фиг. 72.

либо температуры, например, для  $15^\circ \text{C}$  или  $288^\circ$  абс., теплота химической реакции известна из опытов, то можно также графическим путем выделить значения  $W_p$  по всей области температур, в которой известны молекулярные теплоемкости, а следовательно, также значение  $(W_p)_0$  при  $0^\circ$  абс.

Далее в гл. 40 при исследовании равновесий химических реакций пользуются исключительно этим способом. Поэтому можно считать, что результаты будут более точны, нежели подсчитанные чисто аналитически, так как отчетливо будут видны различные более или менее произвольные допущения, сделанные при определении теплоемкости.

Изменение  $W_p$  между 0 и 1200° абс. при сгорании углерода, как показывает фиг. <sup>p</sup> 72, чрезвычайно ничтожно. Дальнейшие примеры приводятся в гл. 41—46.

## ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ К ХИМИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ

### 24. Смешение газов и обратимое разделение газовых смесей. Полупроницаемые перегородки

Смешение газов и разделение их на компоненты является процессом чисто физическим. Но изучение газовых смесей и выделение отдельных газов из смесей представляет собой весьма существенное значение для техники, например, выделение кислорода из воздуха. Эти процессы имеют особое значение в применении термодинамики к химическим реакциям и, главным образом, к реакциям между газами. При этом в одном объеме находятся, по крайней мере, два, а часто три газа. Если между ними происходят химические реакции, то исчезают одни газы и получаются другие. После реакций изменяется также и состав смесей. Изучение этих процессов, в особенности с применением термодинамики к химическим реакциям, имеет весьма большое значение.

Если два объема  $V_1$  и  $V_2$  химически различных газов одинакового давления  $p$  и одинаковой температуры  $T$  соединены между собой, то постепенно происходит смешение обоих газов (диффузия). Температура и общее давление, как указывается в термодинамике, остаются неизменными (гл. 16). После достаточно долгого времени в общем объеме  $V_1 + V_2$  образуется газовая смесь, в которой оба газа распределены более или менее равномерно. Но внутри смеси каждый газ имеет свое собственное парциальное давление, которое составляет только часть общего давления  $p$ , а также и часть начального давления отдельного газа, когда последний занимал объем  $V_1$ . По закону Дальтона эти давления выражаются

$$p_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} p;$$

$$p_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} p,$$

следовательно,

$$p = p_1 + p_2.$$

Процесс смешения представляет собой изотермическое расширение каждого газа от своего начального объема ( $V_1$  или  $V_2$ ) до общего конечного объема  $V_1 + V_2$ . Этот обычный вид смешения, протекаю-

щий „сам по себе“, есть необратимое изменение состояния каждого из двух газов. Ни один из газов при расширении не производит внешней работы. С другой стороны, достигнуть первоначального состояния, т. е. раздельного существования обоих газов под их прежним давлением  $p$ , оказывается невозможным без затраты работы. Для этого смесь должна была бы быть сжата так сильно, чтобы сначала наименьшее парциальное давление ( $p_1$ ) было равно  $p$ . Тогда разделение, которое без применения особых средств не удастся, могло бы еще произойти само, но второй газ нужно было бы еще сжать до  $p$ .

Процесс диффузии можно себе представить обратимым только тогда, когда оба газа при их изотермическом расширении с  $V_1$  (или  $V_2$ ) до  $V_1 + V_2$  производят максимум внешней работы (см. т. I, кн. 1, гл. 29).

Эта работа выражается

$$p V_1 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

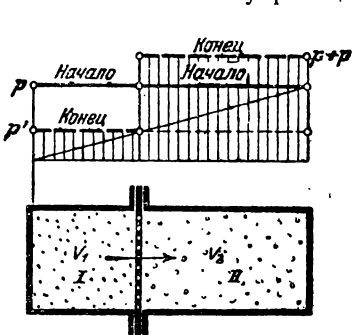
и

$$p V_2 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Во время расширения при этом газам должно быть сообщено известное количество тепла (например, из окружающей среды той же температуры), которое равно этой работе.

### Полупроницаемые перегородки

Для того чтобы осуществить эту работу, необходимо применить так называемые полупроницаемые перегородки. Они представляют собой



Фиг. 73.

собой стенки из вещества, пропускающего одни газы и не пропускающего другие. Такие вещества в природе существуют<sup>1</sup>. Раскаленный лист платины или палладия, например, легко проницаем для водорода<sup>2</sup>.

Через тонкую водяную пленку быстро проходит легко растворимый в воде газ (например, аммиак) и медленно трудно растворимый (например, водород)<sup>3</sup>. Иногда невозможно подобрать полупроницаемую перегородку для каждой газовой смеси (например, для воздуха).

В данном случае дело больше касается принципиальной возможности и вытекающих отсюда последствий.

Если в два закрытых цилиндра объемом  $V_1$  и  $V_2$  (фиг. 73) поместить два газа I и II и разделить их перегородкой, проницаемой только для газа I, то, если оба газа имели первоначально одинаковое

<sup>1</sup> Полупроницаемые перегородки имеются только для одного газа водорода, а для других газов по настоящее время еще не найдены. *Прим. ред.*

<sup>2</sup> М. Планк. Лекции по термодинамике, изд. 3-е, стр. 216.

<sup>3</sup> Нернст, Теоретическая химия, изд. 6, стр. 102.

давление  $p$  и одинаковую температуру  $t$ , наблюдается следующее: пусть в отделении  $V_2$  сначала не имеется вовсе газа  $I$ ; следовательно, этот газ имеет там нулевое парциальное давление, тогда под влиянием избыточного давления  $p$  газ диффундирует из объема  $V_1$  в  $V_2$ . Диффузия продолжается до тех пор, пока парциальное давление  $p'$  газа  $I$  в отделении  $V_2$  не будет равно давлению ( $p$ ), под которым газ еще находится в отделении  $V_1$ . Неизменная температура обуславливается тепловым обменом с окружающей средой<sup>1</sup>, имеющей ту же температуру.

Конечное давление газа  $I$ , следовательно,

$$p' = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot p.$$

В цилиндре объема  $V_1$  давление падает до этого значения. Наоборот, в цилиндре  $V_2$ , где  $p'$  — парциальное давление газа  $I$  и где, кроме того, налицо газ  $II$  под давлением  $p$ , давление  $p'$  возрастает до  $p + p'$  (фиг. 73). Перегородка, которая вначале не испытывала давления, после окончания диффузии нагружена с одной стороны избыточным давлением  $(p + p') - p = p$ , направленным в сторону  $V_1$ . При этом процессе не совершается никакой внешней работы, и он также необратим, так как для восстановления давления  $p$  у газа  $I$  объем  $V_1 + V_2$  должен быть уменьшен до  $V_1$ , для чего требуется затрата работы<sup>2</sup>. Кроме того, смешанные газы в отделении  $II$  нужно было разделить. На этом основании может быть применена схема, благодаря которой диффузия может происходить так, что она становится обратимой.

**Обратимое смешение.** В цилиндре (фиг. 74), закрытом с обеих сторон, находятся два поршня  $A$  (слева) и  $B$  (справа) со штоками. Пусть пространства  $V_1$  и  $V_2$  между поршнями и крышками цилиндров наполнены двумя химически различными газами  $I$  и  $II$  под давлением  $p$  и при температуре  $T$ . Поршень  $A$  проницаем только для газа  $I$ , поршень  $B$  — только для газа  $II$ . Таким образом из  $V_1$  газ  $I$  не может попасть в  $V_2$  и из  $V_2$  газ  $II$  — в  $V_1$ . Наоборот, оба газа могут попасть в пространство между поршнями, если последние удалить друг от друга, а именно, газ  $I$  через полупроницаемый поршень  $A$ , газ  $II$  — через полупроницаемый поршень  $B$ . В этом пространстве происходит смешение.

Если вначале между  $A$  и  $B$  имеется небольшой зазор, то со стороны газа  $I$  там возникает давление  $p$ , со стороны газа  $II$  то же, и как сумма парциальных давлений давление смеси будет  $2p$ . Оба поршня будут на этом месте отталкиваться благодаря избыточному давлению  $2p - p = p$  влево и вправо. Если дать возможность поршню  $A$  медленно продвигаться благодаря этому избыточному давлению влево, чтобы газы  $I$  и  $II$  имели время продиффундировать через свои полупроницаемые перегородки, то в любой момент будет наблюдаться „равновесие диффузии“. При этом будет происходить следующее: давление газа  $I$  остается неизменным и равным  $p$ , в то время как давление  $p''$  газа  $II$  соответ-

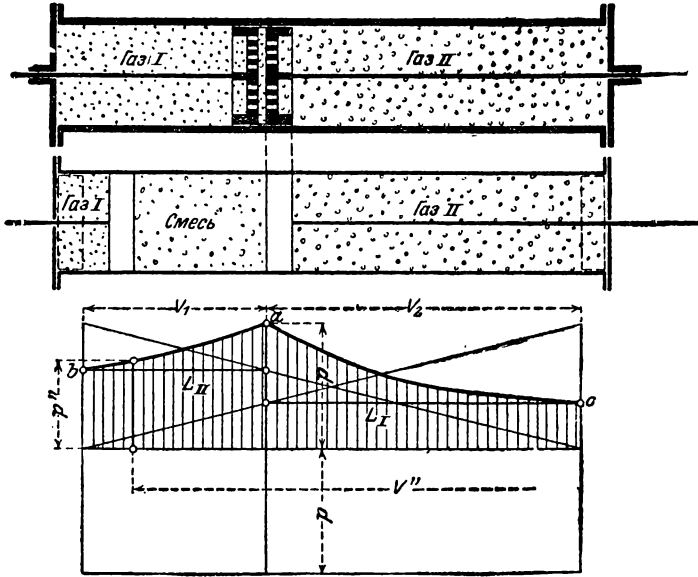
<sup>1</sup> Если таковое отсутствует, то сначала падает температура в  $V_1$  вследствие адиабатического расширения газа  $I$ .

<sup>2</sup> Так как диффузия в данном случае происходила не „в равновесии“.

ственно приращению его объема ( $V'' = V_2 + \text{объем смеси}$ ) убывает по уравнению

$$p'' V'' = p V_2,$$

где  $p''$  есть избыточное давление, которое, действуя на поршень  $A$ , заставляет его перейти в положение  $A'$ . Падение давления  $p''$  может быть изображено равнобокой гиперболой (фиг. 74, внизу слева).



Фиг. 74.

• Внешняя работа, произведенная давлением  $p''$ , равна заштрихованной площади, лежащей под линией  $ab$ ,

$$L_{II} = p V_2 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Пусть далее поршень  $B$  также будет двигаться вправо. В направлении его движения на него действует избыточное падающее давление  $p'$  газа  $I$ , но это давление вместе с давлением  $p''$  будет как избыточное давление. (Газ  $II$  имеет по обеим сторонам поршня одинаковое давление.) При этом поршнем  $B$ , пока он не достигнет правой крышки, совершается работа

$$L_I = p V_1 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}.$$

Когда оба поршня будут соприкасаться с крышками, вместо отдельных газов  $I$  и  $II$  в цилиндре будет находиться газовая смесь давления  $p$  одинаковой температуры  $T$  и одинакового общего объема, как и первоначально разделенные газы. Конечное давление  $p$  смеси составляется



из парциальных давлений. Действительно, для конечного состояния газа *I* справедливо будет

$$p' \cdot (V_1 + V_2) = pV_1,$$

для газа *II*

$$p'' \cdot (V_1 + V_2) = pV_2,$$

поэтому

$$p' = p \frac{V_1}{V_1 + V_2},$$

$$p'' = p \cdot \frac{V_2}{V_1 + V_2}.$$

Сумма этих давлений и дает как раз давление *p*.

Общая, полученная при смешении работа выражается

$$L = L_I + L_{II},$$

следовательно,

$$L = pV_1 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + pV_2 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (1)$$

Возвращение в первоначальное состояние, т. е. такое разделение смеси, чтобы в конце процесса газы имели бы давление и температуру, одинаковую с давлением и температурой смеси, может быть произведено по той же схеме. Нужно только оба поршня один за другим медленно привести в первоначальное положение. При этом к штоку поршня *A* должна быть приложена работа  $L_{II}$ , а к штоку поршня *B* работа  $L_I$ , и вся работа, затраченная на разделение газов, будет выражена уравнением (1), но только со знаком минус. Если вначале объем газовой смеси будет

$$V = V_1 + V_2$$

а объемная часть, занятая газом *I*, будет

$$r' = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

и газом *II*

$$r'' = \frac{V_2}{V_1 + V_2},$$

то уравнение (1) можно написать и так:

$$L = pV \left( r' \ln \frac{1}{r'} + r'' \ln \frac{1}{r''} \right). \quad (1a)$$

Работа разделения, имеющая такую же величину, но другой знак, выразится

$$(L) = pV [r' \ln r' + r'' \ln r'']. \quad (2)$$

Тепло, сообщаемое при смешении и отнимаемое при разделении, выражается

$$Q = AL.$$

Отсюда видно, что процесс смешения, осуществленный по приведенной выше схеме, полностью обратим. В то же время ясно, что разделение газовых смесей в этом идеальном случае не требует приложения большей работы, чем та, которая требуется для изотермического сжатия составных частей смеси с парциального давления до давления смеси.

## 25. Превращение тепла в работу без перепада температур. Применение второго начала к химическим реакциям

В предыдущей главе был рассмотрен процесс обратимого смешения различных газов при помощи полупроницаемых перегородок. При этом получалась изотермическая работа газов без изменения температуры окружающей среды. Давление газов находилось в равновесии с внешним давлением, и в то же время на происходило химического взаимодействия между газами, находящимися в смеси. Так как внутренняя физическая и химическая энергия газов не менялась, то изотермическая работа могла получиться только за счет тепла окружающей среды. Сообщенное при изотермическом расширении тепло  $Q$ , как известно, целиком обращается в работу. Этот факт создает отчасти кажущееся, отчасти действительное противоречие с обычной формулировкой второго начала, по которой превращение тепла в работу возможно лишь за счет перепада температур. Этот принцип Карно-Клаузиуса, против справедливости которого ничего нельзя возразить, в одной только формулировке, что работоспособность тепла зависит от перепада температур, не вполне исчерпывает содержание второго начала, поскольку на процессы превращения теплоты в работу влияют химические процессы<sup>1</sup>.

В то время как в предыдущей главе говорится о применении полупроницаемых перегородок, влияющих на молекулы одних газов совершенно иначе, чем на молекулы других, в данном случае имеет место явление, которое не охватывается принципом Карно-Клаузиуса. Конечно, химическая реакция между обоими газами здесь отсутствует, но исключительное свойство полупроницаемой перегородки, заключающееся в задерживании одних молекул и пропускании других, есть явление

---

<sup>1</sup> Изотермическая работа газа (пневматический двигатель), которая получается за счет внешнего тепла, без понижения температуры находится только в кажущемся противоречии с принципом Карно-Клаузиуса. Дело в том, что газ становится способным производить работу только потому, что он обладает более высоким давлением, чем окружающая среда. Этим давлением, однако, вначале газ не обладал, а оно должно быть ему сообщено (когда — безразлично) при помощи сжатия. Для этого необходима по меньшей мере такая же затрата работы. Здесь дело касается только накопления механической работы в газе и процесс по существу один и тот же, как при получении работы от сжатой совершенно эластичной пружины. Совокупность процессов при сжатии воздуха в компрессоре и при расходовании его в пневматическом двигателе образует в принципе просто обратимый изотермический круговой процесс, при котором в общем тепло не затрачивается и не теряется.

скорее химического, нежели физического, происхождения. Его можно объяснить с чисто механической точки зрения, предположив, что расстояния между молекулами вещества, из которого состоят перегородки, меньше, чем молекулы одного газа, но больше, чем другого. Во всяком случае свойство полупроницаемых перегородок служит ступенью перехода к термодинамике химических реакций, поскольку второе начало может быть к ним приложимо.

Превращение тепла в работу, имеющее место в химических реакциях, также не противоречит наиболее общему толкованию этого закона, а именно, невозможности построить так называемый *perpetuum mobile* второго рода. Это тесно связано с возможностью раздельного существования химических различных газов.

Поскольку такие газы в любых количествах имелись бы в распоряжении, внешняя теплота может быть превращена в работу без падения температуры в любых количествах, конечно, в том предположении, что будут иметься налицо необходимые полупроницаемые перегородки. Но, собственно говоря, если бы эти условия были осуществлены, превращение тепла в работу происходило бы совместно с другими изменениями в природе, так как одновременно с получением работы имеет место перемешивание газов, что делает их для получения дальнейшей работы непригодными. Вообще на такую работу расходуется не только тепло, но и производящий работу газ, как и при всех обычных методах получения работы.

Во всяком случае целесообразно применить к понятию о *perpetuum mobile* второго рода такое толкование, которое попутно с принципом Карно-Клаузиуса охватывало бы превращение тепла в работу при изотермическом процессе, например, так, как это было указано выше<sup>1</sup>.

Из имеющегося запаса тепла (теплового резервуара) возможно получение механической полезной работы только в том случае:

1) если имеется второй тепловой резервуар с более низкой температурой;

2) если при недостающем перепаде температур имеется в наличии запас подходящего горючего, которое используется по мере получения работы (т. е. становится непригодным для дальнейшей работы).

Первое условие содержит принцип Карно, второе — принцип превращения тепла без перепада температур при помощи химически различных веществ и полупроницаемых перегородок, а также посредством изотермического расширения сжатого воздуха или других газов, которые хотя и обладают температурой окружающей среды, но имеют более высокие давления (чем атмосферное) (т. I, гл. 40). Если представить себе запас тепла неограниченно большим, как в окружающей нас среде, то машина, не исполняя ни одного из двух условий, беспрерывно потребляя тепло и производя работу, была бы *perpetuum mobile* второго рода.

---

<sup>1</sup> Формулировка, данная М. Планком, гласит: „Невозможно сконструировать периодически работающую машину, которая бы ничего более не производила, как поднятие груза и охлаждение теплового резервуара“.

## 26. Изменение энтропии при смешивании газов

Если смешать два отдельных газа один раз обычным образом, затем по обратимому пути согласно гл. 24, то в обоих случаях получается одинаковое изменение энтропии, так как это есть функция состояния как для отдельных газов, так и для смеси. Поэтому также и изменение энтропии при смешении должно обладать определенным значением, не зависящим от протекания процесса смешения. Но это значение можно подсчитать только при помощи обратимого процесса, так как только для него является действительным уравнение изменения энтропии

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}.$$

В нашем случае  $T = \text{const}$ , поэтому

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \quad (1)$$

где  $Q$  — сообщенное извне тепло.

Согласно гл. 24 тепло, сообщаемое при обратимом изотермическом смешении, будет

$$Q = Ap \cdot V_1 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + ApV_2 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

или при

$$pV_1 = G_1 R_1 T, \quad pV_2 = G_2 R_2 T$$

$$\frac{V_1 + V_2}{V_1} = \frac{1}{r'}, \quad \frac{V_1 + V_2}{V_2} = \frac{1}{r''},$$

$$Q = AG_1 R_1 T \ln \frac{1}{r'} + G_2 \cdot AR_2 T \ln \frac{1}{r''}. \quad (2)$$

В другом виде получаем при

$$pV_1 = p \frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot (V_1 + V_2) = p \cdot r' \cdot V,$$

$$pV_2 = p \cdot r'' \cdot V$$

$$\Delta S = \frac{ApV}{T} \cdot \left[ r' \ln \frac{1}{r'} + r'' \ln \frac{1}{r''} \right], \quad (3)$$

или по уравнению (2) гл. 24

$$AL = T\Delta S. \quad (4)$$

Далее, выражение

$$AR_1 \ln \frac{1}{r'} = AR_1 \cdot \ln \frac{p}{p'}$$

в уравнении (2) есть изменение энтропии газа, если он изотермически обратимым образом расширяется с  $p$  до  $p'$  (или же расширяется, совершая максимальную работу).

Первый член в уравнении (3) есть таким образом приращение энтропии  $G_1$  кг, следовательно, всей массы газа  $I$ . Также второй член есть приращение энтропии всей массы газа  $II$ .

Поэтому уравнение (3) можно выразить следующим образом. Изменение энтропии при смешении двух газов одинакового первоначального давления и одинаковой температуры равно сумме изменений энтропий отдельных газов, если последние расширялись до их парциальных давлений в смеси изотермически и обратимо.

Если представить себе, наоборот, что сначала дана газовая смесь, то об ее энтропии можно сказать следующее: при разделении газов по способу, указанному в гл. 24, причем разделенные газы приобретают давление, которое раньше имела смесь, энтропия убывает на значение  $\Delta s$  согласно уравнению (3).

Если дать им возможность отдельно изотермически расширяться, совершая работу, до их первоначального парциального давления, то энтропия вновь возрастает на ту же величину. Следовательно, при процессе разделения энтропия не изменяется, если представить себе, что разделенные газы доведены до их прежнего парциального давления. Таким образом энтропия до разделения, т. е. энтропия газовой смеси, равна энтропии после разделения. Так как после разделения имеется два отдельных газа, общая энтропия которых равна сумме значений их энтропий, то можно сказать, что энтропия газовой смеси равна сумме энтропий составных частей, если каждую отдельную составную часть рассматривать при том давлении (парциальном), при котором она находится в смеси [закон Гиббса (Gibbs)].

Легко видеть, что этот закон справедлив для газовых смесей, состоящих из любого количества компонентов.

Если смешение осуществляется обычным необратимым путем, то при одинаковом конечном состоянии и конечном значении энтропии то же, а приращение ее, будучи выражено уравнением (3), во всяком случае положительно. Напротив, работа  $AL$  протекает согласно уравнению (4); эта работа получается при обратимом смешении, теряется при необратимом и потеря пропорциональна увеличению энтропии  $\Delta s$ . Эти законы имеют весьма важное применение при химических изменениях состояния.

Если представить себе, что в очень большой массе газовой смеси образуются или исчезают бесконечно малые количества одной или нескольких составных частей вследствие химической реакции, то парциальные давления, а также и объемные части  $r'$  и  $r''$  изменяются бесконечно мало. Тогда в уравнении (3) значения  $\ln \frac{1}{r'}$  и  $\ln \frac{1}{r''}$  можно считать постоянными, и энтропия всей массы изменяется на величины  $(\Delta G_1) AR_1 \ln \frac{1}{r'}$  и так далее, т. е. она уменьшается на величину энтропии исчезнувших и увеличивается на величину энтропии вновь образовавшихся масс.

Благодаря этому положению создается очень интересный вывод проблемы химического равновесия. Однако в дальнейшем мы будем придерживаться более наглядного пути, благодаря которому сохраня-

ется связь с простыми первоначальными понятиями. Этот метод как раз рекомендуется для трудно представляемых химических реакций; исследователи в этой области также оказывали ему предпочтение перед применением понятия об энтропии<sup>1</sup>.

## 27. Максимальная работа изотермических химических реакций

Работа, которая получается при каком-либо изменении состояния (химической реакции), может иметь весьма различную величину. Если сжечь, например, окись углерода с кислородом в сосуде постоянного объема и дать продуктам сгорания охладиться, то мы не получим никакой работы, а только тепло; если подобный процесс протекает при постоянном давлении, то газ, после того как он охладился до начальной температуры, не только не произвел никакой внешней работы, а наоборот, вследствие уменьшения объема при реакции получил работу извне. Если же сжечь вышеуказанную газовую смесь в газовом двигателе и проследить процесс его работы, причем можно себе представить, что он протекает изотермически, т. е. при охлаждении в конце до начальной температуры, то будет получена работа, примерно эквивалентная 30% теплоты сгорания. Таким образом большой интерес представляет вопрос о том, как должно провести процесс, чтобы получить наибольшее количество работы, так называемую „максимальную работу (изотермического) химического процесса“, и как будет велика эта работа  $L_{\max}$ .

При рассмотренном в гл. 24 случае изотермического изменения состояния газовой смеси не совершалось никакой работы, так как смешение происходило обычным путем. Если же процесс производить обратимо, то получится максимальная работа.

Это есть только частный случай общего закона.

Максимальная работа создается при изотермическом процессе тогда, когда процесс во всех своих частях протекает обратимо. Все изотермические обратимые процессы дают одинаковое количество работы.

Если бы существовали обратимые процессы, дающие работу  $L < L_{\max}$ , то имело бы место следующее противоречие второму началу. Можно было бы заставить тела совершать круговой процесс, причем так, что на пути  $ab$  (например, сгорание) получается работа  $L_{\max}$ , а на обратном пути  $ba$  (например, диссоциация) работа равна  $L$  (фиг. 75). Тогда при круговом процессе осталась бы в выигрыше работа  $L_{\max} - L$ . Эта работа могла бы быть получена, например, из тепла окружающей среды; следовательно, не сопровождалась бы изменениями в рабочих телах (например, смесь кислорода и водорода), так как последние в конце кругового процесса опять находились бы в первоначальном состоянии  $a$ . Но это противоречит второму началу в смысле толкования его в гл. 25.

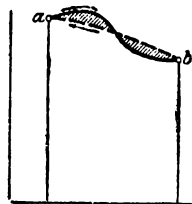
<sup>1</sup> Совсем иное положение вещей при физических, т. е. чисто тепловых, изменениях состояния, так как последние лишь в редких случаях протекают изотермически. Здесь применение понятий об энтропии столь же необходимо, насколько оно неважно при чисто химических изотермических реакциях.

Поэтому для изотермической реакции не существует такого обратимого процесса, который давал бы меньше количество работы, чем какой-либо другой изотермический процесс. Каждый необратимый процесс, наоборот, дает меньше количество работы, чем  $L_{\max}$ . В дальнейшем будем выражать максимальную работу в калориях и обозначать ее через  $A$

$$A = A \cdot L_{\max} = \frac{1}{427} L_{\max}.$$

Основная задача химической термодинамики заключается в определении максимальной работы для самых разнообразных химических реакций. При этом точно таким же образом условно применяются полупроницаемые перегородки, как в гл. 24, для обратимого смешения газов (гл. 31).

Параметр  $A$  есть функция состояния так же, как  $p$ ,  $v$ ,  $T$ ,  $I$ ,  $U$ ,  $S$ , так как она не зависит от того (обратимого) пути, которым тело при совершении работы переходит из своего начального состояния в конечное. Она, как и энтропия, является величиной вполне определенной для реакции между определенными телами, если даны температура, давление (или объем), при которых происходит реакция. О зависимости между максимальной работой и энтропией см. гл. 28.



Фиг. 75.

## 28. Наибольшая работоспособность тепла в процессе при падении температуры. Изменение максимальной работы изотермических реакций в зависимости от температуры. Общее математическое выражение второго начала для химических реакций, протекающих изотермически

Вопрос о максимальной работе  $L$ , которая может быть получена при затрате количества тепла  $Q_1$ , если температура понижается от  $T_1$  до  $T_2$ , был рассмотрен в т. I, гл. 41 (процесс Карно); он послужил основанием для формулировки второго начала термодинамики.

Было выведено, что работа цикла Карно

$$L = \frac{Q_1}{A} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

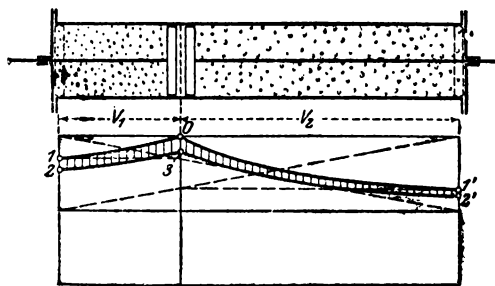
При этом было предположено, что тепло  $Q_1$  подводилось при постоянной температуре  $T_1$  (т. е. было получено из очень большого теплового резервуара) и что отвод тепла производился при неизменной температуре  $T_2$ . Падение температуры в рабочем теле происходило при адиабатическом расширении. Было установлено, что наибольшая работа цикла не зависит от рабочего тела.

Однако тогда не было и речи о том, что в этих телах (газах, парах, жидкостях) во время кругового процесса могут иметь место химические реакции.

На это не было обращено внимания потому, что эти реакции, как физические изменения состояния в процессе Карно, должны были быть обратимыми, и вопрос о термодинамической обратимости химических реакций подлежал особому рассмотрению.

Справедливость принципа Карно-Клаузиуса поэтому в первом томе доказана для физического изменения состояния. Впрочем предположение, что этот принцип также верен и при наличии химических обратимых реакций, весьма близко к этому и его также необходимо допустить, если признать невозможность *perpetuum mobile* второго рода.

Но это предположение не может иметь значения, пока возможность и реальность обратимых химических изменений состояния не доказана. В действительности, например, при использовании тепла в силовых установках условия таковы, что химические реакции во



Фиг. 76.

всем рабочем процессе всегда встречаются в необратимом виде и поэтому они не могут быть связаны с той максимальной работой, которая соответствовала бы подобной же, но обратимой химической реакции. Позднее будет показано (гл. 41—46), что максимальная работа химических реакций часто, например, при сгорании углерода, почти совсем не отличается от теплопроизводительности. Но тогда возможное наивысшее значение использования химической энергии значительно выше, чем то максимальное значение, которое можно ожидать в процессе Карно или другом процессе даже при очень высоких перепадах температур, вызванных обратимыми химическими реакциями.

Поэтому работоспособность тепла с падением температуры при участии химических реакций необходимо рассматривать отдельно, а именно так, чтобы изменения физического состояния, поскольку они не могут быть избегнуты, были ограничены наиболее простой формой. Только таким образом могут ясно выступить условия превращения химической энергии в механическую работу.

Для этой цели может быть применено рассмотренное в гл. 24 обратимое смешение двух химически различных газов. В процессе смешения газу сообщается количество тепла  $Q_1$ , взятое из очень большого теплового резервуара температуры  $T$ . При этом давление газов изменяется вследствие изотермического расширения по равнобокой гиперболе  $0-1$  и  $0-1'$  (фиг. 76). Работы, произведенные газами, изображены на фиг. 74 гл. 24 заштрихованными площадками под  $0-1$  и  $0-1'$ , которые вместе равны максимальной работе  $A$  процесса. В точках  $1$  и  $1'$  будет вместо отдельных газов газовая смесь одинакового давления  $p$  и объема  $V = V_1 + V_2$ . Эту газовую смесь мы приводим обратно в первоначальное состояние ( $0$ ) разделенных



газов давления  $p$  не посредством прямого разделения, а следующим путем.

Прежде чем начнется разделение, охлаждаем газодую смесь при неизменном объеме на  $dT$ . После этого производим разделение при помощи полупроницаемых поршней без изменения температуры и под конец подогреваем оба газа на  $dT$  при их неизменном конечном объеме  $V_1$  и  $V_2$ .

Таким образом происходит во всех своих частях обратимый круговой процесс, для протекания которого химическое различие газов служит основным условием. Обратимый процесс смешения и разделения, кроме того, образует в дальнейшем основу для осуществления термодинамически обратимых химических реакций (гл. 31).

Соотношения теплоты и работы таковы: количество тепла, отнятое от газодой смеси при охлаждении на  $dT$ , есть  $Gc_v dT$ ; количества тепла, вновь сообщенные при нагревании отдельных газов на  $dT$  суть  $G_1 c_{v_1} dT$  и  $G_2 c_{v_2} dT$ . Так как у газов удельная теплоемкость не зависит от давления, то согласно гл. 16 т. I

$$Gc_v = G_1 c_{v_1} + G_2 c_{v_2}.$$

Количества тепла, отнятые и сообщенные газам при охлаждении и нагревании на  $dT$ , равны нулю и исключаются из расчета.

Пусть тепло, сообщенное газам при смешивании на пути  $0-1$  и  $0-1'$  будет  $Q_1$ ; все тепло, отнятое при разделении на путях  $2-3$  и  $2'-3$  и отданное обратно в тепловой запас температуры  $T-dT$ , пусть будет  $Q_2$ . Тогда, следовательно, тепло, сообщенное газам во время кругового процесса, выразится

$$Q_1 - Q_2 = \Delta Q.$$

Так как в конце кругового процесса этого количества тепла больше не содержится в газах, то оно может быть превращено только в работу.

Согласно гл. 24 уравнению (1а) при смешении совершается следующая работа, измеренная в калориях,

$$AL_1 = A_1 = ApV \cdot \left[ r' \ln \frac{1}{r'} + r'' \ln \frac{1}{r''} \right]$$

или при

$$pV = GRT$$

$$A_1 = AGR \left[ r' \ln \frac{1}{r'} + r'' \ln \frac{1}{r''} \right] \cdot T.$$

При разделении газов величины  $G$ ,  $R$ ,  $r'$ ,  $r''$  имеют ту же величину, что и при смешении, так как предыдущее охлаждение на  $dT$  осуществлялось при постоянном объеме. Поэтому работа, которую нужно совершить при разделении, выразится

$$A_2 = AGR \left[ r' \ln \frac{1}{r'} + r'' \ln \frac{1}{r''} \right] \cdot [T - \Delta T].$$

Полученная работа, вследствие кругового процесса, следовательно, будет

$$A_1 - A_2 = \Delta A = AGR \left[ r' \ln \frac{1}{r'} + r'' \ln \frac{1}{r''} \right] \cdot \Delta T. \quad (1)$$

Тепло, сообщенное газам при круговом процессе из теплового резервуара температуры  $T$ , выражается

$$Q_1 = AL_1 = A_1,$$

следовательно,

$$Q_1 = AGR \left[ r' \ln \frac{1}{r'} + r'' \ln \frac{1}{r''} \right] \cdot T. \quad (2)$$

От этого количества тепла в круговом процессе в механическую работу превращается часть

$$\frac{\Delta A}{Q_1} = \frac{AGR \left[ r' \ln \frac{1}{r'} + r'' \ln \frac{1}{r''} \right] \cdot \Delta T}{AGR \left[ r' \ln \frac{1}{r'} + r'' \ln \frac{1}{r''} \right] \cdot T}$$

или

$$\Delta A = Q_1 \cdot \frac{\Delta T}{T} \quad (3)$$

или для бесконечно малого изменения температуры, если уничтожить индекс 1 при  $Q$ :

$$dA = Q \cdot \frac{dT}{T}. \quad (4)$$

Эта работа совершается при отнятии от теплового резервуара при температуре  $T$  количества тепла  $Q$  и возвращении его обратно посредством кругового процесса в тепловой резервуар, имеющий температуру, меньшую на величину  $dT$ .

Это положение верно для всякого другого кругового процесса, при котором одно и то же количество тепла  $Q$  производит одинаковое падение температуры  $dT$ . Если бы при помощи какого-либо другого процесса, при котором также могли происходить химические реакции между телами, была бы совершена меньшая работа  $dA' < dA$ , то это создало бы противоречие второму началу в смысле, указанном ниже.

При круговом процессе первого рода в двигателе была бы совершена работа  $dA = dQ$  и в холодильник было бы доставлено количество тепла  $Q - dA$ .

Если в двигателе происходит процесс второго рода, то совершенная работа была бы  $dA' = dQ'$  и в более холодный резервуар было бы доставлено тепло  $Q - dA'$ . Напротив, тепло  $Q - dA'$  при помощи обратного процесса (охлаждающий процесс) такого же рода могло бы быть отнято от более холодного источника и вместе с предназначенной для процесса работой  $dA'$ , которая обращается в тепло, доставлено верхнему источнику тепла. В общем этот резервуар при охлаждающем процессе получил бы приращение тепла

$$Q - dA' + dA' = Q.$$

Если провести сначала процесс в двигателе по прямому пути и затем по обратному пути, то от верхнего источника тепла будет отнято в общем тепло  $Q - Q = 0$ , а от нижнего тепло  $Q - dA' - (Q - dA) = dA - dA'$ . В общем совершается работа  $dA - dA'$ . Это давало бы возможность постоянно без каких-либо других изменений превращать тепло нижнего сосуда в механическую работу, что хотя и не противоречит первому началу, но зато противоречит второму. Поэтому уравнение (4) справедливо для любого кругового процесса, если только последний протекает обратимо.

Цикл Карно, например, мог бы из сообщенного тепла  $Q$  при очень незначительном падении температуры  $T_1 - T_2 = dT$  превратить в работу часть

$$AdL = Q \cdot \frac{dT}{T},$$

следовательно, столько же, сколько и приведенный выше процесс смешения.

Уравнение (4) может быть рассматриваемо как математическое выражение второго начала для изотермических химических реакций.

### Соотношение между максимальной работой $A$ и энтропией $S$

Как указано в гл. 26, энтропия возрастает при обратимом изотермическом процессе на

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}.$$

С другой стороны по уравнению (4) также

$$\frac{Q}{T} = \frac{dA}{dT}.$$

Поэтому

$$S_2 - S_1 = \frac{dA}{dT} \quad (5)$$

или, если принять энтропию в начальном состоянии  $S_1 = 0$  и в конечном состоянии обозначенную через  $S$ , то

$$S = \frac{dA}{dT}. \quad (5a)$$

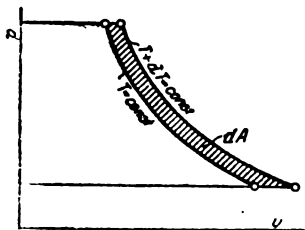
Если по уравнению (4) в случае процесса смешения максимальная работа убывает ( $dA$  отрицательно), когда процесс проводится при более низкой температуре ( $dT$  отрицательно), то  $\frac{dA}{dT}$  положительно, т. е. энтропия при процессе смешения возрастает, как показано в гл. 26.

**Примечание 1.** Величину  $dA$  в уравнении (4) можно рассматривать, как работу (следовательно, как положительную величину), доставленную круговым процессом, если температура холодного источника на  $dT$  ниже теплого. Если  $dT$ , как обычно, обозначает изменение температуры, то нужно было бы написать

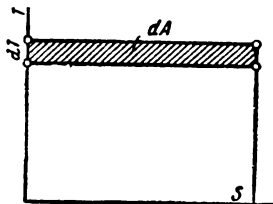
$$dA = -Q \cdot \frac{dT}{T},$$

для того чтобы при отрицательном  $dT$  получить работу положительную.

С другой стороны,  $dA$ , как увидим в дальнейшем, может быть рассматриваемо как изменение максимальной работы, когда изменения состояния (смещение, химическая реакция) происходят при температуре, отличающейся от  $T$  на  $dT$ . Тогда  $dT$ , если оно обозначает убывание температуры, должно



Фиг. 77.



Фиг. 78.

быть введено отрицательным.  $dA$  также получается по уравнению (4) отрицательным, как это должно быть при процессе смещения.

**Примечание 2.** Согласно уравнениям (5) и (5а) изменение энтропии, имеющее место при каком-либо изотермическом процессе, равно производной максимальной работы  $A$  по температуре. В простейшем случае обратного изотермического расширения газа с давления  $p_1$  до  $p_2$  (фиг. 77)

$$A = Ap_1v_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = ART \ln \frac{p_1}{p_2},$$

следовательно,

$$\frac{dA}{dT} = AR \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Это значение должно быть идентичным с приращением энтропии при расширении, что и указано в т. I, кн. 1, гл. 34.

Существенно при этом то, что соотношение  $dA = SdT$  распространяется не на одни газы, а также на изотермические изменения паров и на любые химические изотермические реакции, и следовательно, понятие об энтропии и энтропийная диаграмма фиг. 78 имеют весьма широкое применение.

## 29. Объединение первого и второго начал термодинамики для изотермических химических реакций. Уравнение Гельмгольца (Helmholtz)

Пусть при любой химической реакции, например, сгорания окиси углерода с кислородом, вся энергия системы после охлаждения до начальной температуры стала меньше на величину  $U$ ; пусть во время реакции было сообщено тепло  $Q$  и системой была совершена работа  $AL$ . Тогда на основании первого начала (согласно гл. 20) будет справедливо выражение

$$U = AL - Q. \quad (1)$$

Если реакция происходит по обратимому пути, то  $AL$  представляет максимальную работу в калориях

$$AL = A.$$

Тогда имеем

$$U = A - Q. \quad (1a)$$

Далее, согласно второму началу для обратимых реакций между  $A$ ,  $Q$  и абсолютной температурой  $T$  существует соотношение (гл. 28)

$$dA = Q \cdot \frac{dT}{T}. \quad (2)$$

Если ввести значение  $Q$  из уравнения (2)

$$Q = T \cdot \frac{dA}{dT}$$

в уравнение (1а), то

$$A - U = T \cdot \frac{dA}{dT}. \quad (3)$$

Это уравнение, которое впервые было выведено Гельмгольцем, соединяет оба начала термодинамики и в дальнейшем будет неоднократно применяться (гл. 34, 38).

Все параметры уравнения (3) суть функции состояния. Следовательно, если даны начальное и конечное состояния при реакции, то уравнение может быть составлено независимо от того, по какому пути протекает реакция — по обратимому или по естественному необратимому (см. также гл. 5 — соответствующие уравнения для физических изменений).

Функция  $A$ , однако, всегда дает работу, которую возможно совершить при обратимо проведенной реакции. Уравнение (3) ни в коем случае не является действительным только для газов, а действительно вообще для реакций между твердыми, жидкими и газообразными телами.

Вследствие того, что

$$S = \frac{dA}{dT},$$

для уравнения (3) можно также написать

$$A - U = TS. \quad (3a)$$

Но ввиду того, что  $S$  само по себе является функцией  $A$ , это уравнение в большинстве случаев пишется в форме уравнения (3). Уравнение (3a) в виде

$$A = U + T \cdot S \quad (3b)$$

показывает, что работа, которая при обратимом протекании может быть получена при изотермическом процессе, больше или меньше, чем уменьшение внутренней энергии, смотря по тому, убывает энтропия ( $S$  — отрицательно) или возрастает ( $S$  — положительно). Но наступит ли убывание или возрастание энтропии, в большинстве случаев предвидеть нельзя (см. гл. 36 до 46).

**Примеры.** 1. При изотермическом расширении газа остается, например, неизменным  $U$ , следовательно, совершается работа  $A = TS$ , причем  $S$  имеет значение  $AR \ln \left( \frac{P_1}{P_2} \right)$  (т. 1, гл. 28).

2. При испарении при неизменной температуре энергия возрастает на величину внутренней теплоты парообразования  $\rho$ , следовательно,  $U = -\rho$ , так как в уравнении (3b) под  $U$  понимается убыль внутренней энергии. Поэтому имеем

$$A = -\rho + T \cdot S.$$

Энтропия возрастает на  $\frac{r}{T}$ , поэтому  $A = -\rho + r$ , следовательно, равна внешней теплоте парообразования  $A\rho (v_1 - v_2)$ , т. е. механической работе, которую производит постоянное давление пара  $p$ , как это просто может быть показано. При конденсации  $A$  не изменяет своей величины, хотя она отрицательна, так как  $U = +\rho$  и  $T \cdot S = -r$ .

3. При смешении двух газов одинаковой температуры внутренняя энергия и  $T$  остаются неизменными. Следовательно, при обратимом процессе работа выразится

$$A = T \cdot S.$$

Энтропия при этом процессе возрастает (гл. 24), поэтому  $A$  есть произведенная работа.

### Введение теплоты химической реакции в основное уравнение

Уменьшение энергии  $U$  реагирующих тел, наступающее при определенной химической реакции, не зависит от того, протекает ли реакция обратимо или нет. Значение  $U$  в уравнении (3) можно поэтому получить из естественного протекания реакции при одинаковых конечных значениях. По уравнению (1) имеем

$$U = AL - Q.$$

Если дать реакции возможность протекать при постоянном объеме, например, в бомбе, то  $AL = 0$  и  $-Q$  идентично с теплотой химической реакции  $W_v$  (гл. 20), поэтому

$$U = W_v.$$

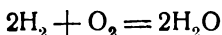
Благодаря этому из уравнения (3) имеем

$$A - W_v = T \left( \frac{dA}{dT} \right)_v. \quad (4)$$

(Применение см. в гл. от 34 до 39.)

### 30. Понятие о химическом равновесии

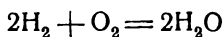
В газовой смеси, состоящей из двух газов, способных вступить в реакцию, при всех температурах и давлениях существует стремление к химическому соединению между составными частями. Если смесь состоит, например, из водорода и кислорода, то реакция при обычной температуре протекает так медленно, что образование водяного пара согласно уравнению



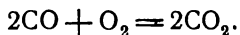
почти незаметно. При более высоких температурах скорость реакции значительно больше. Если температура столь высока, что теплота

реакции, развиваемая в единицу времени, больше, чем отвод и излучение тепла, то смесь постепенно нагревается сама по себе и реакция значительно ускоряется, так что в конце концов сможет происходить почти мгновенно в виде взрыва. Сильное местное нагревание, как известно, дает также реакцию в виде взрыва. Если после окончания реакции, например, сгорания гремучей смеси, дать конечному продукту остыть, то получается одно единственное вещество — в данном случае водяной пар или вода. Если одно из реагирующих веществ находится в избытке по отношению к эквивалентным количествам других реагентов, то этот избыток остается также в конечном продукте.

Если дать реакции сгорания водорода по уравнению

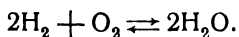


с самого начала протекать при высокой температуре, причем смесь или отдельные вещества были предварительно подогреты, и затем исследовать качество смеси после законченной реакции в горячем состоянии, то оказывается, что в смеси находятся все три составных части — водяной пар, кислород и водород<sup>1</sup>. Подобные же соотношения имеются при сгорании окиси углерода по уравнению

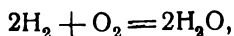


Это сгорание при температуре, начиная с 1700°, становится заметно неполным.

Наоборот, если подогреть многоатомный составной газ как  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}$  до температуры около 2000°, то экспериментальным путем можно установить, что имеет место частичный распад на  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$  или  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , и смеси при таких температурах содержат три составных части  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом можно, исходя из начальных или конечных веществ реакции, прийти к смеси одинакового состава. Если при определенной установленной температуре состав газовой смеси более не меняется, то говорят, что последняя находится в химическом равновесии. Объясняется это состояние равновесия тем, что стремление начальных веществ вступить в соединение встречает одинаково деятельное стремление продукта реакции к распаду. Тогда при равновесии в одно и то же время образуется столько же продуктов реакции, сколько их распадается. Формулы для прямой и обратимой реакций пишутся в таком виде:

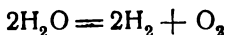


Верхняя стрелка указывает на образование воды (реакция протекает „слева направо“), нижняя — диссоциацию уже образовавшегося водяного пара (реакция протекает „справа налево“). Этот способ выражения содержит, следовательно, обе реакции:



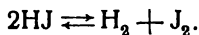
<sup>1</sup> Практически в большинстве случаев это установить невозможно. Однако иногда удается путем внезапного охлаждения (если, как говорят, заморозить реакцию) сохранить состояние нагретого продукта и в холодном газе.

сгорание водорода и

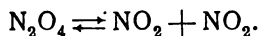


диссоциацию водяного пара, и указывает, что водяного пара образуется столько же, сколько диссоциирует.

Температуры, при которых во время равновесия имеются заметные количества начальных веществ, в приведенных примерах (с образованием водяного пара и углекислоты), очень высоки. Но они могут при других газовых реакциях быть значительно ниже. В иодистом водороде  $\text{HI}$  при  $440^\circ$  около четверти всего водорода находится в свободном состоянии



При двуокиси азота  $\text{N}_2\text{O}_4$  в равновесии при  $50^\circ$  и  $0,7 \text{ атм}$  давления только еще половина состоит из  $\text{N}_2\text{O}_4$ , а остаток из  $\text{NO}_2$  согласно

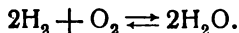


Если при постоянных температуре и давлении удалить один из продуктов диссоциации, например  $\text{H}_2$ , то сейчас же из имеющегося  $\text{HI}$  образуется новый водород и новый иод.

Из всего сказанного видно, что протекание химических реакций зависит в значительной степени от физических условий, т. е. температуры, давления и объема. Точное определение этой зависимости на основании законов термодинамики дано ниже. В особенности будут рассмотрены состояния равновесия газовых реакций, применяемых в технике. Наиболее существенные основные положения даются обоими началами термодинамики. Весьма значительное упрощение и в принципе окончательное разрешение этой проблемы было найдено при помощи новой тепловой теоремы Нернста (гл. 38, 39).

### **31. Условия равновесия газовых реакций при постоянной температуре. Константа равновесия. Изотерма реакции. Максимальная работа (реакция образования водяного пара)**

Для ясности разберем сначала частный случай — сгорание кислорода и водорода в водяной пар и обратно диссоциацию водяного пара, т. е. реакцию вида



При достаточно высокой температуре при сгорании рядом с продуктом сгорания и в равновесии с последним остаются известные количества свободного водорода и кислорода. При диссоциации образуются известные количества  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , которые остаются в водяном паре, пока температура сохраняется неизменной. Мы берем первоначально эквивалентные количества  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , следовательно, на каждые две молекулы водорода одну молекулу кислорода. Тогда в смеси, находящейся в равновесии, рядом с водяным паром будут находиться



также эквивалентные количества  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , так как при образовании  $\text{H}_2\text{O}$  эквивалентные количества этих веществ исчезают. При диссоциации помимо того количества  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  находятся при соотношении объемов 2:1.

Дело заключается в том, чтобы найти способ, посредством которого сгорание могло бы быть проведено термодинамически обратимо. Тогда обратный процесс есть обратимая реакция диссоциации. Этот обратимый процесс можно осуществить, применяя полупроницаемые перегородки, что и было предложено Вант-Гоффом.

Пусть дано некоторое количество смеси  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , находящейся в равновесии при температуре  $T$  и давлении  $p$ . Предположим, что эта смесь находится в соответствии с большим резервуаре  $I$  с твердыми стенками. Незвестные парциальные давления составных частей смеси пусть будут  $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{O}_2}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ , поэтому

$$p = p_{\text{H}_2} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Снаружи резервуара  $I$  поддерживается постоянная температура  $T$ , так что все процессы внутри могут происходить при этой температуре. Кроме того, ставится условием, чтобы общее давление, а следовательно, также и парциальные, внутри были неизменно равны  $p$ . В этом резервуаре происходит сгорание  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  следующим образом:

Представляют себе кислород и водород, которые предназначены для сгорания внутри, данными при температуре  $T$  и, по крайней мере вначале, при давлениях, равных парциальным давлениям  $p_{\text{H}_2}$  и  $p_{\text{O}_2}$  (соответствующих веществ внутри). Для осуществления процесса сгорания  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  очень малыми дозами вводятся внутрь сосуда при посредстве полупроницаемых перегородок, из которых одна хотя и пропускает водород внутрь, но не выпускает наружу ни кислорода, ни водяного пара, а другая точно таким же образом выпускает внутрь только кислород. Для этого нужно совершить некоторую работу, которая легко может быть выявлена. Если одновременно в камеру равновесия непрерывно поступают эквивалентные количества  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , то последние соединяются в  $\text{H}_2\text{O}$ , причем развивается количество тепла, равное теплоте этой химической реакции при постоянном давлении. Так как сгорающее количество вещества очень мало по сравнению с объемом резервуара, то теплота его реакции не создает заметного повышения температуры или теплота отводится наружу по мере того, как внутрь попадают новые количества вещества и сгорают.

Вновь образовавшийся при сгорании водяной пар должен быть теперь удален из резервуара, так как иначе равновесие внутри будет нарушено и изменится также давление. Это может быть осуществлено при помощи третьей перегородки, полупроницаемой только для водяного пара, но не для  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ . При этом только следует следить за тем, чтобы во внешнем пространстве, куда переходит водяной пар, все время поддерживалось давление, равное парциальному давлению  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . Равенство этих давлений, подобно тому, как выше для  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , должно быть налицо по той причине, что иначе прохождение через полупроницаемые перегородки не будет обратимым процессом.

Так же, как этот процесс был проведен в одну сторону, он может быть проведен и обратно. Отведенный из резервуара  $I$  водяной пар, получившийся при сгорании, снова небольшими количествами вводится внутрь. Там он распадается на водород и кислород, так как внутри существует равновесие. Эти продукты распада отсасываются через две другие полупроницаемые перегородки. Расход тепла для его диссоциации покрывается внешним тепловым запасом, благодаря чему температура остается постоянной. Если дать, таким образом, всему ранее образовавшемуся водяному пару диссоциировать, то в конце концов опять будут налицо начальные количества водорода и кислорода. Отнятые при сгорании количества тепла при диссоциации опять возвращаются обратно. Таким образом процесс сгорания можно представить совершенно обратимым. Процесс должен протекать при том предположении, что давление начальных веществ вне резервуара равно  $p$  и конечное давление продуктов реакции также должно быть равно  $p$ . Тогда процесс будет обратимой изотермо-изобарической химической реакцией.

Теперь определим работу этого процесса, которая одновременно изображает максимальную работу химической реакции.

Представим себе, что начальные вещества  $H_2$  и  $O_2$ , а также и конечный продукт  $H_2O$  заключены в бесконечно больших резервуарах — все это при температуре  $T$  и давлении  $p$ . Если от содержимого этих резервуаров будут отняты или к нему прибавлены малые количества вещества, то давление заметно не изменится.

Водород и кислород должны, прежде чем они пройдут через полупроницаемые перегородки, расшириться с давления  $p$  до их парциального (неизвестного) давления  $p_{H_2}$  и  $p_{O_2}$ , при этом обратимо и с совершением работы. Производится этот процесс (фиг. 79) посредством поршневых двигателей, работающих водородом и кислородом в качестве рабочего вещества (в точности подобно пневматическому двигателю или паровой машине), но при строго изотермическом протекании расширения. Противодавления, до которых должны расшириться  $H_2$  и  $O_2$ , суть  $p_{H_2}$  и  $p_{O_2}$ . Между двигателями и резервуаром, где происходит реакция, присоединено еще два больших резервуара для  $H_2$  и  $O_2$ , так что выталкивающий ход двигателя не вносит изменения в давлении.

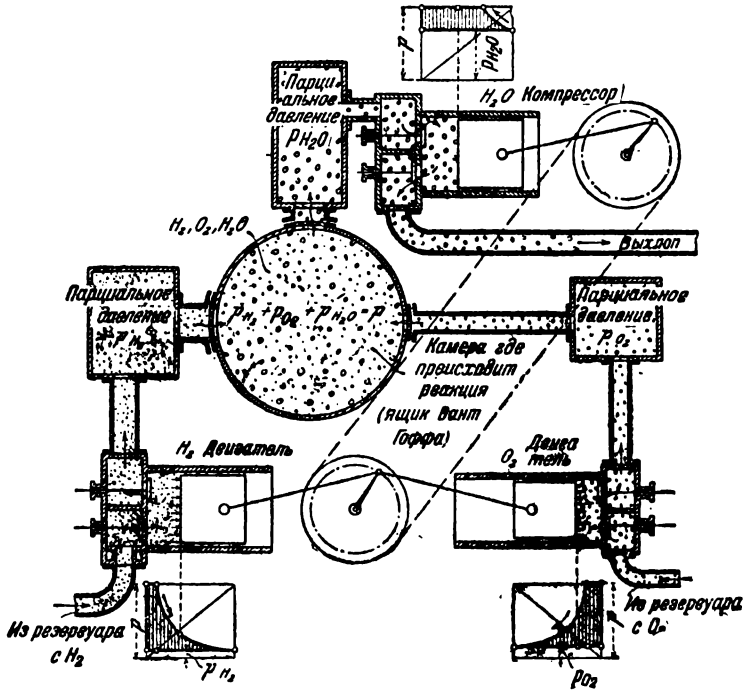
Мы представляем себе цилиндры двигателей таких размеров, что одновременно потребляемые ими объемы газа (в состоянии  $pT$ ) будут эквивалентные количества; в данном случае должны относиться, как 2:1, т. е. 2 моля  $H_2$  и 1 моль  $O_2$ .

Водяной пар, отходящий (или отсасываемый) из резервуара, где происходит реакция, должен быть сжат с давления  $p_{H_2O}$  до давления  $p$ . Для этой цели мы применяем обычный поршневой компрессор, только производящий сжатие изотермически. Приведение в действие этого компрессора происходит при помощи наших двух двигателей, если же их мощность недостаточна, то добавочным двигателем.

Теперь легко подсчитать общую, полученную при процессе работу, т. е. положительную работу двигателей с  $H_2$  и  $O_2$  и отрицательную работу компрессора с  $H_2O$ .

Мы относим всю работу к условиям — 2 моля  $\text{H}_2$  и 1 моль  $\text{O}_2$ .  
 Объем 1 моля при давлении  $p_2$  и температуре  $T$  обозначим  $V_\mu$ .  
 Тогда работа левого нижнего двигателя будет

$$L'_{\text{H}_2} = 2pV_\mu \cdot \ln \frac{p}{p_{\text{H}_2}}$$



Фиг. 79.

(1 кн. т. I, гл. 29), и выразится площадью на диаграмме  $pv$  фиг. 79 (слева внизу). Работа правого нижнего двигателя (фиг. 79) будет

$$L'_{\text{O}_2} = pV_\mu \cdot \ln \frac{p}{p_{\text{O}_2}}$$

Так как образуются 2 моля водяного пара, то работа компрессора с водяным паром будет

$$L'_{\text{H}_2\text{O}} = 2pV_\mu \cdot \ln \frac{p}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Суммарная работа установки после вычитания работы компрессора будет

$$L' = L'_{\text{H}_2} + L'_{\text{O}_2} - L'_{\text{H}_2\text{O}}$$

или равна

$$L' = 2pV_\mu \cdot \ln \frac{p}{p_{\text{H}_2}} + pV_\mu \cdot \ln \frac{p}{p_{\text{O}_2}} - 2pV_\mu \ln \frac{p}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Если подставим

$$p \cdot V_{\mu} = \mu R'T$$

(т. I, гл. 6), то

$$L' = \mu R'T \cdot \left[ 2 \ln \frac{p}{p_{\text{H}_2}} + \frac{p}{p_{\text{O}_2}} - 2 \ln \frac{p}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right]. \quad (1)$$

Это есть максимальная работа реакции сгорания водорода с кислородом, подсчитанная для 2 молей водорода.

Если умножить обе части на тепловой эквивалент  $A = 1/427$ , то слева получим  $AL = \Lambda$ . Справа можно вместо  $\mu AR$  подставить  $R_k$  — общую газовую постоянную, равную  $848/427 = 1,985 \text{ кал.}$  После соединения выражений, содержащих логарифмы, получим

$$\Lambda = R'_k \cdot T \cdot \ln \frac{\frac{p}{p_{\text{O}_2}} \cdot \left(\frac{p}{p_{\text{H}_2}}\right)^2}{\left(\frac{p}{p_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2} \quad (1a)$$

максимальную работу в калориях. Однако эта работа не может быть выражена численно, пока неизвестны парциальные давления  $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{O}_2}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  находящейся в равновесии смеси при температуре  $T$  и давлении  $p$ .

Дальнейшее условие дает второе начало, согласно которому значение максимальной работы для каждого иного протекания процесса равно обратимо протекающей реакции при одинаковом начальном и конечном состояниях (гл. 27).

Мы можем, собственно, описанный выше процесс осуществить и другим способом, а именно так, чтобы давление  $p_1$  в резервуаре, где происходит реакция, было различно с начальным и конечным давлением веществ  $p$ , следовательно, чтобы  $p_1 \geq p$ , в то время как температура оставалась бы постоянной. Вследствие этого изменятся и парциальные давления, которые будут  $p_{1\text{H}_2}$ ,  $p_{1\text{O}_2}$ ,  $p_{1\text{H}_2\text{O}}$ . Можно было бы полагать, что пропорциональные парциальные давления, какими они выведены в уравнении (1a), останутся неизменными, и это действительно имело бы место, если бы дело касалось газовой смеси, составные части которой взаимно не реагируют. Так как в данном случае этого не происходит, то не только абсолютные, но и относительные парциальные давления, изменяющиеся вместе с давлением, являются неизвестными переменными величинами.

Но двигатели и компрессор с этими противодавлениями (или давлениями всасывания) могут работать, как указано выше. Уравнения определяющие работу, в отдельности будут

$$L'_{1\text{H}_2} = 2p V_{\mu} \cdot \ln \frac{p}{p_{1\text{H}_2}};$$

$$L'_{1\text{O}_2} = p V_{\mu} \cdot \ln \frac{p}{p_{1\text{O}_2}};$$

$$L'_{1\text{H}_2\text{O}} = 2p V_{\mu} \cdot \ln \frac{p}{p_{1\text{H}_2\text{O}}},$$

в результате чего имеем

$$A = R'_k T \cdot \ln \frac{\frac{p}{p_{\text{O}_2}} \cdot \left(\frac{p}{p_{\text{H}_2}}\right)^2}{\left(\frac{p}{p_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2}.$$

Условие  $A = A_1$  обозначает равенство выражений, стоящих под  $\ln$  в этом уравнении и в уравнении (1а). Имеем

$$\frac{p}{p_{\text{O}_2}} \cdot \left(\frac{p}{p_{\text{H}_2}}\right)^2 = \frac{p}{p_{\text{O}_2}} \cdot \left(\frac{p}{p_{\text{H}_2}}\right)^2 \cdot \frac{\left(\frac{p}{p_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2}{\left(\frac{p}{p_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2}.$$

В обеих частях равенства, сокращая на  $p$ , получим

$$\frac{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}.$$

Следовательно, если давление смеси при постоянной температуре изменяется, то выражение

$$\frac{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = K_p \quad (2)$$

остаётся неизменным.

Таким образом это значение не может зависеть от давления или объема, а только от температуры.

$K_p$  — так называемая константа равновесия есть функция только температуры.

Константу равновесия можно также выразить через другие параметры. В физической химии вместо парциальных давлений нередко имеют дело с так называемой концентрацией. Под концентрацией вещества понимается количество молей, заключающихся в единице объема данного вещества. Следовательно, если  $V$  объем 1 моля вещества (1 моль =  $m \cdot \text{кг}$ , где  $m$  — молекулярный вес), то его концентрация выразится

$$c = \frac{1}{V}. \quad (2a)$$

Уравнение состояния газов

$$pV = R'T$$

благодаря этому принимает вид

$$p = cR'T,$$

<sup>1</sup> У автора при выводе связи давления с концентрацией получается противоречие: так как по определению автора концентрация есть число молей в единице объема, то  $c = \frac{M}{V}$ , где  $M$  — число молей (а не  $c = \frac{1}{V}$ ); далее, по уравнению Клапейрона  $pV = MR'T$ , где  $R'$  — газовая постоянная. Разделив это уравнение на  $V$ , получим  $p = cR'T$ . Прим. ред.

где  $c$  не постоянно, а изменяется с  $p$  и  $T$  согласно уравнению. Таким образом при одинаковой температуре концентрация пропорциональна давлению газа. При одинаковой концентрации все газы имеют одинаковое давление, если температура одинакова.

Парциальные давления газов в нашей смеси теперь выразятся

$$\begin{aligned} p_{\text{H}_2} &= R' \cdot c_{\text{H}_2} \cdot T; \\ p_{\text{O}_2} &= R' \cdot c_{\text{O}_2} \cdot T; \\ p_{\text{H}_2\text{O}} &= R' \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot T. \end{aligned}$$

Вводя эти значения в уравнение (2), получаем

$$K_p = R' T \cdot \frac{c_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{H}_2}^2}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

или

$$\frac{c_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{H}_2}^2}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{K_p}{R' T}. \quad (8)$$

Если меняется концентрация составных частей смеси при изотермическом изменении давления, то вид левой части уравнения все же не изменяется. При подстановке

$$\frac{K_p}{R' T} = K_c \quad (3a)$$

имеем

$$K_c = \frac{c_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{H}_2}^2}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2}. \quad (3b)$$

Эта зависимость между  $K_c$  и  $K_p$  справедлива только для данной реакции. В общем случае см. гл. 33.

В дальнейшем все расчеты будут производиться исключительно с  $K_p$ .

Если  $K_p$  рассматривать как данное при опытах с составом смеси, находящейся в равновесии при температуре  $T$  и некотором давлении  $p$ , то максимальная работа реакции может быть подсчитана. Уравнение (1a) может быть написано в виде

$$A = R_k \cdot T \cdot \ln \left[ p \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^2} \right],$$

следовательно, при помощи уравнения (2) также

$$A = R_k \cdot T \cdot \ln \frac{p}{K_p} \quad (4)$$

или при помощи уравнения (3a) и  $R_k T = pV$

$$A = R_k \cdot T \cdot \ln (VK_p). \quad (5)$$

Также и эти уравнения справедливы только для данной реакции или подобной ей, т. е. с одинаковым изменением числа молекул.

Изменение энтропии при изотермо-изобарической реакции, согласно уравнению (3а) гл. 29, выражается

$$S = \frac{A - U}{T},$$

следовательно,

$$S = R_k \cdot \ln \frac{p}{K_p} - \frac{U}{T},$$

т. е. на эту величину энтропия 2 молей водяного пара отличается от суммы энтропий кислорода и водорода, необходимых для образования этого пара (1 моль кислорода и 2 моля водорода).

В дальнейшем приведен пример сгорания водорода или диссоциации водяного пара. Обобщение приведенного вывода для любых реакций газов дается в гл. 33.

## 32. Диссоциация водяного пара

Если дана константа равновесия  $K_p$ , то может быть подсчитан состав газов в состоянии равновесия или степень диссоциации. Для этой цели вместо парциальных давлений введем состав смеси, выраженный в объемных частях. Пусть будет

$$r(\text{H}_2) + r(\text{O}_2) + r(\text{H}_2\text{O}) = 1. \quad (6)$$

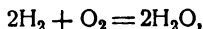
Тогда

$$\frac{p_{\text{H}_2}}{p} = r(\text{H}_2), \quad \frac{p_{\text{O}_2}}{p} = r(\text{O}_2), \quad \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p} = r(\text{H}_2\text{O}),$$

вследствие чего получаем

$$K_p = p \frac{r(\text{O}_2) \cdot r(\text{H}_2)^2}{r(\text{H}_2\text{O})^2}. \quad (7)$$

Дальнейшее соотношение устанавливается из того соображения, что в диссоциирующей смеси свободный кислород и водород могут находиться только в тех пропорциях, в которых они содержатся в водяном паре, следовательно, согласно



т. е. в отношении 2:1. Поэтому

$$\frac{r(\text{H}_2)}{r(\text{O}_2)} = 2. \quad (8)$$

Для двух диссоциирующих количеств получаем уравнение

$$r(\text{H}_2) + r(\text{O}_2) = r(x), \quad (9)$$

где  $r(x)$ , следовательно, объем гремучего газа, заключающийся в 1 м<sup>3</sup> диссоциирующего водяного пара. Далее, при помощи уравнений (8), (9) и (6) имеем

$$\left. \begin{aligned} r(\text{H}_2) &= \frac{2}{3} r(x); \\ r(\text{O}_2) &= \frac{1}{3} r(x); \\ r(\text{H}_2\text{O}) &= 1 - r(x) \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

и благодаря этому из уравнения (7)

$$K_p = p \cdot \frac{4}{27} \cdot \frac{r^3(x)}{[1 - r(x)]^2}. \quad (11)$$

Здесь, если  $K_p$  известно,  $r(x)$  является единственным неизвестным, которое, таким образом, может быть определено из уравнения (11).

Из этого видно, что при изменении давления  $p$  также изменяется и объемный состав в противоположность не реагирующим смесям.

Состав смеси может быть дан не в объемных частях  $r(x)$ , а в весовых частях  $g(x)$ , при этом мы можем произвести пересчет из одних частей в другие, как указано в гл. 5, кн. 1 т. I. Средний молекулярный вес смеси выражается

$$m = 32 \cdot r(\text{O}_2) + 2 \cdot r(\text{H}_2) + 18 \cdot r(\text{H}_2\text{O}).$$

Тогда при помощи уравнения (10) получим

$$m = 18 - 6 \cdot r(x). \quad (12)$$

Отсюда уже следует, что молекулярный вес и вместе с тем плотность или удельный вес становятся при неполной диссоциации меньше, чем без нее ( $m = 18$  для  $\text{H}_2\text{O}$ ).

При помощи уравнения (12) имеем

$$g(x) = \frac{32 \cdot r(\text{O}_2) + 2 \cdot r(\text{H}_2)}{18 - 6 \cdot r(x)},$$

следовательно, при помощи уравнения (10)

$$g(x) = \frac{12 \cdot r(x)}{18 - 6 \cdot r(x)} = \frac{2 \cdot r(x)}{3 - r(x)} \quad (13)$$

или, наоборот,

$$r(x) = \frac{3 \cdot g(x)}{2 + g(x)}. \quad (13a)$$

Благодаря этому весовые и объемные части взаимно сравниваются.

Из уравнения (11) при помощи уравнения (13a) для  $K_p$  получаем

$$K_p = p \frac{g(x)^3}{[1 - g(x)]^2 \cdot [2 + g(x)]}. \quad (14)$$

Диссоциированное количество, выраженное в весовых долях от всего количества до диссоциации, называется степенью диссоциации. Заменяя  $g(x)$  через  $\alpha$ , имеем

$$K_p = p \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)}. \quad (14a)$$

Если  $\alpha$  измерено при определенной температуре и каком-либо давлении, то  $K_p$  теперь может быть определено<sup>1</sup>, и при помощи уравнения (14a) мы можем также получить степень диссоциации для всякого другого давления (при той же температуре).

Далее из уравнения (4) также может быть определена максимальная работа процесса сгорания.

Согласно опытам Нернста и Вартенберга (Wartenberg) водяной пар при 257° абс. диссоциирует на  $1,79 \cdot 10^{-2}$ , если его давление  $1,033 \text{ кг/см}^2$ . Какова будет степень диссоциации при одинаковой температуре, но при давлении в 10, 5, 0,5, 0,1 и 0,01  $\text{кг/см}^2$ ?

<sup>1</sup> По поводу методов измерения см., например, Nernst, Theoretische Chemie и Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen.



Из уравнения (14а) при  $p$ , выраженном в  $\text{кг/см}^2$ , получим

$$K_p = 1,033 \cdot \frac{1,79^3}{100^3 (1 - 0,0179)^2 (2 + 0,0179)} = \frac{3,042}{100^3}$$

При  $p$  в  $\text{кг/м}^2$  будет

$$K_p = \frac{3,042}{100}$$

Из уравнения

$$\frac{3,042}{100^3} = p \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 \cdot (2 + \alpha)}$$

можно было бы определить значение  $\alpha$  для любого давления, однако же этот способ не совсем удобен. Зато, наоборот, просто могут быть определены давления для данной степени диссоциации. При

$$p = 3,042 \cdot \frac{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)}{(100\alpha)^3}$$

имеем для

$100\alpha = 0,5$	$0,75$	$0,8$	$1$	$1,5$	$2$	$3$	$5$	$10\%$
$p = 48,3$	$14,2$	$11,8$	$6,0$	$1,76$	$0,738$	$0,215$	$0,045$	$0,005 \text{ ата}$

На фиг. 80 значения  $100\alpha$  отложены по оси ординат, а давления по оси, абсцисс, получаем

$p = 10$	$5$	$0,5$	$0,1$	$0,001 \text{ ата}$
$100\alpha = 0,87$	$1,07$	$2,30$	$3,64$	$\sim 7,5\%$

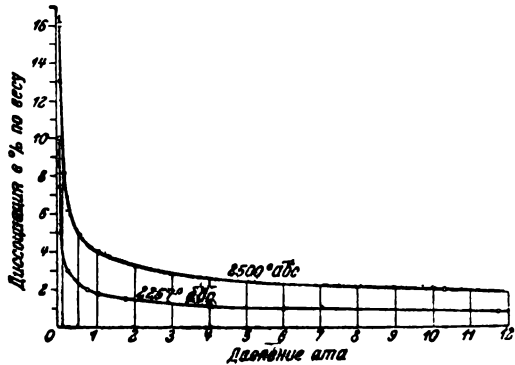
Таким образом степень диссоциации, начиная с  $1 \text{ ата}$ , с повышением давления убывает медленно; напротив, с понижением давления, а именно от  $1$   $\text{ата}$  и ниже, она быстро возрастает.

В двигателях внутреннего сгорания водяной пар в продуктах сгорания может обладать парциальным давлением от долей атмосферы до целых атмосфер в зависимости от рода горючего. Пока, следовательно, его температура выше  $2000^\circ$ , он все время может быть диссоциирован от  $1$  до  $3\%$  веса.

Избыток кислорода уменьшает степень диссоциации. Одновременная диссоциация углекислоты также изменяет соотношения. Вообще поскольку дело касается соотношений при состоянии равновесия, общая степень диссоциации должна быть определена по так называемому равновесию водяного газа (гл. 43).

При температурах, наблюдаемых в пароперегревателях (приблизительно до  $500^\circ$ ), степени диссоциации, как вследствие более низких температур, так и вследствие высоких давлений, очень незначительны. Уже при  $727^\circ \text{C}$  ( $1000^\circ \text{ абс.}$ ) согласно Нернсту  $100 \alpha = 1,39 \cdot 10^{-5}$  при  $10 \text{ ата}$  и  $3 \cdot 10^{-5}$  при  $1 \text{ ата}$ , следовательно, неизмеримо малы.

**Изотерма диссоциирующего водяного пара.** Как изменяется давление и объем данного количества водяного пара, когда температура сохраняется постоянной и настолько высокой, что водяной пар заметно диссоциирует, например от  $2000$  до  $3000^\circ \text{C}$ , видно из следующего.



Фиг. 80.

Объем моля диссоциирующего пара, который мы можем рассматривать газообразным, может быть определен, как и для всякой другой газовой смеси, из уравнения

$$pV_{\mu} = R'T$$

при  $R' = 848$ .

Так как, однако, при изотермическом расширении и сжатии изменяются не только давление и объем, но также и химический состав, а вместе с тем и молекулярный вес, то объем моля не является точной мерой для удельного объема  $v$ , так как последний выражается

$$v = \frac{V_{\mu}}{m},$$

причем  $\frac{v}{V_{\mu}}$  постоянно только тогда, когда  $m$  остается постоянным. Теперь в нашем случае согласно уравнению (12)

$$m = 18 - 6 \cdot r(x)$$

или при помощи уравнения (13а)

$$m = \frac{36}{2 + g(x)}$$

или

$$m = \frac{36}{2 + a},$$

поэтому

$$V_{\mu} = \frac{36 \cdot v}{2 + a},$$

следовательно,

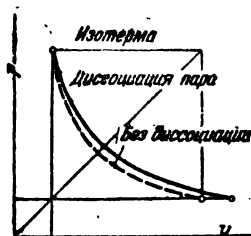
$$p \cdot \frac{36 \cdot v}{2 + a} = R'T,$$

или

$$p \cdot v = \frac{R'}{18} \left( 1 + \frac{a}{2} \right) T,$$

или

$$p \cdot v = 47,1 \left( 1 + \frac{a}{2} \right) T. \quad (15)$$



Фиг. 81.

Здесь  $a$  есть функция  $p$  соответственно уравнению (14а). Для недиссоциированного газообразного водяного пара будет

$$pv = 47,1T$$

и изотерма протекает, как равнобокая гипербола.

Согласно уравнению (15)  $v$  при одинаковом  $p$  больше, чем согласно характеристическому уравнению для газов, так как  $a > 0$ . Изотерма водяного пара, следовательно, при очень высоких температурах (свыше 2 000—3 000°) падает медленнее, чем гипербола (фиг. 81).

Максимальная работа может быть определена либо из уравнения (4) при помощи определенного ранее значения  $K_p$ :

$$A = 1,985 \cdot T \cdot \ln \frac{p}{K_p},$$

или, так как согласно уравнению (14а)

$$\frac{p}{K_p} = \frac{(1-a)^2(2+a)}{a^3},$$

следующим образом

$$A = 1,985 \cdot T \cdot \ln \frac{(1-\alpha)^2 \cdot (2+\alpha)}{\alpha^3}.$$

При малых степенях диссоциации можно полагать

$$\ln \frac{(1-\alpha)^2 \cdot (2+\alpha)}{\alpha^3} \approx \ln \frac{2}{\alpha^3}.$$

Для  $T = 2257^\circ$  абс.  $p = 1,033$  кг/см<sup>2</sup>,  $\alpha = 0,0179$ , отсюда следует, что

$$A = 57\,053 \text{ кал.}$$

Это относится к сгоранию 2 молей водорода или диссоциации 2 молей водяного пара. Для 1 моля Н<sub>2</sub> или Н<sub>2</sub>О будет

$$A = 28\,526 \text{ кал/мол.}$$

Теплота химической реакции 1 моля Н<sub>2</sub> содержит, наоборот,

$$W_p = 57\,600 \text{ кал/мол}$$

при сгорании в водяной пар обычной температуры.

При  $p = 10$  ата при той же температуре

$$A = 33\,685 \text{ кал/мол;}$$

для  $p = 50$  ата

$$A = 37\,400 \text{ кал/мол.}$$

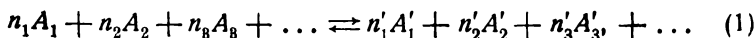
Дальнейшее по поводу диссоциации водяного пара и влияния температуры на диссоциацию, а также по поводу максимальной работы при более низких температурах изложено в гл. 42.

### 33. Равновесие при постоянной температуре любых газовых реакций

Установление зависимости в предыдущей главе между константой равновесия и термодинамическими параметрами при диссоциации водяного пара может быть применено к любым газовым реакциям с любым количеством участвующих веществ. Пусть между газами



происходит реакция по схеме



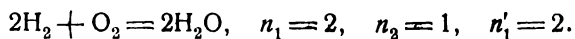
где  $A_1, A_2, A_3$  здесь нужно рассматривать как начальные вещества,  $A'_1, A'_2$  — как конечные, если реакция протекает слева направо, и обратно — если реакция протекает справа налево. В смеси находятся в равновесии известные количества всех веществ, причем эти количества могут быть определены, если известны их парциальные давления; пусть они будут

$$p_1, p_2, p_3, \dots, p'_1, p'_2, p'_3 \dots$$

и, следовательно, общее давление газа

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p'_1 + p'_2 + p'_3 + \dots$$

$n_1, n_2 \dots n'_1, n'_2$  суть числа молекул, с которыми данные газы участвуют в реакции; например, при реакции



Представим себе, что на схеме фиг. 79 в резервуаре  $I$ , где происходит реакция, имеется столько пропускных окон, сколько составных частей, причем каждая составная часть имеет свое окно. К ним присоединяются большой емкости резервуары, в которых заключены соответствующие газы при давлениях  $p_1, p_2 \dots p'_1, p'_2$  и температуре  $T$ . Если реакция протекает слева направо, то из резервуаров  $I', 2', 3'$  газы непрерывно убывают, а в резервуары  $1, 2, 3$  газы непрерывно поступают из резервуара  $I$ , где происходит реакция.

Подача газа осуществляется при помощи поршневых двигателей, которые все время берут газ из запасных резервуаров  $1, 2, 3$ , находящихся при давлении  $p$  и температуре  $T$ , дают им изотермически расширяться до парциальных давлений и перекачивают в резервуар  $I$ .

Отсасывание производится при помощи компрессоров способом, указанным в гл. 31, причем продукты реакции все отдельно доводятся до давления  $p$ .

Работа двигателя для 1 моля газа объема  $V_\mu$  равна, как в гл. 31, при расширении с  $p$  до  $p_1$

$$pV_\mu \ln \frac{p}{p_1},$$

поэтому для  $n_1$  молей газа  $1$

$$n_1 p V_\mu \ln \frac{p}{p_1},$$

для  $n_2$  молей газа  $2$

$$n_2 p V_\mu \ln \frac{p}{p_2}$$

и так далее.

Работа компрессора также для  $n'_1$  молей газа  $1'$

$$n'_1 p V_\mu \ln \frac{p}{p'_1},$$

для  $n'_2$  молей газа  $2'$

$$n'_2 p V_\mu \ln \frac{p}{p'_2}$$

и так далее.

$V_\mu$  имеет везде одинаковое значение, так как объемы молей всех газов при одинаковом давлении  $p$  и одинаковой температуре  $T$  одинаковы.

Общая работа  $L'$  всех двигателей и компрессоров будет иметь вид

$$L' = n_1 p V_\mu \ln \frac{p}{p_1} + n_2 p V_\mu \ln \frac{p}{p_2} + \dots \\ - n'_1 p V_\mu \ln \frac{p}{p_1} - n'_2 p V_\mu \ln \frac{p}{p_2} - \dots$$

Если при сохранении всех прочих величин изменить давление в резервуаре, где происходит реакция, и обозначить новые давления так же, как и старые, но в скобках  $(p)$ ,  $(p_1)$ ,  $(p'_1)$ , то теперь вся совершенная работа выразится

$$(L)' = n_1 p V_\mu \ln \frac{p}{(p_1)} + n_2 p V_\mu \ln \frac{p}{(p_2)} + \dots \\ - n'_1 p V_\mu \ln \frac{p}{(p_1)'} - n'_2 p V_\mu \ln \frac{p}{(p_2)'} - \dots$$

Согласно второму началу  $L = (L)$ . Приравнявая правые части уравнений, все члены, содержащие  $\ln p$ , а также произведение  $pV$  выпадают и получается

$$-n_1 \cdot \ln p_1 - n_2 \cdot \ln p_2 - \dots + n'_1 \cdot \ln p'_1 + n'_2 \cdot \ln p'_2 + \dots = \\ = -n_1 \cdot \ln (p_1) - n_2 \cdot \ln (p_2) - \dots + n'_1 \cdot \ln (p_1)' + n'_2 \cdot \ln (p_2)' + \dots$$

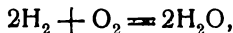
или при соединении логарифмов и опускании  $\ln$

$$\frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \dots}{p_1^{n'_1} \cdot p_2^{n'_2} \dots} = \frac{(p_1)^{n_1} \cdot (p_2)^{n_2} \dots}{(p_1)'^{n'_1} \cdot (p_2)'^{n'_2} \dots}$$

Если, следовательно, давление смеси изменяется при постоянной температуре, то эта функция отношения парциальных давлений остается постоянной

$$\frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \cdot p_3^{n_3} \dots}{p_1^{n'_1} \cdot p_2^{n'_2} \cdot p_3^{n'_3} \dots} = K_p. \quad (2)$$

Это есть значение постоянной равновесия  $K_p$  для общего случая газовой реакции. Для частного случая, рассмотренного в предыдущей главе,



отсюда следует при

$$n_1 = 2, \quad n_2 = 1, \quad n'_1 = 2,$$

$$v_1 = p_{\text{H}_2}, \quad p_2 = p_{\text{O}_2}, \quad p'_1 = p_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2},$$

т. е. получаем прежнее выражение. Уравнение (2) было задолго до его термодинамического вывода найдено норвежскими учеными Гульбергом и Вааге (Guldberg и Waage).

В химии оно известно под названием закона действующих масс и применяется обычно при задании веществ концентрациями (см. гл. 31) вместо парциальных давлений.

При

$$\begin{aligned} p_1 &= c_1 R' T, \\ p_2 &= c_2 R' T, \\ &\dots \\ p'_1 &= c'_1 R' T \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

Из уравнения (2) имеем

$$K_p = \frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3}}{c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \cdot c_3'^{n_3'}} \cdot (R' T)^{n_1 + n_2 + \dots - n_1' - n_2' - \dots}$$

Следовательно, при одинаковой температуре отношение в этом выражении остается неизменным:

$$K_c = \frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \dots}{c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \cdot c_3'^{n_3'} \dots} \quad (3)$$

Из предыдущего уравнения следует соотношение между  $K_c$  и  $K_p$ :

$$K_p = K_c \cdot (RT)^\nu \quad (4)$$

если полагать, что

$$\nu = n_1 + n_2 + \dots - n_1' - n_2' - \dots \quad (5)$$

Уравнение (2) или равнозначное ему уравнение (3) названо Нернстом изотермой реакции.

Согласно полученному выше выражению значение максимальной работы будет

$$L' = p V_\mu \cdot \ln \frac{\left(\frac{p}{p_1}\right)^{n_1} \cdot \left(\frac{p}{p_2}\right)^{n_2} \dots}{\left(\frac{p}{p_1'}\right)^{n_1'} \cdot \left(\frac{p}{p_2'}\right)^{n_2'} \dots}$$

Объединяя все члены, содержащие  $p$ , и обозначая соотношение остальных  $p_1, p_2$  через  $\frac{1}{K_p}$ , и так как  $p V_\mu = R' T$ ,  $R_k = \frac{1}{427} R'$ , получим работу в калориях в виде уравнения

$$A = R_k \cdot T \cdot \ln \frac{p^\nu}{K_p} \quad (6)$$

или, уравнения (4),

$$A = - R_k T \cdot \ln (V_\mu^\nu \cdot K_c) \quad (6a)$$

Для приведенного выше примера при  $\nu = 1$  уравнение (4) в гл. 31 становится частным случаем уравнения (6a).

## Максимальная работа при различной величине начальных и конечных давлений газов

В предыдущих выводах было предположено, что все реагирующие газы до и после реакции имеют то же давление  $p$ , следовательно, соответственно уравнению  $p = cR'T$ , и одинаковую концентрацию  $c$ .

Неравные давления и концентрации как до, так и после реакции даются, например, тогда, когда водород сгорает не с чистым кислородом, а с воздухом; кислород тогда имеет перед реакцией только свое парциальное давление в воздухе —  $0,21p$ , а водяной пар в конечном продукте сгорания, состоящем из азота и водяного пара, имеет также свое парциальное давление; ясно, что условие равновесия уравнения (2) благодаря нейтральным примесям не получит изменения; в выражение для  $K_p$  следует теперь, как и раньше, ввести парциальные давления отдельных веществ в смеси, сумма которых теперь меньше  $p$ .

Наоборот, работа реакции испытывает изменение по сравнению с предыдущим, так как общее давление  $p$  начальных и конечных веществ теперь только должно быть восстановлено. Это сжатие и расширение, как и раньше, осуществляется изотермически обратимо при помощи компрессора и двигателей. Если  $P_1, P_2 \dots P'_1, P'_2 \dots$  — неравные начальные и конечные давления, то при расширении с  $P_1$  до  $p$  совершается работа  $n_1 R'T \ln \left( \frac{P_1}{p} \right)$ ; если  $P_1 < p$ , то значение работы отрицательно. Сжатием с  $p$  до  $P'_1$  обуславливается большая затрата работы, а именно  $n'_1 R'T \ln \frac{P'_1}{p}$ .

К предыдущему значению работы, следовательно, присоединяется величина

$$n_1 R'T \ln \frac{P_1}{p} + n_2 R'T \ln \frac{P_2}{p} + \dots - n'_1 R'T \ln \frac{P'_1}{p} - n'_2 R'T \ln \frac{P'_2}{p} - \dots,$$

для которого можно написать

$$R'T \cdot \ln \left[ \frac{1}{p^v} \cdot \frac{P_1^{n_1} \cdot P_2^{n_2}}{P'_1 n'_1 \cdot P'_2 n'_2} \right].$$

Общее значение работы тогда будет

$$A = R'T \cdot \ln \frac{p^v}{K_p} + R'T \cdot \ln \left[ \frac{1}{p^v} \cdot \frac{P_1^{n_1} \cdot P_2^{n_2}}{P'_1 n'_1 \cdot P'_2 n'_2} \dots \right], \quad (7)$$

или

$$A = -R'T \cdot \ln K_p + R'T \cdot \ln \frac{P_1^{n_1} \cdot P_2^{n_2}}{P'_1 n'_1 \cdot P'_2 n'_2},$$

или

$$A = -R'T \cdot \ln K_p + R'T \cdot \sum_n \ln P,$$

причем суммирование должно быть сделано алгебраически, а конечные продукты введены с отрицательным знаком.

Если примешаны нейтральные вещества, то, строго говоря, к этому присоединяется работа расширения или сжатия этих веществ от начального до их конечного парциального давления.

Однако не рекомендуется вводить это условие в приведенное выше уравнение.

Уравнение (7) имеет применение в гл. 44.

### 34. Зависимости константы химического равновесия от температуры. Уравнение Вант-Гоффа (van't Hoff).

В предыдущей главе было показано, каково влияние изменения давления или объема при постоянной температуре  $T$  на состав смеси, находящейся в равновесии, и каким образом может быть подсчитана максимальная работа газовой реакции при этой температуре, если из опытов известна константа равновесия или состав смеси при данных параметрах —  $p$  и  $T$ . Теперь речь идет о том, чтобы от известной константы равновесия при одной определенной температуре перейти к константе при любой температуре. Спрашивается, например, если известна степень диссоциации углекислоты при  $2000^\circ$ , то какова она будет при  $1000^\circ$  и  $2500^\circ$  (при постоянном или переменном давлении или объеме).

Зависимость константы равновесия  $K_p$  или  $K_c$  от температуры имеет вообще большое значение для выяснения протекания реакции.

Общее уравнение, благодаря которому выражается зависимость максимальной работы от температуры, было получено в гл. 29, уравнение (4), из объединения первого и второго начал термодинамики:

$$\Delta - W_v = T \cdot \left( \frac{d\Delta}{dT} \right)_v. \quad (1)$$

Но согласно уравнению (6) предыдущей главы для изотермических реакций

$$\Delta = -R'_k T \cdot \ln(V^v \cdot K_c). \quad (2)$$

Дифференцируя уравнение (2) по  $T$  при постоянном объеме  $V$ , отсюда имеем

$$\left( \frac{d\Delta}{dT} \right)_v = -R'_k \cdot \ln(V^v \cdot K_c) - R'_k T \cdot \frac{d \ln K_c}{dT}. \quad (2')$$

Подставляя это значение и  $\Delta$  из уравнения (2) в уравнение (1), получим

$$-R'_k T \cdot \ln(V^v \cdot K_c) - W_v = -R'_k T \cdot \ln(V^v \cdot K_c) - R'_k T \cdot \frac{d \ln K_c}{dT}$$

или

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{W_v}{R'_k T^2}. \quad (3)$$

Это есть уравнение Вант-Гоффа, из которого видна зависимость постоянной равновесия  $K_c$  от температуры (и теплоты химической реакции). Уравнение (3) названо Нернстом изохорой реакции. В даль-



нейшем все подсчеты будут производиться с  $K_p$ . Так как согласно гл. 33 по уравнению (4)

$$K_p = K_c \cdot (R'_k T)^\nu,$$

то, логарифмируя, получим

$$\ln K_c = \ln K_p - \nu \cdot \ln R'_k - \nu \cdot \ln T,$$

следовательно

$$d \ln K_c = d \ln K_p - \nu \frac{dT}{T},$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{d \ln K_p}{dT} - \frac{\nu}{T}.$$

Благодаря этому уравнение (3) принимает вид

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{W_v}{R'_k T^2} + \frac{\nu}{T} = \frac{W_v + \nu R'_k T}{R'_k T^2}.$$

Согласно гл. 20 в конце

$$W_v + \nu R'_k T = W_p,$$

т. е. сумма слева от знака равенства равна теплоте химической реакции при постоянном давлении. Поэтому из предпоследнего уравнения имеем

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{W_p}{R'_k T^2}. \quad (4)$$

Это уравнение вполне аналогично с уравнением (3) и определяет зависимость константы равновесия от температуры, только в уравнении (4) мы имеем  $K_p$  вместо  $K_c$  и теплоту реакции  $W_p$  вместо  $W_v$ .

### Изменение максимальной работы с температурой при постоянном давлении

Согласно гл. 33 уравнения (6)

$$A = R'_k T \cdot \ln p^\nu - R'_k T \cdot \ln K_p.$$

Дифференцируя это уравнение по  $T$  при постоянном  $p$ , имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{dA}{dT}\right)_p &= R'_k \cdot \ln p^\nu - R'_k \cdot \ln K_p - R'_k T \cdot \frac{d \ln K_p}{dT} = \\ &= R'_k \cdot \ln \frac{p^\nu}{K_p} - R'_k T \cdot \frac{d \ln K_p}{dT}. \end{aligned}$$

Из приведенного выше уравнения (4) и уравнения (6) гл. 33 следует

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_p = \frac{A}{T} - \frac{W_p}{T}$$

или

$$A - W_p = T \cdot \left(\frac{dA}{dT}\right)_p. \quad (5)$$

Это уравнение точно соответствует выведенному выше уравнению (1), но для изотермо-изобарических реакций, а не для изотермических реакций при постоянном объеме<sup>1</sup>. В гл. 36—46 применяется почти исключительно это уравнение, а не уравнение (1).

**Общие выводы.** Из уравнения (4) можно сделать заключение относительно общего протекания химических процессов, если известна их теплота реакции при постоянном давлении  $W_p$ .

$W_p$  может быть положительным или отрицательным, смотря по тому, протекает ли реакция с выделением тепла (как, например, сгорание  $H_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  и так далее с кислородом) или с поглощением тепла, как, например, образование окиси азота при сгорании азота воздуха с кислородом („сгорание воздуха“). Значение  $\frac{d \ln K_p}{dT}$ , а также  $\frac{d \ln K_c}{dT}$ , таким образом, согласно уравнениям (3) и (4) положительно при экзотермических реакциях.

Какое же это имеет значение для протекания реакции? Мы имели

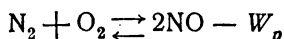
$$K_p = \frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \dots}{p_1^{n'_1} \cdot p_2^{n'_2} \dots}$$

и

$$K_c = \frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \dots}{c_1^{n'_1} \cdot c_2^{n'_2} \dots}$$

Положительное значение этих отношений прежде всего говорит, что  $\ln K_p$  или  $\ln K_c$  и, следовательно, также и  $K_p$  или  $K_c$  с возрастающей температурой возрастают. Но  $K_c$  или  $K_p$  могут быть больше только в том случае, если концентрации или парциальные давления начальных веществ, стоящие в числителе, будут больше, а следовательно, таковые же конечных продуктов, стоящие в знаменателе, будут меньше. Возрастающей температуре соответствует, таким образом, при реакциях с положительной теплотой реакции возрастающий распад конечных продуктов. Так, например, с возрастающей температурой увеличивается диссоциация водяного пара, так как образование и водяного пара и углекислоты сопровождается выделением тепла.

Если, наоборот,  $\frac{d \ln K_c}{dT}$  отрицательно при эндотермических реакциях, то  $K_c$  и  $K_p$  с возрастающей температурой становятся меньше. Это обуславливает то, что концентрации начальных веществ, например, в реакции



с возрастающей температурой убывают, так что, таким образом, смесь содержит тем больше окиси азота, чем выше температура.

<sup>1</sup> В предисловии к книге F. Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem, Нернст вывел зависимость между обоими уравнениями и обосновал уравнение (5) другим способом.

Знак, стоящий перед величиной теплоты химической реакции, определяет, следовательно, влияние температуры на какую-либо реакцию.

### 35. Определение константы равновесия при любых температурах по ее значению при какой-либо одной температуре

Если из опытов известна константа равновесия для какой-либо температуры  $T_0$ , то можно определить ее значение для какой-либо другой температуры и того же давления при помощи уравнения (4) гл. 34.

Это уравнение

$$d \ln K_p = \frac{W_p}{R_k T^2} dT$$

при интегрировании дает

$$\ln (K_p)_T = \ln (K_p)_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{W_p}{R_k T^2} dT.$$

Интеграл может быть определен только, если известна величина  $W_p$  и ее зависимость от  $T$  (гл. 23). В гл. 40 и дальше об этом говорится более подробно. В не слишком широких пределах теплота реакции в большинстве случаев изменяется лишь незначительно в зависимости от температуры. Тогда мы можем для ограниченной области температур с достаточным приближением считать  $W_p = \text{const}$ . Благодаря этому имеем

$$\int_{T_0}^T \frac{W_p}{R_k T^2} dT = \frac{W_p}{R_k} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} = \frac{W_p}{R_k} \left( -\frac{1}{T} + \frac{1}{T_0} \right),$$

следовательно,

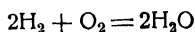
$$\ln (K_p)_T = \ln (K_p)_{T_0} + \frac{W_p}{R_k} \cdot \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

или при десятичных логарифмах и  $R_k' = 1,985 \text{ кал}$

$$\lg (K_p)_T = \lg (K_p)_{T_0} + \frac{W_p}{4,57} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right), \quad (1)$$

**Пример.** Если водяной пар при  $1,033 \text{ кг/см}^2$  давления диссоциирует при  $2275^\circ$  абс. на 1,79 весовых частей, то как велика степень диссоциации при  $1700^\circ$  абс. и том же давлении?

Теплота реакции



равна  $+ 2.57\ 580\ \text{кал}^1$  при температуре около  $15^\circ$ , в то время как здесь имеются в виду температуры реакции приблизительно  $2\ 000^\circ$ . При такой температуре теплота реакции возрастает приблизительно до  $60\ 000\ \text{кал/мол}$ , следовательно, относительно немного. Выбрав это значение, имеем

$$W_p = 2.60\ 000,$$

следовательно,

$$\lg(K_p)_{1\ 700} = \lg(K_p)_{2\ 257} + \frac{2.60\ 000}{4.57} \cdot \left( \frac{1}{2\ 257} - \frac{1}{1\ 700} \right);$$

$$\lg(K_p)_{1\ 700} = \lg(K_p)_{2\ 257} - 3.82;$$

$$\lg \frac{(K_p)_{1\ 700}}{(K_p)_{2\ 257}} = -3.82,$$

следовательно,

$$\frac{(K_p)_{1\ 700}}{(K_p)_{2\ 257}} = \frac{1}{6\ 610}.$$

Константа равновесия при  $1\ 700^\circ$ , следовательно, в  $6\ 610$  раз меньше, чем при  $2\ 257^\circ$  абс. Из этого следует, что диссоциация при  $1\ 700^\circ$  абс. или  $1\ 427^\circ\ \text{C}$  весьма незначительна.

Согласно уравнению (14а) константа равновесия в уравнении степени диссоциации  $\alpha$  выражается

$$K_p^* = p \cdot \frac{\alpha^8}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}.$$

Для малых значений  $\alpha$ , как здесь,

$$K_p \approx p \frac{\alpha^8}{2}.$$

Так как теперь согласно гл. 32 для  $p = 1,0333\ \text{кг/см}^2$  и  $2\ 257^\circ$  абс.

$$(K_p)_{2\ 257} = \frac{3,042}{100^8},$$

то

$$(K_p)_{1\ 700} = \frac{1}{6\ 610} \cdot \frac{3,042}{100^8},$$

откуда

$$\alpha^8 = \frac{2 \cdot 3,042}{6\ 610 \cdot 100^8 \cdot 1,033},$$

или в сотых долях веса

$$100\alpha^8 = \frac{2 \cdot 3,042}{6\ 610 \cdot 1,033},$$

$$100\alpha = 0,096\% ; \quad \alpha \approx \frac{1}{1\ 000}.$$

Таким образом при  $1\ 427^\circ\ \text{C}$  водяной пар диссоциирует только на  $\frac{1}{1\ 000}$  своего веса (из  $1\ \text{кг}$ , следовательно, диссоциируется  $1\ \text{г}$ ). Из непосредственных опытов Нернст нашел, что  $100\alpha = 0,102$ , в то время как наиболее точный подсчет с учетом изменяемости  $W_p$  с температурой дает  $0,108\%$ . Простой приблизительный подсчет с постоянным  $W_p$ , следовательно, в этом случае достаточно точен и верно дает по существу значительное уменьшение диссоциации, если температура меняется от  $2\ 257$  до  $1\ 700^\circ$  абс. При  $2\ 257^\circ$  диссоциирует еще  $17,9\ \text{г}$  на  $1\ \text{кг}$ , при  $1\ 700^\circ$  абс. приблизительно в  $18$  раз меньше.

<sup>1</sup> Если конечным продуктом является жидкая вода, то  $W_p = 2.68\ 200$ ; здесь речь идет о газовой реакции, следовательно, о парообразной воде, для которой теплота реакции на  $600\ \text{кал/кг}$  (или на  $600 \cdot 18,016\ \text{кал/мол}$ ) меньше.

<sup>2</sup> См. также гл. 42.

### 36. Зависимость между максимальной работой и теплотой химической реакции. Термодинамически неопределенная интеграционная константа<sup>1</sup> максимальной работы

В гл. 29 было выведено общее соотношение между максимальной работой  $A$  и теплотой химической реакции  $W_v$  при постоянном объеме

$$A - W_v = T \cdot \left( \frac{dA}{dT} \right)_v. \quad (1)$$

В гл. 34 было выведено аналогичное соотношение

$$A - W_p = T \left( \frac{dA}{dT} \right)_p. \quad (2)$$

Оба уравнения справедливы не только для реакций между газами, а также для реакций между любыми твердыми, жидкими и газообразными телами, так как они обычно опираются на оба начала термодинамики.

В дальнейшем все расчеты будут производиться при помощи уравнения (2), так как при реакциях между твердыми или жидкими веществами постоянство объема обуславливает значительно более сложные соотношения, чем постоянство внешнего давления<sup>2</sup>, к тому же последнее на практике поддерживается естественным образом. Уравнение (2) может быть приведено к более простому виду. Если в правой части отбросить индекс, раз навсегда установив, что дальнейшие изменения будут при постоянном давлении верны, то имеем

$$A dT - T dA = W_p dT.$$

Выражение в левой части при делении на  $T^2$  становится полным дифференциалом. При

$$\frac{A dT - T dA}{T^2} = \frac{W_p}{T^2} dT$$

имеем

$$-d \left( \frac{A}{T} \right) = \frac{W_p}{T^2} dT.$$

Интегрируя, получаем

$$\frac{A}{T} = - \int \frac{W_p}{T^2} dT + C. \quad (3)$$

Если  $W_p$  и его зависимость от  $T$  предполагается известным и нам необходимо определить  $A$  из уравнения (3), то должна была бы быть известна постоянная интегрирования  $C$ . Последняя не может быть выбрана произвольно, но должна обладать вполне определенным значением, так как иначе максимальная работа вообще не могла бы быть однозначной определенной величиной.

<sup>1</sup> Постоянная интегрирования. (Прим. ред.)

<sup>2</sup> Нернст, Предисловие к книге Pollitzer, Die Berechnung chemische Affinitäten nach dem Nernstchen Wärmetheorem.

Обычный путь для определения этой постоянной из двух общих значений  $A_0$  и  $T_0$  не приводит к цели, так как  $A_0$  не известно ни для одной температуры. В гл. 33 выведено было другое выражение для  $A$ , и именно

$$A = R'_k \cdot T \cdot \ln \frac{p^v}{K_p}, \quad (4)$$

что в соединении с уравнением (3) дает

$$-\int \frac{W_p}{T^2} dT + C = R'_k \cdot \ln \frac{p^v}{K_p},$$

следовательно,

$$C = R'_k \cdot \ln \frac{p^v}{K_p} + \int \frac{W_p}{T^2} dT.$$

Итак, для того чтобы было возможно определить постоянную интегрирования  $C$ , необходимо еще знать кроме теплоты реакции и ее зависимости от температуры и константы равновесия  $K_p$  при температуре  $T$  (и данном давлении  $p$ ). Значение этой постоянной может быть определено только опытным путем. Отсюда явствует, что максимальная работа химических реакций не может быть определена только из одних термодинамических данных, поскольку до сего времени мы имеем только два основных начала термодинамики. Но если бы при помощи какого-либо закона или принципа подобно обоим известным началам термодинамики значение  $A$  могло быть определено только из термодинамических данных, то при помощи приведенной выше зависимости могла быть также определена и константа равновесия  $K_p$ , и эта последняя могла быть, следовательно, подсчитана на основании чисто термодинамических данных. Благодаря этому был бы сделан громадный шаг вперед в области применения термодинамики к химическим реакциям.

Это и достигается при помощи тепловой теоремы<sup>1</sup> Нернста. Для дальнейшего целесообразно привести уравнение (3) в несколько измененный вид. Выражение

$$\int \frac{W_p}{T^2} dT$$

может быть преобразовано интегрированием по частям в

$$\int \frac{W_p}{T^2} dT = -\frac{W_p}{T} + \int \frac{1}{T} dW_p,$$

вследствие чего из уравнения (3) имеем

$$A = W_p - T \cdot \int \frac{dW_p}{T} + CT. \quad (3a)$$

Отсюда также следует при помощи уравнения (2)

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_p = -\int \frac{dW_p}{T} + C. \quad (4)$$

<sup>1</sup> Nachrichten von der Königl. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Göttingen. Mathem. — phys. Klasse, 1906. Heft 1.

Nernst W., Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen.

Так как согласно гл. 28

$$\frac{dA}{dT} = S,$$

где  $S$  есть разность значений энтропий до и после реакции, то будет также справедливо выражение

$$S = - \int \frac{dW_p}{T} + C. \quad (5)$$

Таким образом с точностью до постоянной интегрирования изменение энтропии идентично с

$$- \int \frac{dW_p}{T}.$$

### 37. Общее протекание теплоты химической реакции и максимальной работы в зависимости от температуры. Реакции между твердыми телами. Состояние в точке температуры абсолютного нуля

Если бы теплота реакции не зависела от температуры, следовательно,  $W_p = \text{const}$ ,  $dW_p = 0$ , то между величинами  $A$  и  $W_p$  существовала бы весьма простая зависимость. Согласно уравнению (3а) гл. 36 мы имели бы

$$A = W_p + CT.$$

Если отложить  $W_p$  и  $A$  по оси ординат, а  $T$  по оси абсцисс, то  $W_p$  изобразилось бы горизонтальной прямой, а  $A$  — наклонной, которая шла бы вниз или вверх в зависимости от того, отрицательно ли или положительно  $C$  (фиг. 82).

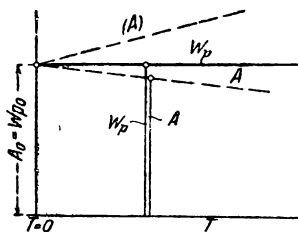
При температуре абсолютного нуля  $A$  и  $W_p$  были бы равны  $A_0 = W_{p0}$ . Последнее обстоятельство имеет место и тогда, когда  $W_p$  непостоянно, так как согласно уравнению

$$A = W_p + T \cdot \frac{dA}{dT}. \quad (1)$$

При  $T=0$  также и  $A = W_p$ <sup>1</sup>. В действительности же  $W_p$  почти никогда не бывает постоянным. В общем согласно гл. 23

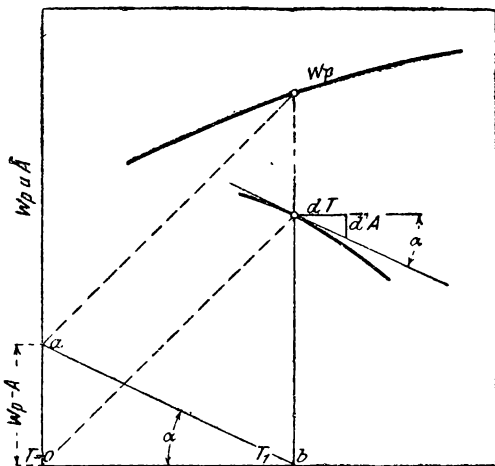
$$\frac{dW_p}{dT} = \sum n (mc_p), \quad (2)$$

<sup>1</sup> Из уравнения (1) равенство  $A = W_p$  при  $T=0$  не следует, так как при  $T=0$   $\frac{dA}{dT}$  может быть равно  $\infty$ . Равенство  $A = W_p$  следует из постулата Нернста, что при  $T=0$   $\frac{dA}{dT} = 0$ . (Прим. ред.)



Фиг. 82.

т. е.  $W_p$  изменяется с температурой по мере изменения алгебраической суммы теплоемкостей начальных веществ и продуктов реакции ( $n =$  числу молекул,  $mc_p =$  молекулярной теплоемкости). Эта сумма может быть и положительной и отрицательной.  $W_p$ , следовательно, может с температурой как убывать, так и возрастать; при одной и той же реакции  $W_p$  может до определенной температуры возрастать, а затем убывать. Если  $W_p$ , как при реакциях сгорания горючих веществ, сравнительно велико, то изменения  $W_p$  с температурой остаются все время относительно малыми, так что сделанное выше первое предположение получает определенный смысл. В других случаях, где  $W_p$  меньше, как, например, при превращении одного вещества в другие, оно может с температурой изменяться значительно. Таким образом в общем  $W_p$



Фиг. 83.

имеет криволинейное протекание (фиг. 83 и 84). Если бы для какой-либо температуры  $T_1$  значение  $A$  было дано ( $A_1$ ), то согласно уравнению (1) можно было бы определить в этом месте направление кривой  $A$ <sup>1</sup>. Мы имели бы согласно уравнению (1)

$$-\frac{dA}{dT} = \frac{W_p - A}{T}.$$

Нужно лишь перенести  $W_p - A$  из начала координат вверх. Линия  $ab$  (фиг. 83) дает направление касательной к кривой  $A$  для  $A_1$ . При помощи постепенного повторения можно получить кривую  $A$  из кривой  $W_p$ . Протекание  $W_p$  зависит, кроме того, от изменений теплоемкости. Ранее было принято, что и для твердых тел

$$c = a + bT$$

во всяком случае над ограниченной областью в особенности также при низких температурах. Далее известно, что молекулярная теплоемкость соединения в общем не точно равна сумме атомных теплоемкостей отдельных составных частей. Иначе было бы

$$\sum n(mc_p) = 0,$$

<sup>1</sup> Нернст.



поэтому также

$$\frac{dW_p}{dT} = 0$$

и

$$W_p = \text{const.}$$

При

$$c = a + bT,$$

следовательно, будет

$$\sum n(mc_p) = a + \beta T,$$

поэтому

$$dW_p = (a + \beta T) dT.$$

Согласно уравнению (4) гл. 36 вследствие этого было бы

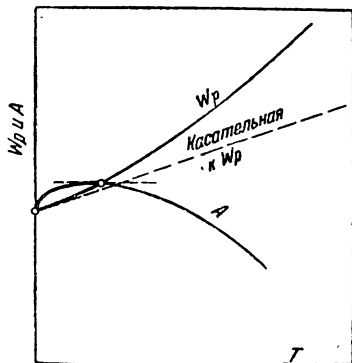
$$\frac{dA}{dT} = - \int \frac{a + \beta T}{T} dT + C = -a \cdot \ln T - \beta T + C.$$

При температуре абсолютного нуля, таким образом, было бы

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T=0} = -a \cdot \ln 0 + C = \pm \infty,$$

смотря по тому, положительно ли  $a$  или отрицательно. Кривая  $A$  согласно этому при  $T=0$  касалась бы оси ординат (фиг. 84), как это еще было указано Вант-Гоффом<sup>1</sup>. Это имело бы место, как это легко видеть, и тогда, если бы  $\frac{dW_p}{dT}$  было какой-либо другой, не линейной функцией  $T$ , пока только  $\frac{dW}{dT}$  для  $T=0$  имеет конечное значение, т. е. касательная кривой  $W_p$  отклоняется от горизонтальной линии.

В настоящее время на основании исследований Нернста, касающихся теплоемкости твердых тел, известно, что при самых низких температурах теплоемкость ведет себя совершенно иначе, чем было принято раньше. Кривые на фиг. 84 будут иметь другой вид; об этом говорится в следующей главе.



Фиг. 84.

### 38. Тепловая теорема Нернста, или третье начало термодинамики

Можно попытаться определить протекание кривых теплоты химической реакции  $W_p$  и максимальной работы  $A$  на основании предположения об изменении теплоемкости до самых низких температур,

<sup>1</sup> Boltzmann-Festschrift, 1904, стр. 233.

как это показано в предыдущей главе. Но в настоящее время еще нет опытных данных о теплоемкостях при очень низких температурах, поэтому такой путь может привести к ненадежным, а при некоторых обстоятельствах даже принципиально неверным результатам. Наиболее верными будут соотношения вблизи температуры абсолютного нуля. Кроме того, благодаря этому чисто термодинамический расчет  $\Delta$  все же не был бы осуществлен, так как  $\Delta$  должно быть известно при одной какой-либо температуре.

Совершенно иной путь был избран Нернстом. Нернст высказал предположение, что максимальная работа для реакции между твердыми (или жидкими) телами будет равна теплоте химической реакции не только при температуре абсолютного нуля, но также очень мало будет отличаться от нее при конечных температурах, не исключая и того случая, когда последние очень низки.

Это и есть тепловая теорема Нернста в ее первоначальном толковании.

Эта гипотеза была основана на том, что обратимо работающие гальванические элементы даже при обычных температурах доставляют электрическую энергию, почти эквивалентную теплоте химической реакции, происходящей в элементе. Далее теорема была подтверждена следствиями, выведенными из нее Нернстом, поскольку при ее помощи мог быть впервые чисто термодинамическим путем предварительно рассчитан целый ряд случаев равновесий химических реакций<sup>1</sup>. Опыты с теплоемкостью при очень низких температурах, произведенные Нернстом, а также опыты, для производства которых он дал своей теоремой повод, привели к неожиданным результатам и дали окончательное обоснование теоремы.

Если сравнить приведенное в гл. 37 фиг. 84 протекание  $\Delta$  и  $W_p$  вблизи температуры абсолютного нуля, сделанное на основании более ранних предположений, то обнаружится полная противоположность с положением Нернста. Согласно теореме Нернста кривая  $\Delta$  должна касаться кривой  $W_p$ ; на фиг. 84 она касается оси ординат. Но предположение Нернста влечет за собой еще и дальнейшее следствие.  $\Delta$  именно, пока кривая  $W_p$  при температуре абсолютного нуля имеет наклон, кривая  $\Delta$  должна иметь там горизонтальную касательную, если должно оставаться справедливым основное уравнение (гл. 37)

$$\Delta - W_p = T \cdot \frac{d\Delta}{dT}. \quad (1)$$

Следовательно, тепловая теорема Нернста может тогда совпадать с этим основным уравнением, если кривая  $W_p$  при  $T=0$  имеет не наклонную, а горизонтальную касательную. По теореме Нернста кривая  $W_p$  должна иметь тоже горизонтальную касательную, а не наклонную, как на фиг. 84. Новая тепловая теорема обуславливает такое протекание  $\Delta$  и  $W_p$  при очень низких температурах, какое показано на фиг. 85.

<sup>1</sup> Nernst. Вышеупомянутая работа. Далее F. Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem.

Математическое доказательство того, что это неизбежно, следует из предположения Нернста:

$$\left(\frac{dW_p}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = \left(\frac{dA}{dT}\right)_{T \rightarrow 0}, \quad (2)$$

может быть проведено еще и таким способом. Из уравнения (1) следует

$$\frac{dA}{dT} = \frac{A - W_p}{T} \quad (3)$$

и для  $T=0$

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = \frac{A_0 - W_{p_0}}{0}.$$

$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T \rightarrow 0}$  может иметь или конечную величину или быть равным нулю, как этого требует предположение Нернста, если  $A_0 = W_{p_0}$ . Тогда имеем

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

Эта неопределенность может быть раскрыта путем дифференцирования числителя и знаменателя уравнения (3) по  $T$ :

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = \frac{\frac{dA}{dT} - \frac{dW_p}{dT}}{1}.$$

Тогда при помощи уравнения (2) имеем

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = 0, \quad (4)$$

следовательно, также

$$\left(\frac{dW_p}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = 0. \quad (5)$$

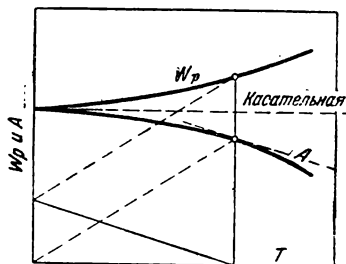
Термодинамически неопределенная постоянная  $C$  в выражении максимальной работы [гл. 36, уравнение (3а)]

$$A = W_p - T \cdot \int \frac{dW_p}{T} + CT$$

для реакций между конденсированными (твердыми или жидкими) телами теперь может быть определена вблизи температуры абсолютного нуля и благодаря этому из чисто термических величин, а именно, теплоты химической реакции и удельной теплоемкости (в случае если она дана), может быть определено и  $A$  для любых температур.

Согласно уравнению (4) гл. 36 имеем

$$\frac{dA}{dT} = - \int \frac{dW_p}{T} + C,$$



Фиг. 85.

поэтому для  $T=0$

$$C = \left( \frac{dA}{dT} \right)_{T \rightarrow 0} + \left( \int \frac{dW_p}{T} \right)_{T \rightarrow 0}.$$

Согласно приведенному выше уравнению (4) первый член равен нулю, поэтому

$$C = \left( \int \frac{dW_p}{T} \right)_{T \rightarrow 0}.$$

Согласно соображений, приведенных в гл. 37, кривая теплоты реакции должна иметь горизонтальную касательную, т. е. уравнение (5) должно быть удовлетворено. Какова бы ни была функция  $T$  и, следовательно,  $W_p$ , т. е. как бы ни изменялись удельные теплоемкости, во всяком случае  $\frac{dW_p}{dT} = 0$ , если  $T=0$ .

Мы можем, например, считать, что

$$\frac{dW_p}{dT} = \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \dots$$

Тогда будет

$$\int \frac{dW}{T} = \int \beta dT + \int \gamma T dT + \int \delta T^2 dT = \beta T + \frac{1}{2} \gamma T^2 + \dots$$

Для  $T=0$  будет, следовательно, также

$$\int \frac{dW_p}{T} = 0,$$

поэтому согласно уравнению (5)

$$C = \left( \int \frac{dW_p}{T} \right)_{T \rightarrow 0} = 0. \quad (6)$$

Термодинамически неопределенная константа  $C$  для реакций между твердыми телами равна, следовательно, нулю.

Поэтому также согласно гл. 36, уравнению (5) идентичная с  $C$  постоянная энтропии для реакций между твердыми телами равна нулю, а для изменения энтропии будет верно выражение

$$S = - \int \frac{dW_p}{T}.$$

Далее из уравнения (4) следует (так как  $\frac{dA}{dT} = S$ ), что при температуре, близкой к абсолютному нулю, реакции твердых тел протекают без изменения энтропии. В этой точке энтропию твердых тел можно считать равной нулю. Абсолютное значение энтропии при температуре  $T$  поэтому выражается

$$S = - \int_0^T \frac{dW_p}{T}. \quad (6a)$$

На месте неопределенного интеграла в уравнении (1а) при  $C=0$  можно ввести определенный. Если написать

$$\frac{A - W_p}{T} = - \int \frac{dW_p}{T} \quad (1б)$$

и прибавить в правой и левой частях интеграл

$$\left( \int \frac{dW_p}{T} \right)_{T=0} = \int_0^0 \frac{dW_p}{T},$$

который в левой части можно отбросить, так как этот интеграл равен нулю, то получим

$$\frac{A - W_p}{T} = - \int \frac{dW_p}{T} + \int_0^0 \frac{dW_p}{T} = - \int_0^T \frac{dW_p}{T},$$

или

$$A = W_p - T \cdot \int_0^T \frac{dW_p}{T}, \quad (7)$$

или

$$A = - T \int_0^T \frac{W_p}{T^2} dT. \quad (7а)$$

Нижний предел интегрирования — нуль — благодаря уравнению (6) также может быть опущен. Так как теперь  $W_p$  и  $dW_p$  вполне определены, поскольку даны  $W_p$  для какой-либо температуры и, кроме того, теплоемкость между 0 и  $T$ , то по уравнению (7) может быть также определено и значение  $A$  без помощи химических данных.

На этом основании появляется возможность термодинамического рассмотрения явлений превращения. Так, Нернст нашел температуру превращения моноклинической серы в ромбическую из теплоты химической реакции и замеренных удельных теплоемкостей обеих разновидностей, причем результаты его подсчета превосходно совпали с опытными данными. О превращении графита в алмаз см. у Поллитцера (Pollitzer) стр. 136.

Для нас эти соотношения важны вследствие их применения при реакциях между газами, что рассмотрено в следующих главах. Здесь показано применение уравнения (7) к процессам плавления, т. е. только для твердых и жидких тел.

Теплота этой реакции  $W_p$  идентична с теплотой плавления  $\rho$ :

$$W_p = \rho,$$

которая положительна, если подразумевается процесс затвердевания. Уравнение (7а) поэтому гласит

$$A = - T \int_0^T \frac{\rho}{T^2} dT.$$

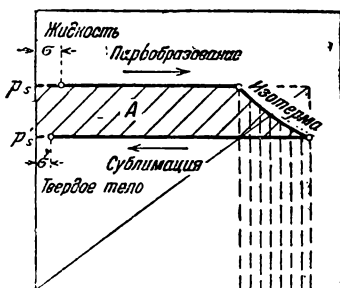
Теплота плавления, с другой стороны, равна разности теплот сублимации жидкости и теплоты парообразования твердого тела

$$\rho = r' - r,$$

поэтому

$$\Lambda = T \int \frac{r' - r}{T^2} dT. \quad (8)$$

В этом случае  $\Lambda$  может быть определено непосредственно, если провести процесс затвердевания обратимым способом. На диаграмме  $p\sigma$  для жидкости и процесса затвердевания даны давления пара  $p_s$  и  $p'_s$  (гл. 18).



Фиг. 86.

Перейти обратимым путем из жидкого состояния в твердое можно следующим образом: прежде всего испарить жидкость при постоянном давлении  $p_s$  (фиг. 86), причем ее объем возрастает до объема  $v_s$  сухого насыщения, насыщенному пару дать изотермически расшириться до  $p'_s$ . Затем от (слегка перегретого) пара отнять при постоянном давлении  $p'_s$  теплоту возгонки  $r'$  до тех пор, пока вещество не станет твердым. Заштрихованная площадь изображает произведенную работу. Если пре-

небречь объемом твердого и жидкого тела по сравнению с объемом пара и предположить действительным для изотермы пара закон о газах, то заштрихованная площадка выразится

$$\Lambda = A p_s v_s \ln \frac{p_s}{p'_s}. \quad (9)$$

Но, далее, согласно уравнению Клапейрона-Клаузиуса (гл. 18)

$$\ln p_s = \frac{1}{AR} \int \frac{r dT}{T^2} + i,$$

$$\ln p'_s = \frac{1}{AR} \int \frac{r' dT}{T^2} + i'.$$

Поэтому также

$$\Lambda = \frac{p_s v_s}{R} \int \frac{r - r'}{T^2} dT + \frac{p_s v_s}{R} (i - i')$$

или вследствие

$$p_s v_s = RT$$

$$\Lambda = T \int \frac{r - r'}{T^2} dT + T(i - i').$$

Если это значение приравнять к значению, полученному из уравнения (7а), выражаемому формулой (8), то:

$$T(i - i') = 0,$$

следовательно,

$$i = i'. \quad (10)$$

Постоянная давления пара имеет, таким образом, одинаковое значение независимо от того, находится ли пар в равновесии с твердым или жидким телом.

**Температура плавления.** Температура плавления, как известно, изменяется с давлением, хотя и весьма мало. Она не является однозначно определенной величиной. Температурой плавления мы просто могли назвать ту температуру, при которой твердые, жидкие и газообразные тела находятся в равновесии. В этом состоянии давление пара над твердым телом равно давлению пара над жидкостью:

$$p_s = p'_s,$$

и поэтому работа  $A$ , совершенная при затвердевании, согласно уравнению (9) равна нулю, так как  $\ln \frac{p_s}{p_s} = \ln 1 = 0$  или заштрихованная площадка сливается в одну линию. Таким образом для этого состояния уравнение (7) дает

$$0 = W_p - T_0 \int_0^{T_0} \frac{dW}{T} = \rho - T_0 \int_0^T \frac{d\rho}{T}.$$

$$\rho = T_0 \cdot \int_0^T \frac{d\rho}{T}.$$

Из этого уравнения может быть определена неизвестная  $T_0$ , т. е. температура плавления, поскольку известна теплота плавления  $\rho$  и ее зависимость от температуры. Далее, для теплоты плавления действителен в точности такой же закон зависимости от температуры, как и для теплоты парообразования, приведенный в гл. 17, уравнение (3), следовательно,

$$\frac{d\rho}{dT} = c_{p_{жс}} - c_{p_{тв}}.$$

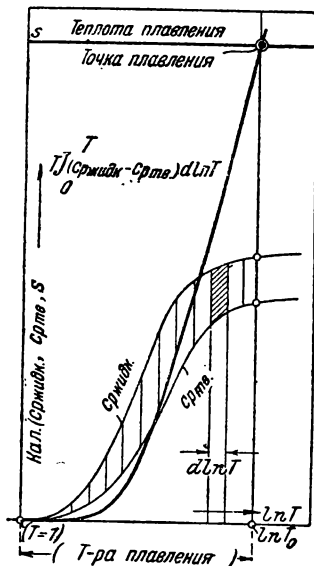
Поэтому имеем

$$\rho = T_0 \int_0^{T_0} \frac{c_{p_{жс}} - c_{p_{тв}}}{T} dT$$

или

$$\rho = T_0 \int_0^{T_0} (c_{p_{жс}} - c_{p_{тв}}) d \ln T.$$

Если отложить удельные теплоемкости твердого и жидкого тела по оси ординат, а  $\ln T$  — по оси абсцисс, то (фиг. 87) площадка между



Фиг. 87.

обеими кривыми даст нам значение интеграла. Если изобразить произведение этой площадки на данную более высокую температуру опять в виде кривой (фиг. 87), то точка плавления будет лежать в том месте, где ордината этой кривой равна теплоте плавления. Практическому применению часто мешает незнание теплоемкостей твердых тел, а в особенности тел, охлажденных до температуры, близкой к абсолютному нулю.

### 39. Тепловая теорема Нернста в применении к реакциям между газами. Определение постоянной химического равновесия и абсолютного значения максимальной работы из термических данных

Тепловая теорема Нернста действительна только для твердых или переохлажденных жидких тел (так называемых конденсированных систем). Тем не менее, основываясь на ней, как это показал Нернст, возможно определение максимальной работы и постоянной равновесия газовых реакций.

Реакцию между твердыми или жидкими телами можно представить себе протекающей двояким путем: либо непосредственно, либо так, что тела сначала благодаря испарению приводятся в газообразное состояние и затем между этими газами происходит нужная реакция, и, наконец, продукты реакции вследствие конденсации переходят в твердые или жидкие состояния. На обоих путях, если они во всех своих частях обратимы, должна совершаться одна и та же максимальная работа, так как конечный продукт один и тот же (гл. 27).

Работа, полученная первым путем, согласно гл. 27, уравнение (7), выражается

$$\Lambda = W_{\text{конд}} - T \cdot \int_0^T \frac{dW_{\text{конд}}}{T}, \quad (1)$$

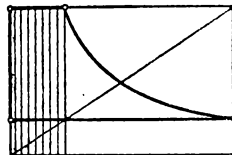
где  $W_{\text{конд}}$  означает теплоту химической реакции между твердыми телами.

При втором пути мы применяем приведенный в гл. 31 фиг. 79 способ осуществления обратимых газовых реакций; в отличие от того случая, где мы представляли себе имеющиеся в больших запасных резервуарах газы, представим себе теперь, что в таких же резервуарах находятся твердые и жидкие тела (как начальные вещества, так и конечные продукты). Резервуары с начальными веществами снаружи подогреваются, так что эти вещества испаряются, другие, наоборот, охлаждаются, благодаря чему конечные продукты конденсируются.

Испарение и конденсация всех веществ должны происходить в предположении постоянной температуры  $T$ ; тогда все вещества находятся под различными давлениями — каждое под своим, относящимся к температуре  $T$ : — давление кипения (для жидких тел) или давление сублимации (для твердых тел). Пусть эти давления последовательно будут  $\pi_1, \pi_2, \pi_3 \dots$  — для начальных веществ и  $\pi'_1, \pi'_2, \pi'_3 \dots$  — для конечных.



Начальные вещества из испарителей используются в качестве рабочих газов в двигателях, в то время как конечные вещества нагнетаются компрессорами в холодильники. Внешняя работа испарения идентична с работой двигателей при наполнении в 100% (фиг. 88), а внешняя работа конденсации — с работой компрессоров. Оценкой суммы мощностей двигателей и компрессоров (последние отрицательны) учитывается работа испарения и конденсации. Таким образом вся совершенная работа может быть так же точно высчитана, как максимальная работа газовой реакции, начинающейся с различными давлениями  $\pi_1, \pi_2, \pi_3$  отдельных газов и кончающейся с различными давлениями продуктов реакции  $\pi'_1, \pi'_2, \pi'_3$ . Согласно уравнению (7) гл. 33 в этом случае



Фиг. 88.

$$\Lambda = -R'T \cdot \ln K_p + R'T \cdot \ln \frac{\pi_1^{n_1} \cdot \pi_2^{n_2}}{\pi'_1 n'_1 \cdot \pi'_2 n'_2}. \quad (2)$$

Подставив значение  $\Lambda$ , из уравнения (1) имеем

$$W_{\text{конд}} - T \cdot \int_0^T \frac{dW_{\text{конд}}}{T} = -R'T \cdot \ln K_p + R'T \cdot \ln \frac{\pi_1^{n_1} \cdot \pi_2^{n_2}}{\pi'_1 n'_1 \cdot \pi'_2 n'_2}$$

или

$$R'T \cdot \ln K_p = -W_{\text{конд}} + T \cdot \int_0^T \frac{dW_{\text{конд}}}{T} + R'T \cdot \sum (n \ln \pi). \quad (3)$$

Это уравнение в правой части содержит только термические величины: теплоту реакции твердых или жидких веществ и ее изменение в зависимости от температуры; эта теплота зависит от теплоемкости реагирующих веществ, кроме того, давления испарения или возгонки веществ при температуре  $T$ . Вследствие этого стоящая в левой части постоянная равновесия газовой реакции между одинаковыми веществами определяется просто из термических данных. Без тепловой теоремы Нернста это было бы невозможно.

Уравнение (3) может быть еще значительно упрощено введением для давлений пара  $\pi$  теплоты испарения  $r$  (для 1 моля). Из уравнения Клапейрона-Клаузиуса согласно гл. 18 следует

$$\ln \pi = \frac{1}{R_k} \int \frac{r' dT}{T^2} + i,$$

где  $i$  — постоянная. Интеграл можно представить в виде

$$\int \frac{r' dT}{T^2} = -\frac{r'}{T} + \int \frac{dr}{T},$$

откуда

$$\ln \pi = -\frac{r'}{R_k T} + \frac{1}{R_k} \int \frac{dr}{T} + i.$$

Благодаря этому выражение, стоящее в правой части уравнения (3), в котором заключается давление пара  $\pi$ ,

$$R'T \sum n \ln \pi = - \sum nr + T \cdot \sum \int \frac{n dr}{T} + R_k T \cdot \sum (ni); \quad (4)$$

все алгебраические суммы (знак  $\Sigma$ ) понимаются так, что числа молекул  $n_1, n_2$  начальных веществ в реакции положительны, числа же молекул конечных веществ  $n'_1, n'_2$  отрицательны, если схема газовой реакции написана в виде

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots = n'_1 A'_1 + n'_2 A'_2 + \dots$$

Вместе с тем из уравнения (3) имеем

$$R'T \cdot \ln K_p = - W_{\text{конд}} + T \cdot \int_0^T \frac{dW_{\text{конд}}}{T} - \sum nr + T \cdot \sum \int \frac{n dr}{T} + R_k T \sum (ni).$$

Соединим члены правой части следующим образом:

$$R'T \cdot \ln K_p = - [W_{\text{конд}} + \sum nr] + T \left[ \int_0^T \frac{dW_{\text{конд}}}{T} + \sum \int \frac{n dr}{T} \right] + R_k T \sum ni. \quad (5)$$

Первая скобка в правой части согласно уравнению (2) гл. 22 представляет собой теплоту реакции между газами  $W_{p \text{ газ}}$ :

$$W_{p \text{ газ}} = W_{\text{конд}} + \sum nr.$$

Дифференцируя, имеем

$$dW_{p \text{ газ}} = dW_{\text{конд}} + \sum n dr,$$

следовательно,

$$\frac{dW_{p \text{ газ}}}{T} = \frac{dW_{\text{конд}}}{T} + \sum \frac{n dr}{T},$$

интегрируя, получим

$$\int \frac{dW_{p \text{ газ}}}{T} = \int \frac{dW_{\text{конд}}}{T} + \sum \int \frac{n dr}{T}.$$

Это выражение идентично со второй скобкой уравнения (5). Поэтому уравнение превращается в

$$R_k T \cdot \ln K_p = - W_{p \text{ газ}} + T \cdot \int \frac{dW_{p \text{ газ}}}{T} + RT \cdot \sum ni,$$

или при опускании индекса газ

$$\ln K_p = - \frac{W_p}{R_k T} + \frac{1}{R_k} \int \frac{dW_p}{T} + \sum ni. \quad (6)$$

На место зависящих от температуры давлений пара в уравнении (3) появились постоянные давления пара  $i$  и теплота реакции конденсированных веществ заменена такой же для газов.

Максимальная работа газовой реакции согласно уравнению (6) гл. 33 выражается

$$\Lambda_{газ} = -R_k T \cdot \ln K_p + \nu R_k T \cdot \ln p.$$

При  $\ln K_p$  из уравнения (6), приведенного выше, следовательно,

$$\Lambda_{газ} = W_p - T \cdot \int \frac{dW_p}{T} - R_k T \cdot [\sum ni - \nu \cdot \ln p]. \quad (7)$$

Если сравнить это выражение с общим значением  $\Lambda$  согласно уравнению (3а) гл. 36

$$\Lambda_{газ} = W_p - T \cdot \int \frac{dW_p}{T} + CT,$$

то видно, что термодинамическая неопределенная постоянная  $C$  для газовых реакций имеет значение

$$C = -R_k \sum ni + \nu R_k \ln p. \quad (6)$$

Если ввести давление в атмосферах и ограничиться давлением в 1 *atm*, то  $\ln p = 0$  и

$$C = -R_k \sum ni. \quad (6а)$$

При газовых реакциях, протекающих без изменения числа молекул  $\nu = 0$ , это справедливо для всех давлений.

## 40. Практические приемы расчета химических равновесий газов на основании тепловой теоремы Нернста

**Общий порядок.** Прежде всего подсчитывается постоянная равновесия  $K_p$ , так как по ней определяется состав смеси в состоянии равновесия.

По  $K_p$  определяется также максимальная работа  $\Lambda$  газовой реакции [уравнение (6) гл. 33]:

$$\Lambda = R_k T \ln \frac{p^\nu}{K_p} = 2,303 \cdot 1,985 T \lg \frac{p^\nu}{K_p}, \quad (1)$$

$$\Lambda = 4,571 T \lg \frac{p^\nu}{K_p}.$$

Если эти вещества даны с неравными давлениями  $\pi$  вместо одинаковых  $p$ , то согласно уравнению (7) гл. 33

$$\Lambda = -4,571 T \lg K_p + 4,571 T \sum n \lg \pi. \quad (1а)$$

Если по предыдущей главе [уравнение (6)] взять  $\lg$  вместо  $\ln$  и считать  $R_k = 1,985$ , то

$$\lg K_p = -\frac{W_p}{4,571 \cdot T} + \frac{1}{4,571} \int \frac{dW_p}{T} + \sum nE \quad (2)$$

при  $E$  в качестве постоянной давления пара (гл. 18).

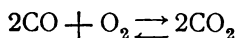
Для того чтобы подсчитать численно это значение для определенных реакций, прежде всего следует обратить внимание на то, что значение  $W_p$  в первом члене — теплота химической реакции при температуре  $T$  — есть величина переменная. Но если для какой-либо температуры  $T_1$  из опыта известно значение  $W_{p_1}$ , то и  $W_p$  может быть определено для каждой температуры в том предположении, что также известно протекание молекулярных теплоемкостей  $mc_p$  между  $T_1$  и  $T$  для всех участвующих в реакции веществ. Согласно гл. 23

$$\frac{dW_p}{dT} = \sum n(mc_p). \quad (3)$$

Отсюда, интегрируя, имеем

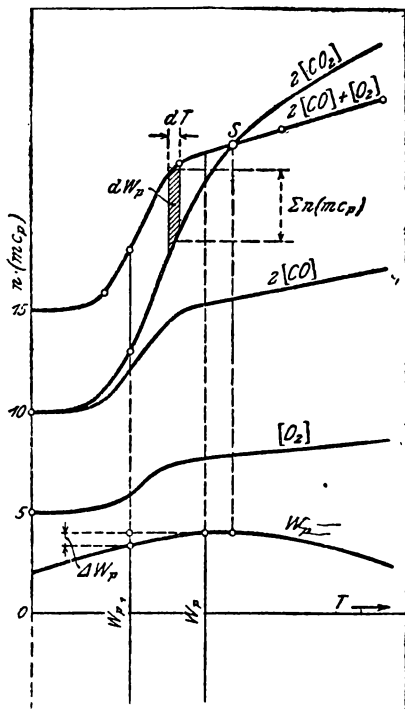
$$W_p - W_{p_1} = \int_{T_1}^T \sum n(mc_p) dT. \quad (4)$$

Таким образом если, например, в реакции



известна теплота сгорания 2 молей окиси углерода (теплота реакции  $W_{p_1}$  углекислоты при равновесии при комнатной температуре) и, кроме того, известно протекание удельных теплоемкостей окиси углерода, кислорода и углекислоты, то можно (как это уже показано в гл. 23 для другой реакции) найти графическим путем значение

$\int_{T_1}^T \sum n(mc_p) dT$ , на которое изме-



Фиг. 89.

няется теплота реакции между  $T_1$  и  $T$ . Отложим по оси абсцисс температуры, а по оси ординат следующие величины: удвоенную молекулярную теплоемкость  $\text{CO}$ , т. е.  $2(mc_p)_{\text{CO}}$ , молекулярную теплоемкость  $\text{O}_2$ , т. е.  $(mc_p)_{\text{O}_2}$ , и значения величины  $2(mc_p)_{\text{CO}_2}$  от  $\text{CO}_2$  (фиг. 89). Тогда при любой температуре имеем

$$\sum n(mc_p) = 2(mc_p)_{\text{CO}} + (mc_p)_{\text{O}_2} - 2(mc_p)_{\text{CO}_2}.$$

Если сложить ординаты кривых  $[\text{O}_2]$  и  $2[\text{CO}]$ , то последнее выражение равно отрезку ординаты между этой кривой и кривой  $2[\text{CO}_2]$ , оно будет положительно там, где последняя кривая проходит ниже, и отрицательно, где она проходит выше. Элементарная площадка между обеими линиями представляет собой

$$\sum n(mc_p) dT$$

и искомый интеграл изображается поэтому площадью между абсциссами  $T_1$  и  $T$  одинаковых кривых, положительное значение — влево от точки  $S$ , отрицательное — вправо. Площадь изображает число калорий, на которое изменяется теплота реакции от температуры  $T_1$  до  $T$  (в приведенном выше случае увеличивается). Если также нанести и самую теплоту, то получится кривая, подобная изображенной на фиг. 89 внизу. (Кривые в масштабе см. фиг. 72, 91, 95, 99.) По этой кривой может быть взята теплота реакции  $W_p$  в уравнении (2) для каждой температуры, имеющейся на фиг. 89.

Для того чтобы иметь возможность определить  $K_p$  для температуры  $T$ , нужно найти значение интеграла

$$\int \frac{dW_p}{T}$$

для данной температуры.

Если теплоемкости, содержащиеся в  $dW_p$ , даны не аналитически, а графически, то просто определить интеграл нельзя. Однако графически тем же путем, как и ранее в гл. 18, получаем

$$\int \frac{dr}{T}.$$

Затем имеем

$$\int_{T_0}^T \frac{dW_p}{T} = \int \frac{dW_p}{T} - \int_{T_0}^T \frac{dW_p}{T},$$

следовательно,

$$\int \frac{dW_p}{T} = \int_{T_0}^T \frac{dW_p}{T} + \int \frac{dW_p}{T}. \quad (5)$$

Первый интеграл правой части есть определенный интеграл в пределах между  $T$  и  $T_0$ , который определяется графически, второй — неопределенный, значение которого, однако, может быть дано, если  $T_0$  — очень низкая температура.

Из уравнения

$$dW_p = \sum n (mc_p) dT$$

имеем

$$\int \frac{dW_p}{T} = \int \sum n (mc_p) \frac{dT}{T}$$

или при

$$\frac{dT}{T} = d \ln T$$

получим

$$\int \frac{dW_p}{T} = \int \sum n (mc_p) d \ln T.$$

Если отложить по оси ординат, подобно тому как это сделано выше на фиг. 89, опять-таки значения  $n (mc_p)$  для участвующих веществ,

а по оси абсцисс — не самые абсолютные температуры, а их логарифмы, то получается определенный интеграл уравнения (5):

$$\int_{T_0}^T \sum n (mc_p) d \ln T = F', \quad (6)$$

изображаемый площадью между кривыми для  $2[\text{CO}] + [\text{O}_2]$  и  $[\text{CO}_2]$  (на фиг. 90 заштриховано сплошными линиями).

Второй член правой части уравнения (5)

$$\int_{T_0}^T \frac{dW_p}{T}$$

получают следующим образом:

Согласно гл. 7 теплоемкость газов при определенной низкой, но конечной, температуре  $T_0 \approx 40 - 60^\circ$  абс. падает до молекулярной

теплоемкости одноатомных газов, которая постоянна и равна пяти. Таким образом, начиная с  $T_0$  вниз,  $\sum n (mc_p)$  постоянно, а именно  $5 \sum n$ ; в приведенном выше примере, где  $\sum n = 2 + 1 - 2 = 1$ , оно, следовательно, равно 5 или вообще  $(mc_p)_0 \sum n$ .

Поэтому в области между 0 и  $T_0$

$$\int \frac{dW_p}{T} = (mc_p)_0 \sum n \int \frac{dT}{T} = (mc_p)_0 \sum n \ln T.$$

Поэтому

$$\int_{T_0}^T \frac{dW_p}{T} = mc_{p_0} \sum n \ln T_0. \quad (7)$$

Но это выражение идентично с изображенной на фиг. 90 заштрихованной пунктирными линиями прямо-

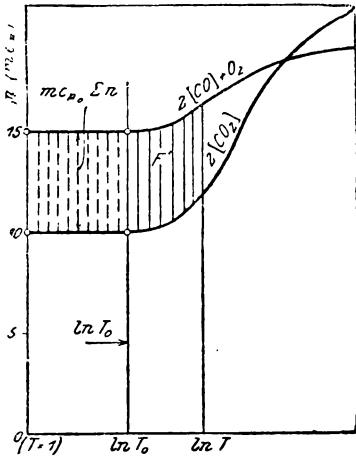
угольной площадкой  $F'_0$ , ограниченной слева ординатой при  $\ln T = 0$  (следовательно,  $T = 1$ ), справа ординатой при  $T_0$ . Поэтому искомым неопределенный интеграл уравнения (5)

$$\int \frac{dW_p}{T} = F' + F'_0,$$

иначе говоря, равен всей заштрихованной площади на фиг. 90, лежащей между ординатами для  $\ln 1 = 0$  и  $\ln T$ . Определение интеграла, таким образом, сводится к планиметрированию площадки.

В заключение должны быть еще известными постоянные давления пара  $E$  всех участвующих газов (гл. 18). Для приведенного выше примера имеем

$$\sum nE = 2E_{\text{CO}} + E_{\text{O}_2} - 2E_{\text{CO}_2}.$$

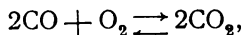


Фиг. 90.

Таким порядком подсчитываются все последующие примеры. Этот способ имеет преимущество, заключающееся в том, что аналитические выражения теплоемкости для него ненужны и, кроме того, он дает возможность наглядного изображения любого протекания теплоемкостей с учетом точных опытных значений  $c_p$ .

#### 41. Диссоциация углекислоты (пример к гл. 40)

Уравнение реакции можно написать следующим образом:



верхняя стрелка изображает сгорание окиси углерода, нижняя — диссоциацию углекислоты; оба процесса находятся в равновесии в одном и том же объеме. Теплота первой химической реакции

$$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2 \cdot 68\,000 \quad (1)$$

положительна. Константа равновесия, выраженная в парциальных давлениях  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  согласно уравнению (2) гл. 31

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}} \quad (2)$$

совершенно аналогична с константой, получаемой в случае диссоциации водяного пара. Это значение, которое было установлено путем химических опытов для ряда температур, мы рассматриваем теперь как неизвестное и подсчитываем его на основании вышеупомянутых уравнений в гл. 40 из термических величин, а именно из теплоты реакции окиси углерода, которая известна при комнатной температуре (приблизительно  $17^\circ$ ), и теплоемкостей. Для последних по аналогии с водородом мы должны экстраполировать опытные значения в пределах между  $T = 273 + 17$  и  $T = 0$ ; мы принимаем, что молекулярные теплоемкости  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$  равны друг другу и равны теплоемкости  $\text{H}_2$ . Молекулярная теплоемкость углекислоты может быть с достаточной точностью экстраполирована (графически см. фиг. 72, гл. 23).

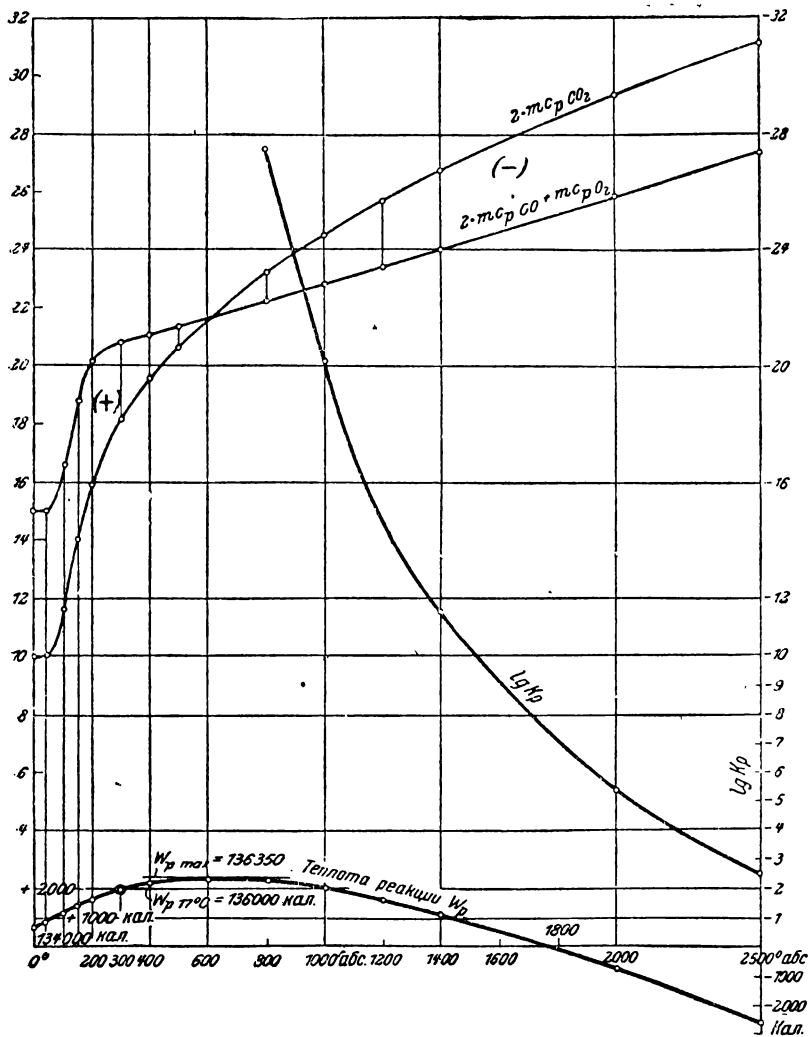
Фиг. 91 построена для графического вычисления теплоты химической реакции  $W_p$  в пределах для  $T = 290$ , ниже до  $T = 0$  и выше до  $T = 2\,500^\circ$ . При  $T = 600$   $W_p$  достигает наибольшей величины, равной  $136\,350$  кал против  $136\,000$  кал, получаемых при комнатной температуре. При температуре, равной абсолютному нулю,  $W_p$  имеет значение  $134\,674$  кал, при  $T = 2\,000$  равно  $133\,236$  кал. Изменения  $W_p$  незначительны.

Данные для вычисления  $\int \frac{dW_p}{T}$  дает фиг. 92, на которой на оси абсцисс отложены значения  $\lg T$ , а на оси ординат — числа молей, помноженные на молекулярные теплоемкости. Площадки от  $T = 0$  1

1 На фиг. 92 они не выделены.

до  $\lg T$  равны  $\frac{1}{2,303} \int \frac{dW_p}{T}$ , из которых благодаря делению на  $R_k = 1,985$  получается значение

$$\frac{1}{4,571} \int \frac{dW_p}{T}.$$



Фиг. 91.

Цифровая таблица содержит эти значения<sup>1</sup> для ряда температур. Наконец, значения  $E$  из гл. 18

$$\sum nE = 2,3,514 + 2,814 - 2,3,214 = 3,414.$$

<sup>1</sup> Эти последние идентичны изменениям энтропии (см. конец гл. 36).



Таким образом известны все величины, которые согласно уравнению

$$\lg K_p = -\frac{W_p}{4,571 \cdot T} + \frac{1}{4,571} \int \frac{dW_p}{T} + \sum nE \quad (3)$$

необходимы для вычисления  $K_p$ .

Эти значения приведены в таблице, а также и значения  $\lg K_p$  и  $K_p$  (для  $p$  в  $\text{кг/см}^2$ ).

На фиг. 93 на оси ординат нанесены вычисленные значения  $\lg K_p$ , а на оси абсцисс — температуры; кроме того, ряд значений, полученных из опытов Нернста, указан точками (N).

Как видим, опытные и подсчитанные значения близко сходятся друг с другом. В пределах температуры, при которой возможна диссоциация, т. е. несколько выше  $1500^\circ\text{C}$ , они могут совсем совпадать, если постоянную

$$\sum nE = 2E_{\text{CO}} + E_{\text{O}_2} - E_{\text{CO}_2},$$

равную по Нернсту 3,4, уменьшить до 3,1.

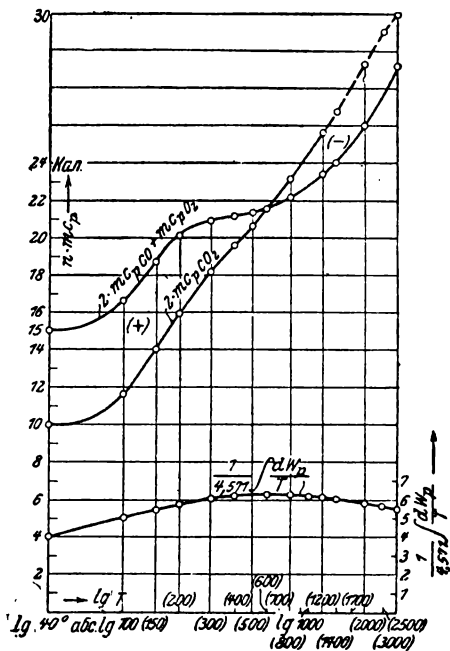
Для того чтобы теперь из значений  $\lg K_p$  вычислить степень диссоциации  $\alpha$ , поступают так же, как и в гл. 32.

Имеем

$$K_p = p \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}.$$

Так как подсчет значений  $\alpha$  из этого уравнения затруднителен, то для принятых значений  $\alpha$  были вычислены значения  $\lg K_p$  и отложены по оси ординат со степенью диссоциации, отложенной по оси абсцисс (фиг. 94). Из этой фигуры взяты значения  $\alpha$ , которые относятся к выше подсчитанным значениям  $\lg K_p$ . На фиг. 93 найденные степени диссоциации отложены по оси ординат, а температуры — по оси абсцисс; кривая проходит очень близко возле значений, данных Нернстом<sup>1</sup>.

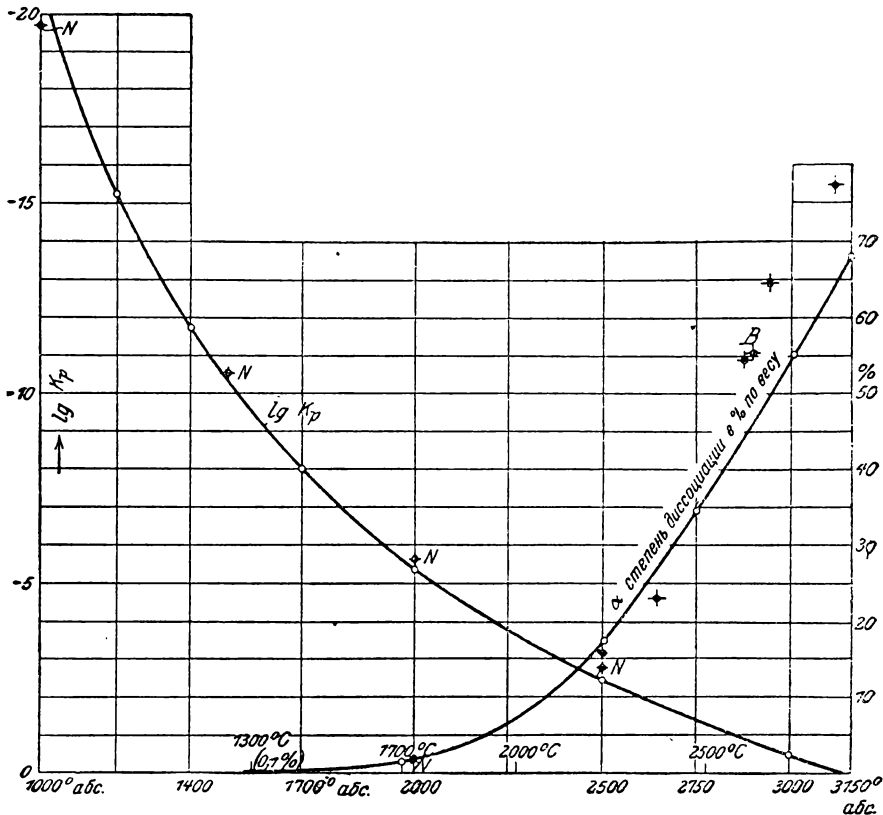
Можно видеть, что при  $T = 1500^\circ\text{ абс.} = 1227^\circ\text{ C}$ , (т. е. при обычной температуре пламени) диссоциация еще совсем незаметна



Фиг. 92.

<sup>1</sup> На фиг. 93 добавочно нанесенные опытные точки, обозначенные через B, взяты из работы N. Bjerrum Zeitschr. f. physik. Chemie, 1912 г., стр. 513. Die Dissoziation und die spez. Wärme von Wasserdampf und Kohlensäure bei sehr hohen Temperaturen nach Explosions-Versuchen. Эти точки пересчитаны на атмосферное давление.

(менее  $0,1\%$ ). Лишь около  $T=2000^\circ$  абс.  $= 1727^\circ$  С она становится заметней ( $2,1\%$ ). Начиная с этого момента, она быстро возрастает и



Фиг. 93.



Фиг. 94.

достигает при  $2000^\circ$  С уже  $7\%$ . При  $2680^\circ$  диссоциирует уже половина углекислоты.

Заслуживает внимание то, что результаты этих подсчетов (которые полностью подтверждаются опытными замерами для тех обла-

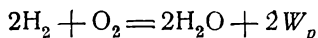
Равновесие углекислоты  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$

$T$ абсолютная температура	$t$ °C	Теплота химической реакции $W_p$ кал для двух молей	$\frac{1}{4,571} \int \frac{T dW_p}{T}$	$\lg K_p$ для ат	Степень диссоциации $\alpha$ в % от веса	Максимальная работа А	$\frac{A}{W_p}$
40	— 233	134 874	4,035	—	—	—	—
100	— 173	135 180	5,06	—	—	—	—
200	— 73	135 660	5,77	— 139	—	127 200	0,94
400	+ 127	136 200	6,22	— 64,9	—	118 600	0,87
500	227	136 310	6,28	—	—	—	—
700	427	—	6,28	—	—	—	—
900	627	136 161	6,22	—	—	—	—
1 000	727	136 026	6,19	— 20,20	—	92 400	0,68
1 200	927	135 626	6,12	— 15,17	—	83 100	—
1 400	1 127	135 126	6,03	— 11,66	< 0,1	74 600	—
1 700	1 427	—	—	— 7,99	0,23	62 100	—
2 000	1 727	133 236	5,80	— 5,34	2,1	48 800	0,366
2 500	2 227	131 386	5,64	— 2,45	16,95	28 000	—
2 750	2 477	—	—	— 1,39	34,7	17 490	—
3 000	2 727	129 000	5,52	— 0,49	55,1	6 720	0,052

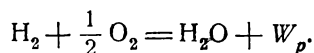
стей, для которых эти замеры были сделаны) получены чисто термодинамически из теплоемкостей участвующих веществ и теплоты химической реакции при одной и той же температуре. Отсюда становится очевидным большое значение значение теоремы Нернста, на которой основывается этот расчет.

## 42. Диссоциация водяного пара

Диссоциация водяного пара может быть подсчитана в точности так же, как и в предыдущем примере. В основание было положено уравнение реакции

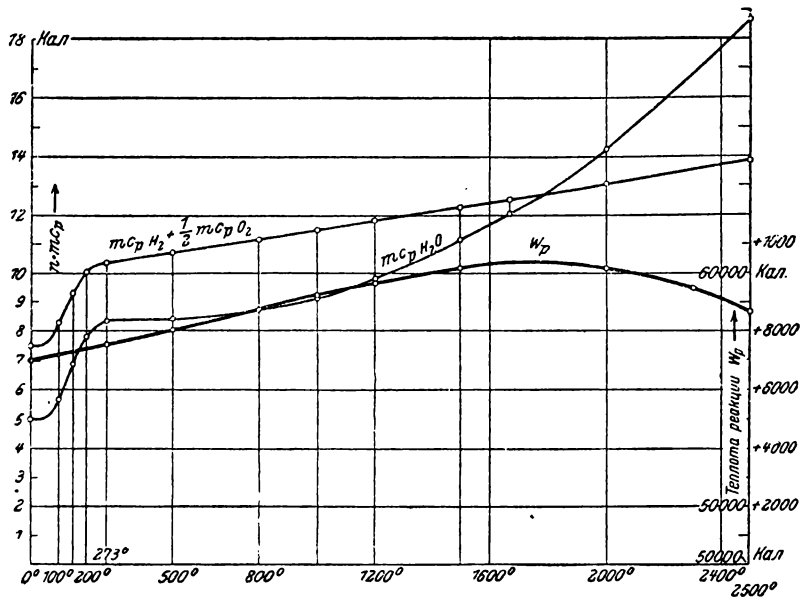


или выраженное в другом виде

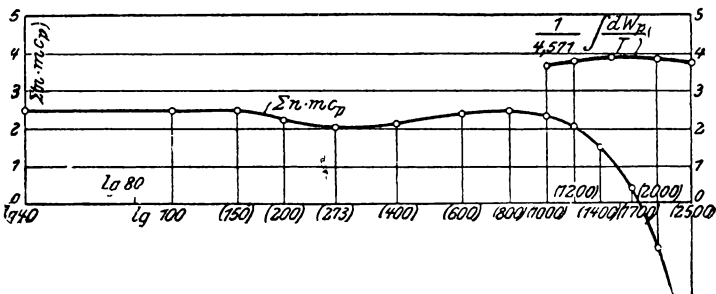


Конечным продуктом химической реакции следует считать водяной пар, а не жидкую воду, почему при  $T=273$ ,  $W_p$  было положено равным 57 550 кал/мол. На фиг. 95 нанесены молекулярные теплоемкости для  $1\frac{1}{2}$  молей двухатомных газов (+ 1 моль  $\text{H}_2$  +  $\frac{1}{2}$  моля  $\text{O}_2$ ), а также молекулярные теплоемкости для 1 моля водяного пара; первые по уже известным данным, вторые по цифрам, предложенным Холборном и Геннингом (Annal. d. Phys., 1907 г., стр. 842). Ниже  $0^\circ$  кривая экстраполирована при  $mc_p=5$  как нижняя граница при-

близительно около  $60^\circ$  абс. Ясно, что это экстраполирование несколько произвольно, однако в нашем расчете прежде всего обращает на себя внимание то, что нижний предел установлен верно и что он оправдывает себя конечным результатом подсчета независимо от общей точки зрения.



Фиг. 95.



Фиг. 96.

Значения теплоты химической реакции, полученные из кривых тепла фиг. 95, даны в помещенной ниже таблице и нанесены на фиг. 95 (нижняя кривая). Изменение теплоты реакции здесь также очень незначительно.

Для определения значения  $\int \frac{dW_p}{T}$  служила фиг. 96, на которой значения  $\lg T$  отложены по оси абсцисс, а на оси ординат отложены отрезки, равные  $\sum n (mc_p)$ , заключающиеся между кривыми тепла на

фиг. 95. Значения  $\int \frac{dW_p}{T}$ , подсчитанные как площади между  $\ln T=0$  и  $\ln T$ , содержатся в цифровой таблице и нанесены на фиг. 96, они очень мало изменяются в пределах между  $1000$  и  $2500^\circ$ . Тогда константа равновесия определяется из уравнения

$$\lg K'_p = -\frac{W_p}{4,571T} + \frac{1}{4,571} \int \frac{dW_p}{T} + E_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} E_{\text{O}_2} - E_{\text{H}_2\text{O}},$$

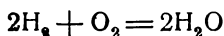
куда вместо  $E$  согласно Нернсту было подставлено

$$E_{\text{H}_2} = 1,6, \quad \frac{1}{2} E_{\text{O}_2} = 1,4, \quad E_{\text{H}_2\text{O}} = 3,6,$$

и вместе

$$\sum nE = 1,6 + 1,4 - 3,6 = -0,6.$$

Для примененного ранее вида уравнения реакции



имеем

$$\lg K_p = 2 \lg K'_p,$$

так как

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

и

$$K'_p = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

На фиг. 97 нанесены значения  $K_p$ . Кроме того, там нанесена кривая для  $K_p$ , построенная на основании опытов, произведенных Нернстом и другими для определения степени диссоциации. Обе кривые близко подходят друг к другу. В направлении ординаты они эквидистантны, т. е. если нижнюю подсчитанную кривую немного сдвинуть вверх (на  $0,38$ ), то кривые совпадут. Это будет достигнуто, если  $\sum nE$  будет в итоге уменьшено на эту величину, т. е.

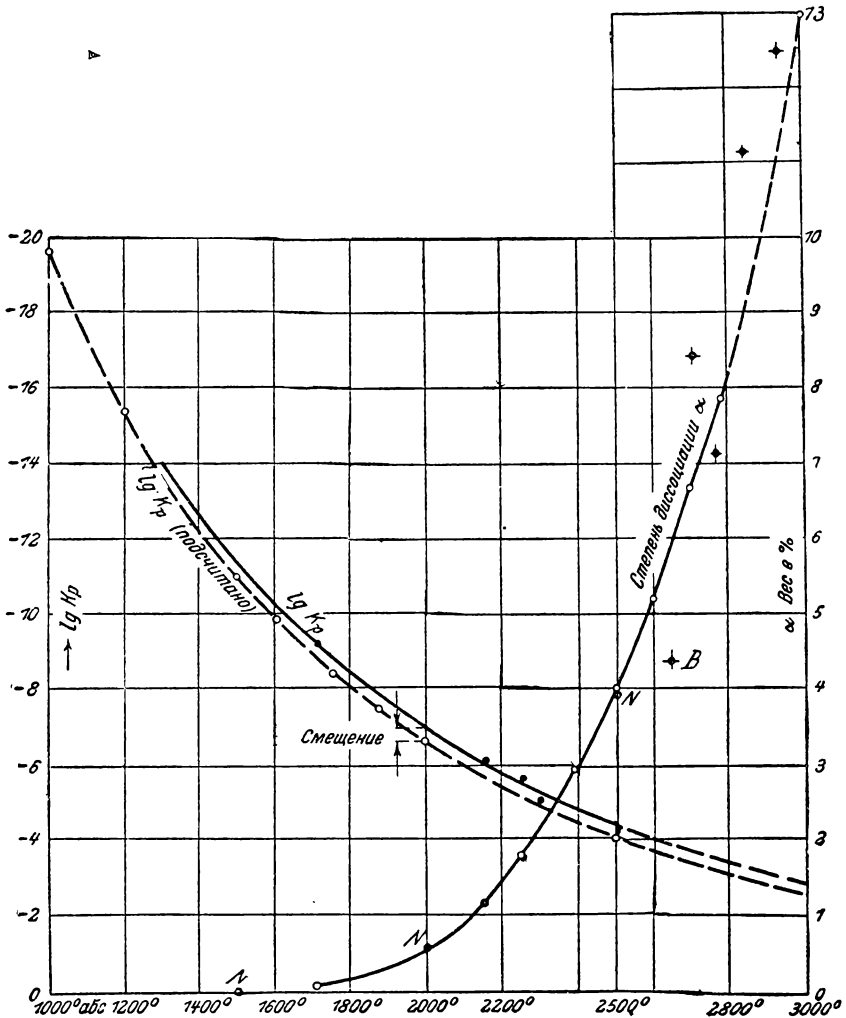
$$2 \cdot E_{\text{H}_2} + E_{\text{O}_2} - 2 \cdot E_{\text{H}_2\text{O}} = -1,2 - 0,38 = -1,58$$

вместо  $1,2$ . Итак, принимая во внимание в первом приближении характер химической постоянной  $S$  Нернста, а также экстраполирования значений  $mc_p$ , можно сказать, что приведенный здесь подсчет степени диссоциации лежит в близком согласии с непосредственным опытом<sup>1</sup>. Степень диссоциации  $\alpha$  может быть получена путем под-

<sup>1</sup> Обозначенные через  $N$  на фиг. 97 опытные точки соответствуют опытам Нернста и других, все значения выше  $2500^\circ$  — опытам Бьеррума (Bjerrum) (в лаборатории Нернста). На фиг. 97 они нанесены только дополнительно и очень хорошо примыкают к подсчитанной кривой до  $3000^\circ$  абс.

счета из значения  $K_p$ , так же как и при диссоциации углекислоты; имеем

$$K_p = p \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 \cdot (2+\alpha)}$$



Фиг. 97.

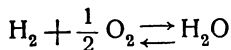
При определении  $\alpha$   $p$  было приравнено 1 *атм* и использованы примененные в предыдущем примере кривые фиг. 80.

На фиг. 97 степени диссоциации нанесены согласно полученной из опыта кривой  $K_p$ .

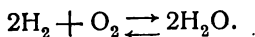
Диссоциация водяного пара становится заметной только около  $T=1750^\circ$  или  $t=1477^\circ\text{C}$ , где она достигает примерно 0,14%

веса. При  $T=2500^\circ$ ,  $t=2227^\circ\text{C}$  она выражается уже цифрой  $4\%$  и до  $2512^\circ\text{C}$  она возрастает до  $13\%$ .

Равновесие водяного пара



или



Величины, относящиеся к уравнению реакции первого вида, имеют значок ', например,  $K'_p$ .

$T$	$^\circ\text{C}$	Теплота реакции $W_p$ кал/мол	$\frac{1}{4,571} \int \frac{dW_p}{T}$	$\lg K'_p$	$\lg K_p$ для ат	Степень диссоциации $\alpha$ в % по весу	Максимальная работа $A$ кал/2 мол	$\frac{A}{W_p}$
0	-273	56 930					} око- ло	
273	0	57 550						
500	+227	58 035					111000	0,96
1 000	727	59 225	+ 3,682	- 9,85	{(-19,70)—20,08		91 900	0,78
1 200	927	59 663	3,772	- 7,71	{(-15,42)—15,80		86 900	0,73
1 500	1 227	60 137	3,860	- 5,50	{(-11,00)—11,38	(0,03)0,025	78 000	0,65
1 750	1 477		3,875	- 4,225	{(- 8,45)— 8,83	(0,18)0,14	70 600	0,59
2 000	1 727	60 162	3,862	- 3,32	{(- 6,64)— 7,02	(0,70)0,57	64 300	0,54
2 300	2 027	59 477	3,80	- 2,46	{(- 4,92)— 5,30	(2,8)2,2	55 600	0,47
2 500	2 227	58 702	3,73	- 2,02	{(- 4,04)— 4,42	(5,3)4,1	50 400	0,43
2 700					- 3,72	6,7	45 800	0,40
3 000					- 2,90	13	39 800	0,35

Примечание. Ввиду незначительных изменений  $W_p$  и  $\int \frac{dW_p}{T}$  в пределах около  $1000^\circ$  до  $3000^\circ$  абс. можно приблизительно принять

$$\lg K_p = \frac{2 \cdot 59500}{4,571T} + 2 \cdot 3,82 - 1,58$$

или

$$\lg K_p = - \frac{26\,000}{T} + 6,06,$$

и отсюда при

$$A = - 4,5717 \lg K_p$$

$$A_T \approx 119\,000 - 27,7T.$$

### 43. Равновесие водяного газа

Если водяной пар пропускать при отсутствии воздуха через раскаленный уголь, то образуется газ, содержащий  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , — так называемый водяной газ. Подобная же смесь газов образуется при сгорании светильного газа с количеством воздуха, недостаточным для полного окисления, как, например, во внутреннем конусе пламени горелки Бунзена; то же наблюдается при добавлении

к смеси из светильного газа и воздуха углекислоты или при сгорании смеси из метана, окиси углерода и водорода при недостаточных количествах кислорода или воздуха; вообще это явление имеет место при сгорании газов, содержащих углерод и водород, когда кислород доставляется не в достаточном количестве, требуемом теоретически для полного окисления.

Если применяется не кислород, а воздух, то газ содержит также азот, играющий, однако, индифферентную роль и лишь разбавляющий водяной газ.

Четыре способных реагировать составных части водяного газа



взаимодействуют согласно уравнению



т. е. окись углерода окисляется кислородом водяного пара в углекислоту, причем образуется свободный водород. Но, с другой стороны, этот водород связывает кислород углекислоты, причем последняя переходит в окись углерода, и водород сгорает в водяной пар. Обе эти реакции взаимно действуют друг с другом, приводят смесь к состоянию равновесия, в котором все четыре газа находятся в определенном количественном соотношении, зависящем от температуры. В дальнейшем это равновесие



будет рассмотрено таким же образом, как и предыдущие.

Согласно гл. 33 значение константы равновесия любой реакции между газами выражается

$$K_p = \frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \dots}{p_1' \cdot p_2' \dots}$$

при  $p_1, p_2 \dots p_1', p_2'$ , обозначающих парциальные давления отдельных газов. В данном случае

$$\begin{aligned} p_1 &= p_{\text{CO}}, & p_2 &= p_{\text{H}_2\text{O}}, \\ p_1' &= p_{\text{CO}_2}, & p_2' &= p_{\text{H}_2}, \end{aligned}$$

а числа молекул

$$n_1 = n_2 = n_1' = n_2' = 1.$$

Поэтому

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} = K_c = K. \quad (3)$$

Если разделить числитель и знаменатель на  $p^2$ , то получатся вместо абсолютных относительные парциальные давления, идентичные с цифрами объемного состава. Абсолютное давление выпадает. Следовательно, константа равновесия не зависит от давления (в противоположность примерам 1 и 2). Поэтому при изотермическом расширении



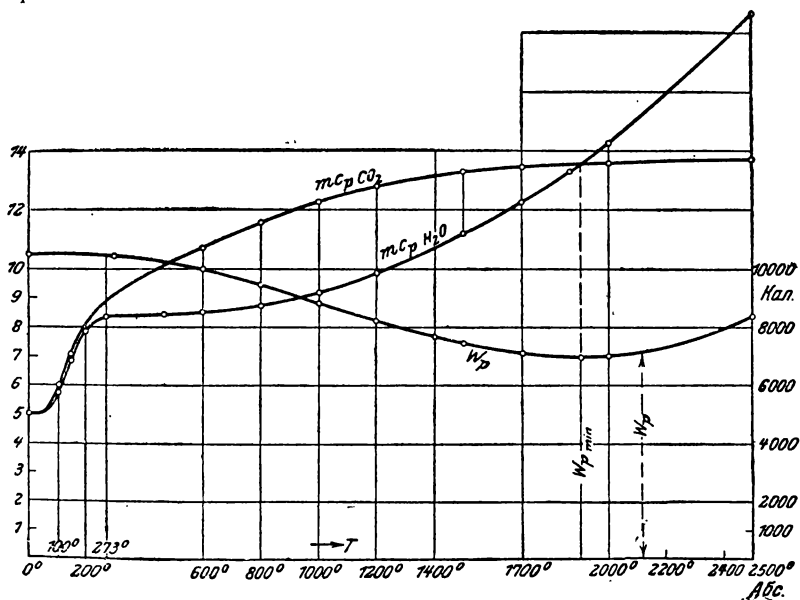
или сжатии не происходит никаких химических изменений. Константа равновесия может быть также выражена

$$K_p = \frac{r_{\text{CO}} \cdot r_{\text{H}_2\text{O}}}{r_{\text{CO}_2} \cdot r_{\text{H}_2}}, \quad (4)$$

если  $r_{\text{CO}}$  обозначает объемную часть CO и т. д. Теплота химической реакции уравнения (1), получаемая при сгорании CO и  $\text{H}_2\text{O}$ , положительна, она равна

$$W_p = 10\,420 \text{ кал/мол}$$

(определяется по закону Гесса, гл. 21).



Фиг. 98.

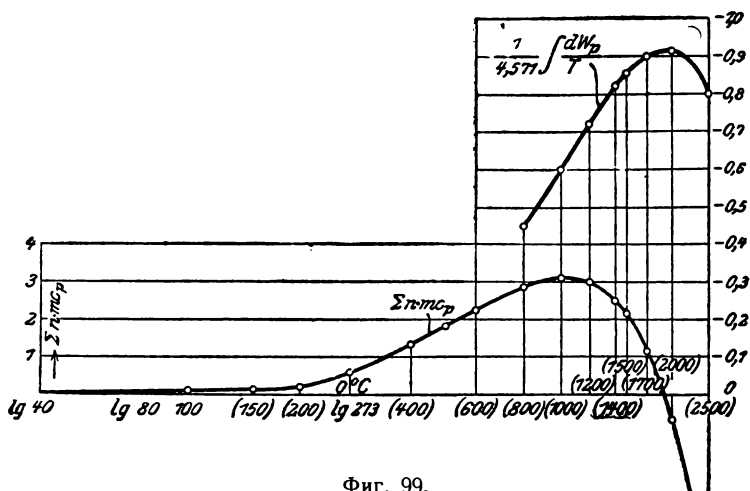
Для определения теплоты реакции при других температурах нужно согласно гл. 40 ввести молекулярные теплоемкости и произвести сложение, считая согласно уравнению (1) теплоемкости CO и  $\text{H}_2\text{O}$  положительными, а теплоемкости  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  — отрицательными. Далее, так как молекулярные теплоемкости CO и  $\text{H}_2$  сверх  $T=273$  одинаковы (т. I) и обе, как это следует принять, при очень низких температурах имеют значение 5 (гл. 7), то можно предположить, что также и между  $T=273$  и этими низкими температурами их значения близки или вполне идентичны<sup>1</sup>.

Поэтому при алгебраическом сложении теплоемкости CO и  $\text{H}_2$  в сумме дают нуль, и необходимо лишь вычитать из теплоемкости  $\text{H}_2\text{O}$  теплоемкость  $\text{CO}_2$  и из их разности определить изменение теплоты реакции с температурой (фиг. 98), как и раньше (гл. 23). То

<sup>1</sup> См. гл. 7 — заключение.

же справедливо при нанесении теплоемкостей для определения  $\int \frac{dW_p}{T}$  фиг. 99.

Таким образом равновесие водяного газа вполне определяется теплоемкостями только водяного пара и углекислоты (а также одним значением теплоты реакции).



Фиг. 99.

На фиг. 98 по оси ординат отложены значения теплоты реакции, на фиг. 99 — значения  $\int \frac{dW_p}{T}$ , цифровая таблица содержит ряд тех же значений. Как и в примерах 1 и 2, опять имеем

$$\lg K_p = -\frac{W_p}{4,571T} + \frac{1}{4,571} \int \frac{dW_p}{T} + \sum nE,$$

где

$$\sum nE = E_{CO} + E_{H_2O} - E_{CO_2} - E_{H_2},$$

по Нернсту (гл. 18)

$$\sum nE = 3,5 + 3,6 - 3,2 - 1,6 = +2,3.$$

Фиг. 100 и цифровая таблица содержат подсчитанные значения  $\lg K_p$ . На фиг. 100 также нанесены опытные значения  $\lg K_p$  по Гану и Габеру (Hahn и Haber).

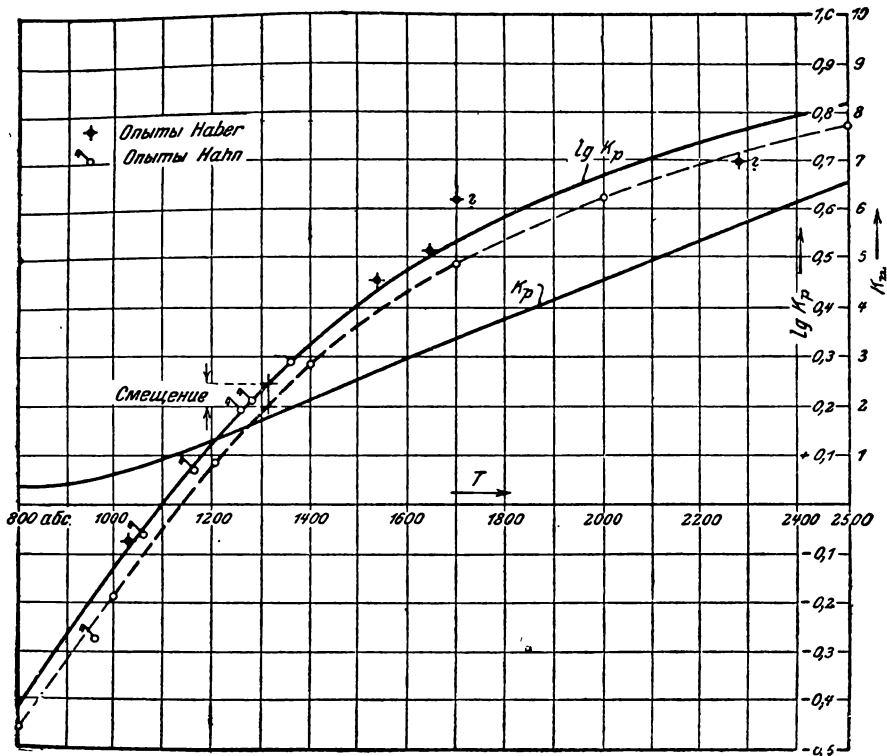
Через эти опытные точки проведена кривая, проходящая близко от кривой, полученной подсчетом и эквидистантной с ней в направлении оси ординат.

Полное совпадение расчета с опытными данными может быть поэтому достигнуто, если ординаты химических постоянных  $\sum nE$  увеличить на расстояние между кривыми, равное 0,045; следовательно, будем иметь

$$\sum nE = 2,3 + 0,045 = 2,345$$

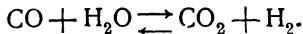
вместо 2,3.

При той степени точности, с которой известны химические постоянные  $E$  и с которой проведено экстраполирование удельной теплоемкости ниже  $0^\circ\text{C}$ , это является весьма незначительным изменением и совпадение опыта и расчета оказывается поразительно точным.



Фиг. 100.

Равновесие водяного газа

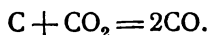


$T$	$t$	$W_p$ кал/мол	$1/4,571 \int dW/T$	$\lg K_p$	$K_p$
0	-273	10 480			
290	+ 17	10 420			
600	327	9 936			
800	527	9 416	-0,452	(-0,454) - 0,409	0,390
1 000	727	8 814	-0,602	(-0,231) - 0,186	0,652
1 200	927	8 198	-0,724	(+0,085) + 1,130	1,35
1 400	1 127	7 642	-0,820	(+0,287) 0,332	2,15
1 500	1 227	7 418	-0,885	(+0,363) 0,408	2,56
1 700	1 427	7 078	-0,900	(+0,489) 0,534	3,42
2 000	1 727	6 982	-0,915	(+0,621) 0,666	4,63
2 500	2 227	8 342	-0,802	(+0,769) 0,814	6,52

# ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ И НОВОГО ТЕПЛООВОГО ЗАКОНА К РЕАКЦИЯМ МЕЖДУ ГАЗАМИ И ТВЕРДЫМИ (ИЛИ ЖИДКИМИ) ТЕЛАМИ (ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ)

## 44. Определение константы равновесия и максимальной работы при гетерогенных реакциях

Если пропускать газообразную кислоту через слой раскаленного угля, то образуется окись углерода по уравнению



Углекислота диссоциирует в окись углерода, и твердый углерод переходит в газообразную окись углерода.

Эта реакция в общем протекает не до конца. Газообразный конечный продукт содержит вместе с окисью углерода и углекислоту даже тогда, когда уголь имеется в избытке по отношению к углекислоте и последняя проходит через уголь очень медленно. Кроме образования окиси углерода вследствие разложения углекислоты вновь происходит образование углекислоты вследствие сгорания угля с освобожденным кислородом.  $CO$  и  $CO_2$  находятся в равновесии в конечном продукте при вполне определенных<sup>1</sup>, зависящих от температуры, количественных соотношениях. В зависимости от температуры конечный продукт в действительности может во всяком случае состоять или только из углекислоты или только из окиси углерода.

Однако эти явления еще не исчерпывают процесса. Каждое твердое или жидкое тело образует пары, давление которых обуславливается температурой. То, что в приведенном выше примере с углем давление пара очень мало, почти неизмеримо, не отрицает факта существования в газовой смеси углерода кроме окиси углерода и углекислоты, если эта смесь находится в соприкосновении с углеродом. Если существует изотермическое состояние равновесия, т. е. состав и количество газообразных частей не изменяются с течением времени, то, с одной стороны, должно существовать равновесие между тремя газами  $CO$ ,  $CO_2$  и  $C_{газ}$ , взаимно реагирующими согласно уравнению



с другой стороны, пары углерода должны находиться в равновесии со своим твердым телом, т. е. они должны обладать своим нормальным (не меньшим) давлением. Это можно выразить следующим образом:



---

<sup>1</sup> В действительности равновесие между твердыми и газообразными фазами при гетерогенных реакциях устанавливается лишь очень медленно, вследствие чего конечные продукты часто отклоняются от состава соответствующего состояния равновесия.

Согласно этому уравнению одновременно образуется столько же пара, сколько углерода путем сублимации, и в газообразной фазе смеси образуется согласно уравнению (1) столько же окиси углерода, сколько образуется углекислоты и паров углерода вследствие распада окиси углерода (и соединения углерода с кислородом).

Для равновесия между тремя газами по уравнению (2) гл. 33 постоянная равновесия при  $p_C$ ,  $p_{CO_2}$  и  $p_{CO}$ , обозначающих парциальные давления, должна выражаться:

$$K_p = \frac{p_C \cdot p_{CO_2}}{p_{CO}^2}. \quad (3)$$

Далее, по уравнению (6) гл. 39 для равновесия газов справедливо выражение

$$\ln K_p = -\frac{W_{p_{газ}}}{R_k \cdot T} + \frac{1}{R_k} \int \frac{dW_{p_{газ}}}{T} + \sum (ni). \quad (4)$$

С другой стороны, согласно уравнению (7) гл. 18 нормальное давление пара (давление сублимации) углерода выражается

$$\ln p_C = -\frac{r'_C}{R_k \cdot T} + \frac{1}{R_k} \int \frac{dr'_C}{T} + i_C. \quad (5)$$

Уравнения (4) и (5) должны быть совместимыми.

Если подставить значение  $K_p$  из уравнения (3) в уравнение (4) и одновременно

$$\sum (ni) = i_C + i_{CO_2} - 2i_{CO},$$

то из уравнения (4)

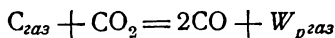
$$\ln p_C + \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} = -\frac{W_{p_{газ}}}{R_k \cdot T} + \frac{1}{R_k} \int \frac{dW_{p_{газ}}}{T} + i_C + i_{CO_2} - 2i_{CO}.$$

Вычитая отсюда уравнение (5), имеем:

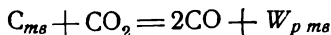
$$\ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} = \frac{-W_{p_{газ}} + r'_C}{R_k \cdot T} + \frac{1}{R_k} \left( \int \frac{dW_{p_{газ}}}{T} - \int \frac{dr'_C}{T} \right) + i_{CO_2} - 2i_{CO}. \quad (6)$$

Кроме теплоты реакции газообразного углерода  $W_{p_{газ}}$  и теплоты испарения  $r'_C$  твердого углерода из уравнения исчезли параметры углерода. Оставшиеся формулы также могут быть упрощены.

Значения теплоты реакции  $W_{p_{газ}}$  и  $W_{p_{мс}}$  в термохимических уравнениях:



и



согласно гл. 22 связаны при помощи уравнения

$$W_{p_{газ}} = W_{p_{мс}} + \sum (nr' - n'r'').$$

Так как в нашей реакции в твердом виде участвует 1 моль углерода, то имеем:

$$\sum nr' = r'_C,$$

следовательно,

$$W_{p\text{газ}} = W_{p\text{тв}} + r'_C. \quad (7)$$

Поэтому в уравнение (6) можно подставить

$$-W_{p\text{газ}} + r'_C = -W_{p\text{тв}}$$

и для

$$\int \frac{dW_{p\text{газ}}}{T} - \int \frac{dr'_C}{T} = \int \frac{dW_{p\text{тв}}}{T}.$$

Если опустить индекс *тв* при  $W_p$ , так как теплота реакции только для твердого углерода и известна, то из уравнения (6)

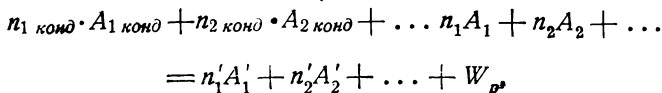
$$\ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2} = -\frac{W_p}{R_k T} + \frac{1}{R_k} \int \frac{dW_p}{T} + i_{\text{CO}_2} - 2i_{\text{CO}}. \quad (8)$$

Это уравнение, справедливое для нашей гетерогенной реакции, имеет то же строение, что и уравнение для чисто газовых реакций [уравнение (6) гл. 39]. Для веществ, которые встречаются при гетерогенных реакциях в твердом (или жидком) состоянии, даются обычно теплота их химической реакции и ее зависимость от температуры. Если приравнять

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2} = K'_p,$$

то еще более наглядно выступает совпадение форм уравнения для гетерогенных реакций и реакций между газами.  $K'_p$  может быть названо константой равновесия гетерогенных реакций. Она построена так же, как и константа равновесия чисто газовых реакций, но не содержит парциальных давлений тех веществ, которые даны в твердом или жидком состоянии.

Справедливость приведенных выше рассуждений не ограничивается рассмотренным примером. Они справедливы, как это легко видеть, для любой гетерогенной реакции, при которой конечные продукты газообразны. Если подобная реакция протекает по схеме



то тогда

$$K'_p = \frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2}}{p_1^{n'_1} \cdot p_2^{n'_2}} \quad (9)$$

и согласно уравнению (8), если в нем заменить  $\ln$  через  $\lg$  и постоянные давления  $i$  пара через  $E$  (гл. 18),

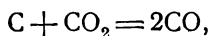
$$\lg K'_p = -\frac{W_p}{4,571T} + \frac{1}{4,571} \int \frac{dW_p}{T} + \sum nE, \quad (10)$$

причем

$$\sum nE = n_1E_1 + n_2E_2 + \dots - n'_1E'_1 - n'_2E'_2. \quad (11)$$

Далее, если известны теплоемкости всех (также и твердых) веществ до температуры абсолютного нуля и, кроме того, теплота реакции при одной какой-либо температуре, то согласно уравнению (10) могут быть подсчитаны чисто термодинамическим путем константы равновесия  $K'_p$  гетерогенных реакций таким же точно способом, как и в гл. 40.

Максимальная работа может быть определена тем же путем, как в гл. 33 для газовых реакций и в гл. 39 для реакций между конденсированными телами. В приведенном выше примере

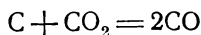


соответственно этому надо представить себе, что резервуар, в котором происходит реакция, содержит реагирующие вещества, находящиеся в количественных соотношениях, соответствующих состоянию равновесия. Но так как количество твердого вещества не влияет на давление его пара, то можно представить себе любое количество углерода; наоборот,  $CO_2$  и  $2CO$  должны находиться в определенном, зависящем от температуры и давления, количественном соотношении, соответствующем состоянию равновесия. Для подачи твердого углерода в резервуар, где имеется равновесие, не требуется никакой работы, связанной с изменением объема. Напротив,  $CO$  и  $CO_2$  должны быть, как и раньше, введены и удалены посредством полупроницаемых перегородок и при помощи компрессора для  $CO_2$  и двигателя для  $CO$ . Работа этих машин — единственная производимая работа, сумма же этих двух работ есть максимальная работа  $A$  реакции, и как в гл. 33, уравнение (6), имеем:

$$A = R_k T \cdot \ln \frac{P^v}{K'_p} \quad (12)$$

при  $K'_p$ , равном данному в уравнении (9).

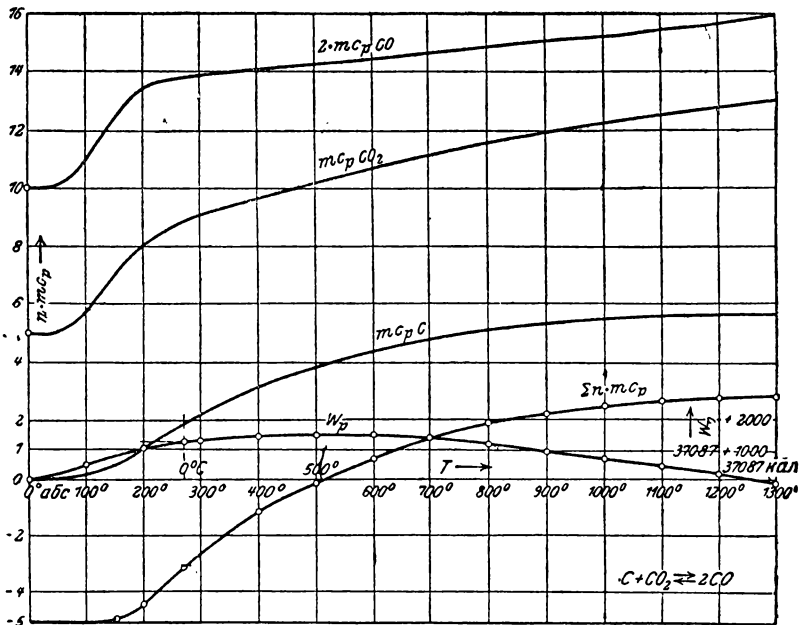
## 45. Образование окиси углерода



(пример к гл. 44).

Для того чтобы по уравнению (8) гл. 44 иметь возможность подсчитать константу равновесия, из которой может быть определен состав смеси, нужно, чтобы прежде была определена теплота реакции  $W_p$  в зависимости от температуры и значения  $\int \frac{dW_p}{T}$ . Как и в общем

случае, в гл. 40 и приведенном там примере наносят (фиг. 101) молекулярные теплоемкости твердого углерода, газообразной углекислоты и удвоенную молекулярную теплоемкость СО по оси ординат, а температуры — по оси абсцисс; далее (фиг. 102), те же значения по оси ординат и  $\lg T$  по оси абсцисс. Площадки на фиг. 101, ле-



Фиг. 101.

жащие под результирующей кривой  $(C) + (CO_2) - (2CO)$ , суть изменения теплоты реакции в калориях.

При значении (согласно гл. 21, пример 2)

$$W_p = -38\,360$$

для  $290^\circ$  абс. получают нанесенные на фиг. 102 и содержащиеся в цифровой таблице значения  $W_p$  при других температурах.

Далее,

$$K'_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} \quad (1)$$

определяется

$$\lg K'_p = -\frac{W_p}{4,571T} + \frac{1}{4,571} \int \frac{dW_p}{T} + E_{CO_2} - 2E_{CO}. \quad (2)$$

Здесь, принимая во внимание химическую постоянную Нернста (для  $kg/cm^2$ ), согласно гл. 18 имеем

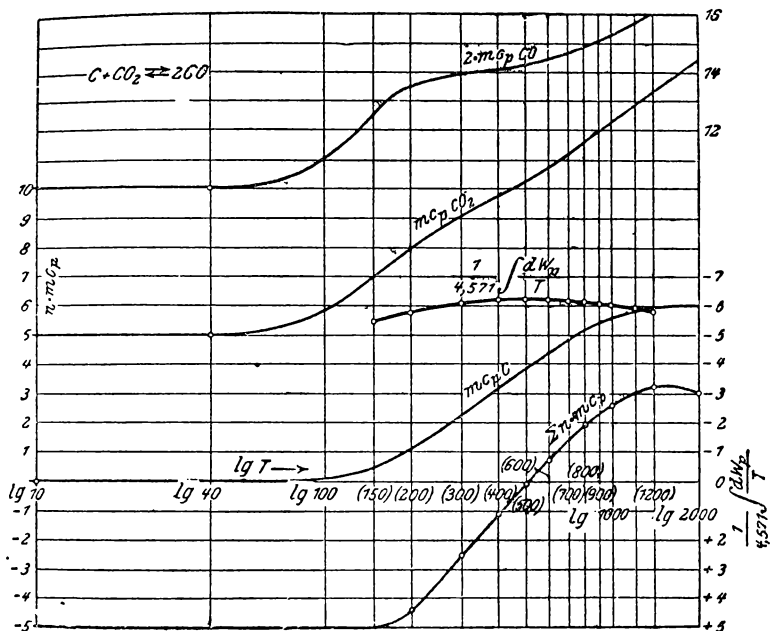
$$E_{CO_2} - 2E_{CO} = 3,214 - 2 \cdot 3,514 = -3,81.$$



Значения  $\int \frac{dW_p}{T}$  получаются описанным выше способом (гл. 40) из фиг. 102, на которой они также откладываются по оси ординат.

Подсчитанные величины  $\lg K'_p$  даны в цифровой таблице, а также на фиг. 103.

На фиг. 103 нанесены также значения  $\lg K'_p$ , полученные по объемному анализу смеси CO и CO<sub>2</sub>, произведенному Будаардом (Boudouard)<sup>1</sup>, а также Ридом и Уилером (Rhead и Wheeler).



Фиг. 102.

Эти цифры получены из опытов на основании уравнения

$$K'_p = \frac{1}{p} \cdot \frac{r_{CO_2}}{r_{CO}^2} = \frac{1}{p} \cdot \frac{r_{CO_2}}{(1 - r_{CO_2})^2} \quad (3)$$

при  $p=1$ , которое может быть выведено из уравнения (1), если полагать

$$\frac{p_{CO_2}}{p} = r_{CO_2}, \quad \frac{p_{CO}}{p} = r_{CO}.$$

Обе кривые  $\lg K'_p$  проходят приблизительно около  $T=900$  и  $1300^\circ$  абс. эквидистантно в направлении оси ординат<sup>2</sup>. Поэтому

<sup>1</sup> Значения по Будаарду (Ferd. Fischer, „Kraftgas“, стр. 61):

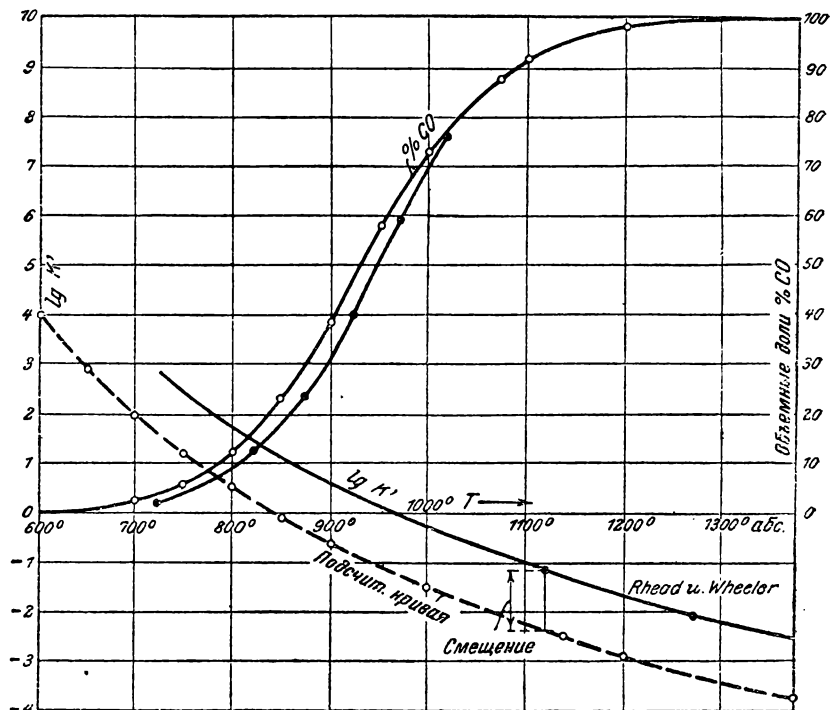
$t$	450	500	550	600	650	700	800	850	900	1000° C
$r_{CO_2}$	0,978	0,946	0,880	0,768	0,602	0,413	0,124	0,059	0,029	0,009

<sup>2</sup> В этом примере разница между опытом и подсчетом больше, чем во всех предыдущих примерах.

результат подсчета в этой области может быть приведен в полное согласие с опытом, если принять значение постоянной

$$E_{CO_2} - 2E_{CO} = -3,81 + 1,25 = -2,56$$

вместо  $-3,81$  по Нернсту, и тогда вычисленная кривая совпадает с опытной.



Фиг. 103.

При помощи значений  $\lg K'_p$  согласно уравнению (3) определяется состав газа; из этого же уравнения для  $p = 1$  имеем

$$r_{CO_2}^2 - r_{CO_2} \cdot \left(2 + \frac{1}{K'_p}\right) = -1,$$

следовательно,

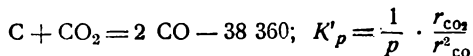
$$r_{CO_2} = +\frac{1}{2} \left(2 + \frac{1}{K'_p}\right) - \sqrt{-1 + \frac{1}{4} \cdot \left(2 + \frac{1}{K'_p}\right)^2}.$$

На фиг. 103 значения  $r_{CO} = 1 - r_{CO_2}$  отложены по оси ординат; кривая, проходящая рядом, построена на основании опытных данных Бударда.

По Бударду реакция, т. е. заметное образование CO, начинается между  $400$  и  $450^\circ C$ , по данным подсчета (при исправленном  $\sum \mu E$ ) —

уже около 400°; почти полное разложение углекислоты наблюдается при 1 000°, когда смесь содержит около 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> углекислоты; при 1 127° С (1 400° абс.) обнаруживаются лишь едва заметные следы углекислоты.

### Образование углекислоты



<i>T</i>	<i>t</i>	<i>W<sub>p</sub></i>	$\frac{1}{4,571} \int \frac{dW_p}{T}$	$\lg K'_p (p=1)$	<i>K'<sub>p</sub></i>	<i>r</i> (CO <sub>2</sub> )	<i>r</i> (CO)
0		— 37 087					
100		— 37 587					
200		— 38 041					
300		— 38 386					
400		— 38 556					
500		— 38 616					
600	327	— 38 586	— 6,23	(+ 4,03) + 5,28	190 500	1,000	
650	377	— 38 541	— 6,21	(+ 2,95) + 4,20	15 850	1,000	
700	427	— 38 478	— 6,18	(+ 2,01) + 3,26	1 820	0,977	0,023
750	477	— 38 398	— 6,16	(+ 1,22) 2,47	295	0,944	0,056
800	527	— 38 303	— 6,14	(+ 0,53) 1,78	60,3	0,879	0,121
850	577	— 38 201	— 6,11	(— 0,09) 1,16	14,5	0,769	0,231
900	627	— 38 098	— 6,08	(— 0,63) 0,62	4,17	0,616	0,384
950				+ 0,10	1,26	0,421	0,579
1 000	727	— 37 843	— 6,02	(— 1,55) — 0,30	1/2	0,268	0,732
1 100				— 1,00	1/10	0,084	0,916
1 200	927	— 37 293	— 5,92	(— 2,93) — 1,68	1/47,9	0,02	0,980
1 400	1 127	— 36 703	— 5,81	(— 3,88) — 2,63	1/426	0,00	1,000

## 46. Равновесие при сгорании и максимальная работа твердого (аморфного) углерода (пример к гл. 44)

Раскаленный уголь, сгорая в газообразном кислороде, образует углекислоту по уравнению



при  $W_p = 97\,640$  кал на 1 моль, т. е. на 12 кг углерода.

Если сгорание происходит с чистым кислородом, то в газовом пространстве (газовой фазе) после окончания реакции оказывается углекислота. Но согласно условиям равновесия там также должен содержаться свободный кислород, даже тогда, когда сгорание происходит без избытка кислорода (с теоретическим количеством кислорода). В дальнейшем это весьма незначительное количество кислорода, зависящее от температуры, будет подсчитано. Постоянная равновесия выражается:

$$K'_p = \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}} \quad (2)$$

и, с другой стороны:

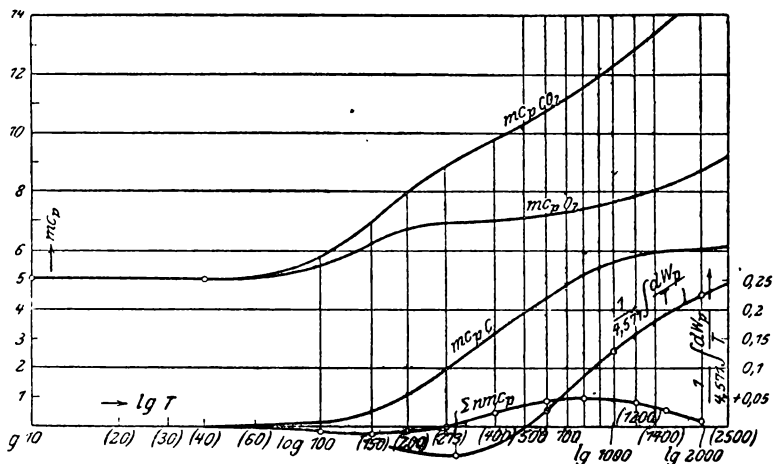
$$\lg K'_p = -\frac{W_p}{4,571T} + \frac{1}{4,571} \int \frac{dW_p}{T} + E_{O_2} - E_{CO_2} \quad (3)$$

Здесь по Нернсту постоянные давления пара (химические постоянные) равны

$$E_{O_2} = 2,81, \quad E_{CO_2} = 3,21.$$

Зависимость теплоты реакции от температуры видна из фиг. 72, на которой молекулярные теплоемкости ( $m_{cp}$ )  $C$ ,  $O_2$  и  $CO_2$  отложены по оси ординат, а температуры — по оси абсцисс. Изменения весьма незначительны. Вблизи  $0^\circ C$   $W_p$  не изменяется вовсе, ниже  $0^\circ$  — чрезвычайно мало.

Наибольшее изменение наблюдается около  $500^\circ C$  и равно примерно  $1 \text{ кал}$  на  $1^\circ$ . На фиг. 72 нанесены значения теплоты реакции



Фиг. 104.

между  $-273$  и  $+1000^\circ C$ , на цифровой таблице до  $T=2000^\circ$  абс., или  $1727^\circ C$ . При  $2000^\circ$  теплота реакции примерно на  $1\%$  больше, чем при  $273^\circ$ . Для определения  $\int \frac{dW_p}{T}$  служит фиг. 104, на которой логарифмы  $T$  отложены по оси абсцисс, молекулярные теплоемкости — по оси ординат.

В отличие от предыдущих примеров результирующая кривая молекулярных теплоемкостей при низких температурах проходит, касаясь оси абсцисс. В отношении определения  $\int \frac{dW_p}{T}$ , согласно гл. 40, как площади под этой кривой, это обстоятельство ничего не меняет. Значения интеграла, полученные из фиг. 104, содержатся в цифровой таблице, там же содержатся значения  $\lg K'_p$ , подсчитанные по уравнению (3) из полученных значений  $W_p$  и  $\int \frac{dW_p}{T}$ .

Видно, что величины  $\int \frac{dW_p}{T}$  и  $E$  отступают от основного значения  $\frac{W_p}{T}$  в уравнении (3),

В данном случае можно почти с точностью принять, что

$$\lg K'_p = -\frac{W_p}{4,571T}, \quad (4)$$

или, так как  $W_p$  также изменяется лишь очень мало,

$$\lg K'_p = -\frac{98\,000}{4,571T}. \quad (5)$$

Для  $2000^\circ$  абс. будем, например, иметь

$$K'_p = \frac{1}{6,3 \cdot 10^{10}},$$

т. е. весьма малое число. Отсюда согласно уравнению (2) следует, что давление кислорода

$$p_{O_2} = K'_p \cdot p_{CO_2} \quad (6)$$

есть очень малая часть от давления углекислоты. Это означает, что при равновесии в пространстве, занимаемом газом, пока температура значительно не превышает  $2000^\circ$ , кислород содержится лишь в неизмеримо малых количествах.

Максимальная работа процесса сгорания следует из уравнения (12) гл. 44; для всех давлений, вследствие того что  $\nu = 0$ ,

$$A = R_g T \cdot \ln \frac{1}{K'_p} = 4,571T \cdot \lg \frac{1}{K'_p}.$$

Принимая во внимание уравнение (4), поэтому имеем

$$A = W_p, \quad (7)$$

т. е. максимальная работа (почти) идентична с теплотой химической реакции<sup>1</sup>. Следовательно, если удастся осуществить обратимое сгорание твердого углерода, то вся теплопроизводительность углерода может быть получена в виде полезной механической работы и притом при всех температурах, как при  $0^\circ$ , так и при  $2000^\circ$  С.

Это указывает на возможность при помощи содержащейся в угле химической энергии далеко превзойти наши современные тепловые двигатели. Однако практический путь к этой цели еще не найден.

---

<sup>1</sup> Впервые это было установлено Нернстом.

### 47. Понятие и сущность изменения физико-химического состояния

Газовые смеси, компоненты которых или химически индифферентны или обнаруживают весьма малую склонность к химическому соединению или распаду молекул, следуют при изменении давления температуры или объема законам физического изменения состояния газов (т. I). Примером этому служит воздух, составные части которого  $N_2$  и  $O_2$  могут соединиться в  $NO$  лишь при очень высоких температурах; при обыкновенных же низких температурах и даже при температурах обычного газового пламени они по существу подобны простым газам. То же наблюдается в смесях воздуха с  $H_2$  или с другими горячими газами ( $CO$ ,  $CH_4$ ), пока они имеют температуру ниже точки их воспламенения (около  $550-600^\circ$ ). При более высоких температурах вследствие сгорания изменяются их свойства и объемный состав; однако законы о газах могут быть также применены и к вновь возникающим составным частям, а также и к новой образовавшейся благодаря сгоранию смеси. Переход от начального состояния к конечному подчиняется законам о газах, если только рассматривать развившиеся вследствие химической реакции количества тепла как приток тепла извне. Так, например, при определении температур сгорания и давлений сгорания в топках и двигателях в известных температурных пределах можно пользоваться обычными уравнениями для газов, как это вообще и принято делать. Положение вещей становится совсем другим, если имеется газовая смесь, составные части которой находятся при температуре и давлении, способных вызвать химическую реакцию, как, например, смесь из  $CO_2$ ,  $CO$  и  $O_2$  при температурах выше  $1200^\circ$ . Можно себе представить существование такой смеси, в которой  $CO_2$  подогревается притоком тепла извне, причем одна часть распадается (диссоциирует) и на  $CO$  и  $O_2$ , или в которой сгорает смесь двух объемных частей  $CO$  и одной объемной части  $O_2$ , причем сгорание будет неполным, несмотря на то, что кислород имеется налицо в достаточном количестве. В этом случае состав сгоревшей смеси (состояние диссоциации) определяется совместно давлением и температурой, как указано в учении о химическом равновесии (гл. 24—46). Если теперь в дальнейшем на подобную диссоциирующую смесь влияют какие-либо внешние причины, будь то отдача или при-

ток тепла, или изменение давления или объема, то одновременные изменения  $p$ ,  $T$  и  $v$  уже более не могут следовать чисто физическим законам, так как вместе с изменением физических параметров происходят и химические, т. е. молекулярные, изменения, продолжающиеся до тех пор, пока не будет достигнуто новое состояние химического равновесия. Молекулярные изменения часто протекают значительно медленнее, чем изменения  $p$ ,  $v$  и  $T$ . В дальнейшем будет принято, что при новом состоянии достигается химическое равновесие, причем так, что в каждый момент конечного изменения имеет место полное химическое и физическое состояние равновесия. В этом случае физико-химическое изменение состояния обратимо. Как и при чисто физическом изменении состояния, могут быть различаемы простые частные случаи. Можно, например, нагревать или охлаждать диссоциирующую смесь при неизменном давлении  $p$ . Можно произвести те же манипуляции и при постоянном объеме. Можно также газовую смесь изотермически сжать или дать ей возможность расширяться; ее можно также адиабатически уплотнить или разредить. При изменении состояния можно сохранять неизменным химический состав (степень диссоциации  $\alpha$ ) и изменять лишь  $p$ ,  $T$  и  $v$ . Наконец, можно осуществить общее изменение состояния, при котором изменяются как  $p$ ,  $v$  и  $T$ , так и состав смеси, причем может сообщаться или отниматься тепло. Для разрешения этих задач в следующей главе должны быть сделаны общие выводы из установленных выше (гл. 24—46) условий химического равновесия.

#### 48. Условия равновесия при сгорании и диссоциации

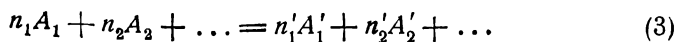
В смеси из химически реагирующих веществ в химическом равновесии находятся как начальные, так и конечные вещества, причем между ними существует вполне определенное химическое соотношение. Состав смеси может быть выражен различным образом: либо в объемных частях  $r_1, r_2, r_3, \dots, r'_1, r'_2, \dots$ , либо концентрациями  $c_1, c_2, c_3, \dots, c'_1, c'_2, \dots$  (гл. 31), либо парциальными давлениями  $p_1, p_2, p_3, \dots, p'_1, p'_2, \dots$ . В зависимости от этого условия химического равновесия имеют различную форму. В последнем случае

$$\frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \cdot p_3^{n_3} \cdot \dots}{p_1' \cdot p_2' \cdot p_3' \cdot \dots} = K_p, \quad (1)$$

где  $K_p$  — константа равновесия, имеющая для каждой температуры определенное неизменное значение. Имеем, следовательно,

$$K_p = f(T). \quad (2)$$

Показатели  $n_1, n_2$  и т. д. в уравнении (1) суть числа молекул, при которых происходит данная химическая реакция согласно схеме



В случае равновесия водяного пара



и равновесия углекислоты



имеем соответственно

$$n_1 = 2, \quad n_2 = 1, \quad n'_1 = 2, \quad n'_2 = 0 \quad (6)$$

и  $A_1$ , например, обозначает CO (или ее молекулярный вес),  $A_2$  — кислород,  $A'_1$  — углекислоту.

Если в уравнении (1) каждый член числителя и знаменателя разделить на величину общего давления  $p$  в соответствующей степени, то, обозначая

$$\frac{p_1}{p} = r_1, \quad \frac{p_2}{p} = r_2, \dots, \quad \frac{p'_1}{p} = r'_1,$$

получим условие равновесия в такой форме:

$$\frac{r_1^{n_1} \cdot r_2^{n_2} \cdot r_3^{n_3}}{r'_1 \cdot r'_2 \cdot r'_3} p^{\nu} = K_p, \quad (7)$$

где

$$\nu = n_1 + n_2 + \dots - n'_1 - n'_2 - \dots \quad (8)$$

Для реакций, идущих по уравнениям (4) и (5), например, будем иметь

$$n_1 + n_2 + \dots - n'_1 \dots = 2 + 1 - 2 = 1,$$

следовательно,

$$\frac{r_1^2 \cdot r_2}{r_1'^2} \cdot p = K_p. \quad (9)$$

При обозначении через концентрацию вследствие

$$c_1 = \frac{p_1}{848T} \text{ и т. д.}$$

получим

$$\frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \dots}{c'_1 \cdot c'_2 \cdot c'_3 \dots} = K_c, \quad (10)$$

где

$$K_c = \frac{K_p}{(848T)^{\nu}}. \quad (11)$$

Таким образом  $K_c$ , как и  $K_p$ , является явной функцией  $T$ .

Из уравнений (1), (7) или (10) может быть применено любое. Необходимо, однако, для дальнейшего применения свести до минимума количество переменных величин  $p_1, p_2, \dots, p'_1$ , или  $r_1, r_2, \dots, r'_1, \dots$ , или  $c_1, c_2, \dots, c'_1$ , связанных между собой стехиометриче-



скими соотношениями данной реакции. Если дело касается простого процесса диссоциации, то вводят степень диссоциации  $\alpha$ , указывающую, сколько частей общего веса смеси диссоциировано. В одном килограмме диссоциирующего водяного пара было бы, например, налицо  $\alpha$  кг гремучей смеси,  $1 - \alpha$  кг водяного пара; в одном килограмме диссоциирующей углекислоты —  $\alpha$  кг смеси окиси углерода с кислородом и  $1 - \alpha$  кг чистой углекислоты.

Объемные соотношения  $r_1, r_2, \dots$  могут быть выражены через  $\alpha$ . Если, например, вначале имеется  $1 \text{ м}^3$  недиссоциированной  $\text{CO}_2$ , то после диссоциации  $\alpha$  частей этого количества остается  $1 - \alpha$  углекислоты. Объем образовавшейся окиси углерода равен объему углекислоты, из которой она образовалась, т. е.  $\alpha \cdot 1 \text{ м}^3$ , а объем кислорода вдвое меньше, следовательно,  $\frac{1}{2} \alpha \text{ м}^3$  [см. уравнение (15)]. Общий объем, который принимает смесь, при степени диссоциации  $\alpha$  будет, следовательно,

$$1 - \alpha + \alpha + \frac{1}{2} \alpha = 1 + \frac{1}{2} \alpha \text{ м}^3.$$

Поэтому объемные части отдельно выразятся

$$r_1 = r_{\text{CO}} = \frac{\alpha}{1 + \frac{1}{2} \alpha}, \quad r_2 = r_{\text{O}_2} = \frac{\frac{\alpha}{2}}{1 + \frac{1}{2} \alpha},$$

$$r'_1 = r_{\text{CO}_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{1}{2} \alpha}.$$

Благодаря этому уравнение (9) переходит в

$$\frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)} \cdot p = K_p. \quad (12)$$

Вообще же можно приравнять

$$p^{\nu} \varphi(\alpha) = K_p = f(T), \quad (12a)$$

откуда видно, что три величины  $T$ ,  $p$  и  $\alpha$  связаны друг с другом.

Зависимость константы равновесия  $K_p$  от температуры определяется уравнением Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{W_p}{R_k T^2}. \quad (13)$$

Интеграл этого уравнения согласно уравнению (6) гл. 39 дает

$$\ln K_{pT} - \ln K_{pT_0} = \frac{1}{R_k} \left( \frac{W_{pT_0}}{T_0} - \frac{W_{pT}}{T} \right) + \frac{1}{R_k} \int_{T_0}^T \frac{dW_p}{T}. \quad (14)$$

Таким образом, если для какой-либо температуры  $T$  определено значение  $K_p$ , то из уравнения (14)  $K_p$  может быть подсчитано для вся-

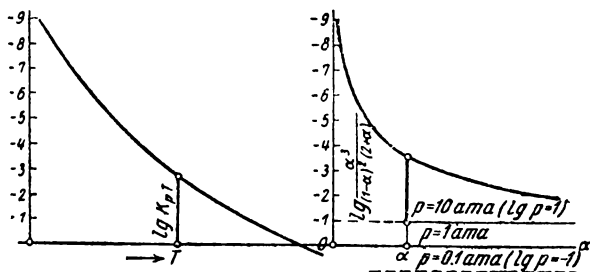
кой другой температуры, если известна теплота реакции  $W_p$  и ее зависимость от температуры (гл. 23, 40—44).

В более узких пределах температуры  $W_p$  можно считать неизменным, тогда интеграл уравнения (14) обращается в нуль, и имеем

$$\ln K_{pT} = \ln K_{pT_0} + \frac{W_p}{R_k} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right). \quad (14a)$$

$K_{pT}$  может быть дано и чисто графически, как на фиг. 93 и 97.

Степень диссоциации  $\alpha$  при определенном давлении  $p$  и температуре  $T$  может быть определена из уравнения (15), если  $\ln K_p$  дано как функция температуры. Значения  $\lg \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}$  откладываются по оси ординат, а  $\alpha$  — по оси абсцисс (фиг. 105), затем проводится линия, параллельная оси абсцисс, отстоящая от нее на  $\lg p$ . Затем на графике фиг. 105 от значений  $\lg K_p$  для  $\text{CO}_2$  (фиг. 111) отнимают зна-



Фиг. 105.

чения  $\lg K_p$  при данной температуре  $T$  и находят на кривой значений  $\lg \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}$  точку, ордината которой до параллельной линии на расстоянии  $\lg p$  равна  $\lg K_p$ . Принадлежащая этой точке абсцисса и есть искомая степень диссоциации. Фиг. 106 построена этим способом для  $\text{CO}_2$ ; это — диаграмма состояний диссоциации для углекислоты. Отдельные изотермы следуют закону, выраженному уравнением (12) для  $K_p = \text{const}$  (изотермы диссоциации).

Одновременные изменения  $p$ ,  $T$  и  $\alpha$  при любом неограниченно малом изменении состояния определяются для реакций из уравнений (4) и (5) и дифференцированием уравнения (12) в связи с уравнением (13). Из уравнения (12) имеем

$$\ln K_p = \ln p + \ln \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}. \quad (15)$$

Дифференцирование дает

$$d \ln K_p = d \ln p + d \ln \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)} = \frac{dp}{p} + \frac{6}{\alpha(1-\alpha)(2+\alpha)} d\alpha.$$

При значении  $d \ln K_p$  из уравнения (13) отсюда имеем

$$\frac{W_p}{R_k} \frac{dT}{T^2} = \frac{6}{\alpha(1-\alpha)(2+\alpha)} d\alpha + \frac{dp}{p}. \quad (16)$$

Для любых реакций согласно уравнению (12а)

$$\ln K_p = \nu \cdot \ln p + \ln \varphi(\alpha),$$

следовательно, при дифференцировании

$$d \ln K_p = \nu \frac{dp}{p} + d \ln \varphi(\alpha),$$

и принимая во внимание уравнение (13),

$$\frac{W_p}{R_k T^2} dT = \nu \cdot \frac{dp}{p} + d \ln \varphi(\alpha). \quad (17)$$

## 49. Общее уравнение состояния диссоциирующих смесей

Уравнение состояния для совершенных газов (характеристическое уравнение)

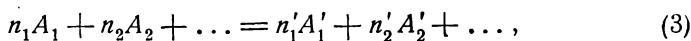
$$p \cdot v = RT \quad (1)$$

справедливо и для диссоциирующих смесей, поскольку отдельные составные части подчиняются этому закону. Но так как значение газовой постоянной  $R$  газовых смесей зависит от химического свойства составных частей, от количеств, в которых они входят в смесь (т. I, гл. 7), и так как эти количества изменяются в зависимости от степени диссоциации, то и значение  $R$  становится переменным и зависит от степени диссоциации. Вообще для газовых смесей

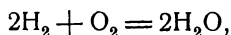
$$R = \frac{848}{m}, \quad (2)$$

где  $m$  — средний молекулярный вес смеси.

Таким образом значение  $m$  определяется в его зависимости от степени диссоциации и от молекулярных весов составных частей. Если реакция идет по схеме



например, для водяного пара



и если молекулярные веса

$$m_1, m_2, \dots, m'_1, m'_2, \dots,$$

то

$$n_1 m_1 + n_2 m_2 + \dots = n'_1 m'_1 + n'_2 m'_2 + \dots \quad (4)$$

В одном килограмме смеси содержится  $a$  кг вещества, стоящего в левой части уравнений (3) и (4), и  $1 - a$  кг вещества, стоящего в пра-

гой части. Средний молекулярный вес  $a$  кг (смесь  $n_1$  молекул вида  $A_1$  и  $n_2$  молекул вида  $A_2$ ):

$$m_a = \frac{n_1 m_1 + n_2 m_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots}, \quad (5)$$

средний молекулярный вес веществ, стоящих в правой части,

$$m_{1-a} = \frac{n'_1 m'_1 + n'_2 m'_2 + \dots}{n'_1 + n'_2 + \dots}. \quad (6)$$

Средний молекулярный вес  $m$  смеси, состоящей из  $a$  кг и  $(1-a)$  кг, определяется тем, что  $m$  кг этой смеси при  $0^\circ$  и  $760$  мм должны принять объем в  $22,4$  м<sup>3</sup> (объем 1 моля). Такой же объем принимает 1 моль =  $m_a$  кг от  $a$  кг и 1 моль =  $m_{1-a}$  кг от  $(1-a)$  кг. Поэтому объем  $a$  кг равен  $a \cdot \frac{22,4}{m_a}$ , объем  $(1-a)$  кг равен  $(1-a) \cdot \frac{22,4}{m_{1-a}}$  м<sup>3</sup>.

Вследствие этого имеем

$$\frac{a \cdot 22,4}{m_a} + \frac{(1-a) 22,4}{m_{1-a}} = \frac{22,4}{m},$$

откуда

$$\frac{1}{m} = \frac{a}{m_a} + \frac{1-a}{m_{1-a}} \quad (7)$$

или

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_{1-a}} \cdot \left( a \cdot \frac{m_{1-a}}{m_a} + 1 - a \right) = \frac{1}{m_{1-a}} \cdot \left[ 1 + a \cdot \left( \frac{m_{1-a}}{m_a} - 1 \right) \right].$$

Далее, согласно уравнениям (5) и (6) в связи с уравнением (4)

$$\frac{m_{1-a}}{m_a} = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n'_1 + n'_2 + \dots},$$

следовательно,

$$\frac{m_{1-a}}{m_a} - 1 = \frac{n_1 + n_2 + \dots - n'_1 - n'_2 - \dots}{n'_1 + n'_2 + \dots} = \frac{\nu}{n'_1 + n'_2 + \dots}.$$

Вследствие этого имеем

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_{1-a}} \cdot \left[ 1 + a \frac{\nu}{n'_1 + n'_2 + \dots} \right]. \quad (8)$$

При сокращении

$$\pi = \frac{\nu}{n'_1 + n'_2 + \dots},$$

поэтому следует

$$R = \frac{848}{m_{1-a}} (1 + \pi \cdot a), \quad (9)$$

и принимая во внимание уравнение (1), получаем уравнение состояния для 1 кг диссоциирующей смеси:

$$p \cdot \nu = \frac{848}{m_{1-a}} (1 + \pi \cdot a) T. \quad (10)$$

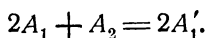
Для диссоциирующего водяного пара и углекислоты

$$\pi = \frac{2+1-2}{2} = \frac{1}{2},$$

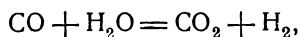
следовательно,

$$p \cdot v = \frac{848}{m_{1-\alpha}} \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) T. \quad (10a)$$

Так как  $\alpha$  изменяется с изменением  $p$  и  $T$ , а при изотермическом процессе (реакции) — только с изменением  $p$ , то изотерма в координатах  $p, v$  диссоциирующей смеси уже не будет, как в случае химически индифферентных газовых смесей, равнобокой гиперболой. Однако уравнение (10), как и уравнение (12) предыдущей главы, справедливо только для реакции по схеме



Для реакций без изменения числа молекул, как, например, реакции водяного газа



$\nu = 0$  и, следовательно, уравнение (10) будет иметь вид

$$pv = \frac{848}{m_{1-\alpha}} T. \quad (10b)$$

Здесь уравнение состояния идентично с общим уравнением состояния, а именно при  $m_{1-\alpha} = \frac{44+2}{1+1} = 23$

$$pv = \frac{848}{23} T. \quad (10c)$$

## 50. Основное уравнение тепла и изменение энтропии диссоциирующих смесей

Количество тепла, сообщаемое при любом бесконечно малом изменении состояния химической индифферентной газовой смеси, согласно т. I выражается формулой

$$dQ = dU + Ap dv$$

или

$$dQ = dI - Av dp,$$

если  $U$  и  $I$  обозначают внутреннюю (физическую) энергию или (физическое) теплосодержание при постоянном давлении.

Выведем основное уравнение тепла для диссоциирующих газовых смесей. Существующее различие лучше всего можно видеть, если исходить из частного случая изменения состояния, например, при  $v = \text{const}$ ,  $dv = 0$ . Если какой-либо газовой смеси при неизменном объеме сообщить извне небольшое количество тепла  $dQ_v$ , то для химически постоянной газовой смеси будет иметь место некоторое повышение температуры  $dT$ , соответствующее увеличению внутренней

физической энергии на  $dU = c_v dT$ . Наступающее одновременное повышение давления  $dp$  не влияет на это изменение внутренней энергии (гл. 5). Тогда уравнение тепла может быть просто написано в виде

$$dQ_v = c_v dT.$$

Если же имеется в виду диссоциирующая смесь, то кроме температурного изменения имеет место еще и изменение степени диссоциации  $\alpha$  на величину  $d\alpha$ , для которой требуется расход тепла  $dQ_i$  (теплота диссоциации, теплота разложения). Таким образом от сообщенного тепла  $dQ_v$  должно быть отнято не только увеличение  $dU$  внутренней физической энергии  $dU = c_v dT$ , а также еще и теплота разложения  $dQ_i$ . По закону сохранения энергии должно, следовательно, быть

$$dQ_v = dU + dQ_i.$$

В общем случае изменения состояния, при котором изменяется не только температура и давление, а также и объем на величину  $dv$ , газ совершает внешнюю работу  $p dv$ , величина которой, выраженная в калориях  $Ap dv$ , также должна входить в сообщенное количество тепла  $dQ$ .

Следовательно, на основании закона сохранения энергии имеем

$$dQ = c_v dT + dQ_i + Ap dv \quad (1)$$

или равнозначащее выражение

$$dQ = c_p dT + dQ_i - Av dp. \quad (2)$$

Теплоемкости  $c_v$  и  $c_p$  в уравнении (1) и (2) суть значения, соответствующие данному составу газа, они зависят, следовательно, от степени диссоциации. Смесь состоит из  $\alpha$  весовых частей продуктов разложения и  $1 - \alpha$  весовых частей неразложенного газа, следовательно, имеем

$$c_p = \alpha c_{px} + (1 - \alpha) c_{p(1-\alpha)}. \quad (3)$$

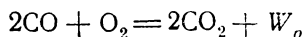
В этом выражении  $c_{px}$  — теплоемкость продуктов разложения, смешанных в стехиометрической пропорциональности,  $c_{p(1-\alpha)}$  — таковая же неразложенного газа, причем обе теплоемкости при данной температуре  $T$ .

Значение  $dQ_i$  определяется, как указано ниже. Если степень диссоциации возрастает с  $\alpha$  до  $(\alpha + d\alpha)$ , то от  $(1 - \alpha)$  кг разложено  $d\alpha$  кг.

Если  $W$  — теплота диссоциации для 1 кг, то расход тепла для разложения  $d\alpha$  кг выразится

$$dQ_i = W \cdot d\alpha. \quad (4)$$

С теплотой реакции  $W_p$  величина  $W$  находится в следующей зависимости. В термохимическом уравнении реакции

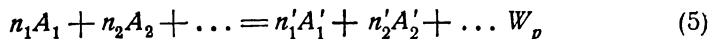


$W_p$  обозначает тепло (при постоянном давлении) при образовании 2 мол.  $= 2m = 88$  кг  $\text{CO}_2$  при сгорании 2CO с  $\text{O}_2$ . Для 1 кг  $\text{CO}_2$ , следовательно, имеем

$$W = \frac{W_p}{2 \cdot m_{\text{CO}_2}} = \frac{W_p}{88},$$

где  $W_p$  — теплота реакции, отнесенная к 2 молям углекислоты, следовательно, примерно 2·68 000 кал.

Для любой реакции по схеме



имеем, следовательно,

$$W = \frac{W_p}{n'_1 \cdot m'_1 + n'_2 \cdot m'_2}, \quad (5a)$$

или, обозначая

$$M = n'_1 \cdot m'_1 + n'_2 \cdot m'_2 + \dots = n_1 m_1 + n_2 m_2 + \dots, \quad (6)$$

получим

$$W = \frac{W_p}{M}. \quad (7)$$

Для определения  $W$  всегда приходится пользоваться  $W_p$ , а не  $W_v$ , так как дело касается разложения (или сгорания) бесконечно малого количества  $da$  в относительно очень большом общем объеме (1 кг). Это разложение (или сгорание) происходит при бесконечно малом изменении давления, следовательно, по существу при постоянном давлении. Из уравнений (7) и (4) получаем

$$dQ_i = \frac{W_p}{M} da. \quad (8)$$

Из уравнений (3) и (8) уравнение тепла [уравнение (2)] может быть написано

$$dQ = [ac_{p_x} + (1 - \alpha) c_{p(1-x)}] \cdot dT + \frac{W_p}{M} da - Av dp \quad (9)$$

или, сравнивая с уравнением (1),

$$dQ = [ac_{v_x} + (1 - \alpha) c_{v(1-x)}] \cdot dT + \frac{W_p}{M} da + Ap dv. \quad (10)$$

Более кратко можно написать

$$dQ = c_p dT + \frac{W_p}{M} da - Av dp \quad (9a)$$

и

$$dQ = c_v dT + \frac{W_p}{M} da + Ap dv. \quad (10a)$$

Здесь, однако,  $c_p$  и  $c_v$  не являются постоянными величинами, а переменными, зависящими от степени диссоциации и в большинстве случаев, конечно, и от температуры.

$W_p$  есть теплота реакции при постоянном давлении, определяемая по термохимическому уравнению [уравнение (5)], а именно при тем-

пературе  $T$ . Так как  $W_p$  — в общем функция температуры  $T$  (гл. 23), то  $W_p$  в уравнениях (9)<sup>р</sup> — (10а) — также переменная величина. Изменяемость этой величины для определенных реакций видна из гл. 23, 37, 41 до 43.

Приведенные уравнения для  $dQ$  представляют собой применение первого начала термодинамики к обратимым изменениям состояния диссоциирующих смесей. Второе начало дает для обратимого изменения состояния любого вида следующее соотношение:

$$dQ = T dS \quad (11)$$

или

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (11a)$$

Из уравнения (9а) имеем

$$dS = c_p \frac{dT}{T} + \frac{W_p d\alpha}{M T} - \frac{Av dp}{T} \quad (12)$$

или при помощи уравнения (10а)

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + \frac{W_p d\alpha}{M T} + \frac{Ap dv}{T}. \quad (13)$$

Первый и третий члены уравнений (12) и (13) изображают изменение энтропии вследствие изменения физического состояния, второй член есть изменение энтропии вследствие одновременной химической реакции. При химических реакциях, протекающих без изменения давления [в уравнении (12) вследствие  $dp=0$  и  $dT=0$ ] остается только второй член. В этом случае  $\frac{W_p d\alpha}{M} = dQ_i$  согласно уравнению (8) означает то тепло, которое должно быть сообщено извне, чтобы произвести химическое разложение, а приращение энтропии согласно гл. 26 выражается отношением  $\frac{dQ_i}{T}$ . Если в большом количестве вещества разлагается элементарное его количество  $d\alpha$ , то  $p$  и  $T$  меняются лишь бесконечно мало, так что химическая реакция также при любых бесконечно малых физико-химических изменениях протекает в сущности без изменения температуры и давления, и поэтому приращение энтропии остается идентичным с таковым же изотермо-изобарической реакции ( $dT=0$ ,  $dp=0$ ). Это допущение также принципиально оправдывается согласно гл. 26 (закон Гиббса).

## 51. Основные уравнения для любого изменения состояния диссоциирующих смесей

Параметры диссоциирующей смеси суть прежде всего значения  $p$ ,  $v$ ,  $T$  и  $\alpha$ , а также энтропия  $S$ .

При изменении состояния необходимо определять эти параметры, и, кроме того, сообщенное тепло  $Q$  и работу  $L = \int p dv$ .

Для определения их в предыдущих главах имеются следующие уравнения:



В гл. 50 общее уравнение состояния для 1 кг диссоциирующей смеси

$$pv = \frac{848}{m} (1 + \pi \cdot a) T. \quad (I)$$

Равновесие при диссоциации для любых реакций по гл. 49 выражается соотношением

$$p^v \cdot \varphi(a) = K_p \quad (II)$$

и

$$p \cdot \frac{a^3}{(1-a)^2(2+a)} = K_p, \quad (IIa)$$

последнее для реакций по схеме



Для любых бесконечно малых изменений в общем имеем

$$\frac{W_p}{R_k T^2} \cdot dT = d \ln \varphi(a) + v \cdot \frac{dp}{p} \quad (IIb)$$

и для реакций по схеме [уравнение (1)]

$$\frac{W_p}{R_k T} \cdot \frac{dT}{T^2} = \frac{6}{a(1-a)(2+a)} \cdot da + \frac{dp}{p}. \quad (IIc)$$

Основное уравнение тепла по гл. 50 гласит

$$dQ = [ac_{p_1} + (1-a)c_{p(1-a)}] dT + \frac{W_p}{M} \cdot da - Av dp \quad (III)$$

и уравнение энтропии

$$dS = \frac{ac_{p_1} + (1-a)c_{p(1-a)}}{T} dT + \frac{W_p}{M} \frac{da}{T} - \frac{Av}{T} dp. \quad (IV)$$

В следующих главах будут рассмотрены описанные в гл. 47 частные случаи. На основании некоторых из этих частных случаев указывается, как строятся энтропийные диаграммы, при помощи которых можно графически проследить изменение состояния смесей с учетом всех обстоятельств, а в особенности изменения теплоемкости и теплоты реакции в зависимости от температуры.

## 52. Процесс при постоянной степени диссоциации

При  $a = a_0 = \text{const}$  из уравнения (1) предыдущей главы имеем

$$pv = \frac{848}{m_{1-a}} \cdot (1 + \pi a_0) T. \quad (1)$$

Уравнение идентично, таким образом, с обычным характеристическим уравнением при неизменной газовой постоянной

$$R = \frac{848}{m_{1-a}} (1 + \pi a_0), \quad (2)$$

где  $m_{1-\alpha}$  — молекулярный вес неразложившейся составной части (например, углекислоты или водяного пара). Далее, из уравнения (II) предыдущей главы следует, что при  $\varphi(\alpha) = \varphi(\alpha_0)$  для двух различных давлений и температур

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^\nu = \frac{K_{pT}}{K_{pT_0}}. \quad (3)$$

Следовательно, если даны начальные и конечные температуры, то можно подсчитать изменение давления посредством константы равновесия, относящейся к этим температурам. Для  $H_2O$  и  $CO_2$  при  $\nu = 1$  имеем проше

$$\frac{p}{p_0} = \frac{K_{pT}}{K_{pT_0}}. \quad (3a)$$

Так как  $K_{pT}$  при этих реакциях возрастает с температурой, то должно быть увеличено и давление, если, несмотря на повышение температуры, степень диссоциации должна оставаться неизменной.

Для бесконечно малого изменения давления из уравнения (IIb) предыдущей главы при  $d \ln \varphi(\alpha) = d \ln \varphi(\alpha_0) = 0$  следует

$$\frac{W_p}{R_k T^2} \cdot dT = \nu \cdot \frac{dp}{p}, \quad (4)$$

следовательно,

$$\frac{dT}{dp} = \nu \cdot \frac{R_k}{W} \cdot \frac{T^2}{p}. \quad (5)$$

Для  $H_2O$  и  $CO_2$  при  $\nu = 1$ , следовательно, имеем

$$\frac{dT}{dp} = \frac{R_k}{W_p} \cdot \frac{T^2}{p}. \quad (6)$$

Таким образом с повышающейся температурой возрастает также и давление, с падающей температурой оно падает.

Если  $W_p$  постоянно, то уравнение (4) может быть проинтегрировано.

При

$$-\frac{W_p}{R_k} \cdot d \frac{1}{T} = \nu \cdot d \ln p$$

имеем при интегрировании между пределами  $T$  и  $T_0$ ,  $p$  и  $p_0$

$$\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} = \nu \cdot \frac{R_k}{W_p} \cdot \ln \frac{p}{p_0} \quad (7)$$

приближенное уравнение кривой изменения давления и температуры; точное уравнение представляет собой приведенное выше уравнение (3), в котором, однако,  $T$  входит в неявном виде.

Изменение объема, относящееся к данному изменению температуры, может быть получено из уравнения (1)

$$\frac{v}{v_0} = \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (8)$$

и при помощи уравнения (3)

$$\frac{v}{v_0} = \left( \frac{K_{pT_0}}{K_{pT}} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \cdot \frac{T}{T_0}. \quad (9)$$

Следовательно, для  $H_2O$  и  $CO_2$

$$\frac{v}{v_0} = \frac{K_{pT_0}}{K_{pT}} \cdot \frac{T}{T_0}. \quad (10)$$

Приблизительное выражение для кривой в координатах  $p$  и  $v$  получается при подстановке  $\frac{1}{T}$  из уравнения (7) в уравнение (8). Изменение энтропии дает уравнение (IV) предыдущей главы при  $da = 0$ :

$$dS = [ac_{p\alpha} + (1-a)c_{p(1-a)}] \frac{dT}{T} - \frac{Av dp}{T}. \quad (11)$$

Если сюда подставить из уравнения (6)

$$dp = \frac{p}{T^2} \frac{W_p}{R_k} dT$$

и из уравнения (1)

$$\frac{v}{T} = \frac{848}{m_{1-a}} (1 + \pi a_0) \frac{1}{p},$$

то при  $848A = R_k (= 1,985)$  получается

$$dS = [ac_{p\alpha} + (1-a)c_{p(1-a)}] \frac{dT}{T} - \frac{1+\pi\alpha}{m_{1-a}} W_p \frac{dT}{T^2}. \quad (12)$$

Здесь  $a = a_0 = \text{const}$ ; интегрируя в пределах между  $S$  и  $S_0$ ,  $T$  и  $T_0$ , имеем

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T [ac_{p\alpha} + (1-a)c_{p(1-a)}] \frac{dT}{T} - \frac{1+\pi\alpha}{m_{1-a}} \int_{T_0}^T W_p \frac{dT}{T^2}; \quad (13)$$

$c_{p\alpha}$  и  $c_{p(1-a)}$ , а также  $W_p$  — функции  $T$ , благодаря чему могут быть подсчитаны интегралы для каждого определенного значения  $a$ .

Так как согласно уравнению Вант-Гоффа

$$\frac{W_p dT}{T^2} = R_k \cdot d \ln K_p,$$

для второго интеграла также можно полагать

$$\int_{T_0}^T \frac{W_p dT}{T^2} = R_k \cdot (\ln K_{pT} - \ln K_{pT_0}) = 4,571 (\lg K_{pT} - \lg K_{pT_0}).$$

Благодаря этому из уравнения (3) имеем

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T [ac_{p\alpha} + (1-a)c_{p(1-a)}] \frac{dT}{T} - \frac{4,571 \cdot (1+\pi\alpha)}{m_{1-a}} [\lg K_{pT} - \lg K_{pT_0}]. \quad (14)$$

Для построения энтропийной диаграммы целесообразнее положить в основу вместо 1 кг диссоциирующей смеси объема 1 мм<sup>3</sup> недиссоциирующего вещества. Этот объем весит  $\frac{m_{1-a}}{22,4}$  кг и изменение энтропии получается умножением обеих частей уравнения (14) на  $\frac{m_{1-a}}{22,4}$ .

Тогда

$$\frac{m_{1-a}}{22,4} \cdot (S - S_0) = S' - S'_0 = \frac{11}{22,4} \int_{T_0}^T m_{1-a} [a c_{p\alpha} + (1-a) c_{p(1-a)}] \frac{dT}{T} - \frac{4,571}{22,4} \cdot (1 + \pi a) [\lg K_{pT} - \lg K_{pT_0}]. \quad (15)$$

Если смесь состоит, например, из CO<sub>2</sub> и его продуктов разложения двухатомных газов CO и O<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>O и двухатомных газов H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, то  $c_{p\alpha}$  есть теплоемкость 1 кг смеси двухатомных газов и  $c_{p(1-a)}$  — теплоемкость 1 кг CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>O.  $m_{1-a}$ ,  $c_{p(1-a)}$  есть молекулярная теплоемкость CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>O, а если  $m_\alpha$  — молекулярный вес  $\alpha$  кг двухатомных газов, то  $m_\alpha \cdot c_{p\alpha}$  — молекулярная теплоемкость двухатомных газов, которая для всех газов одинакова. Далее, согласно гл. 49 имеем

$$m_\alpha = \frac{n_1 m_1 + n_2 m_2}{n_1 + n_2}.$$

Например, для диссоциирующей CO<sub>2</sub>

$$m_\alpha = \frac{2m_{CO} + 1m_{O_2}}{2+1} = \frac{2}{3} \left( m_{CO} + \frac{1}{2} m_{O_2} \right) = \frac{2}{3} m_{CO};$$

также для H<sub>2</sub>O

$$m_\alpha = \frac{2}{3} m_{H_2O} = \frac{2}{3} m_{1-a}.$$

Следовательно, имеем при

$$c_{p\alpha} = \frac{1}{m_\alpha} (m c_p)_{2ат}$$

$$m_{1-a} \cdot c_{p\alpha} = \frac{m_{1-a}}{m_\alpha} (m c_p)_{2ат} = \frac{2}{3} (m c_p)_{2ат}.$$

Вследствие этого уравнение (15) принимает вид

$$S' - S'_0 = \frac{1}{22,4} \frac{3}{2} a \int_{T_0}^T (m c_p)_{2ат} \cdot \frac{dT}{T} + \frac{1}{22,4} \cdot (1-a) \int_{T_0}^T (m c_p)_{1-a} \frac{dT}{T} - \frac{4,571}{22,4} (1 + \pi a) [\lg K_{pT} - \lg K_{pT_0}]. \quad (16)$$

Теперь имеем

$$\frac{1}{22,4} \int_{T_0}^T (m c_p)_{2ат} \cdot \frac{dT}{T} = (S' - S'_0)_{p, 2ат}$$

— физическое приращение энтропии 1 мм<sup>3</sup> двухатомных газов при постоянном давлении и

$$\frac{1}{22,4} \int_{T_0}^T (m c_p)_{1-a} \cdot \frac{dT}{T} = (S' - S'_0)_{p, (1-a)}$$

— физическое приращение энтропии 1 мм<sup>3</sup> неразложившихся газов (СО<sub>2</sub> или Н<sub>2</sub>О). Но эти значения содержатся в таблице гл. 62 (а также в энтропийной диаграмме для недиссоциирующих газов и продуктов сгорания диаграммы II. Приложение).

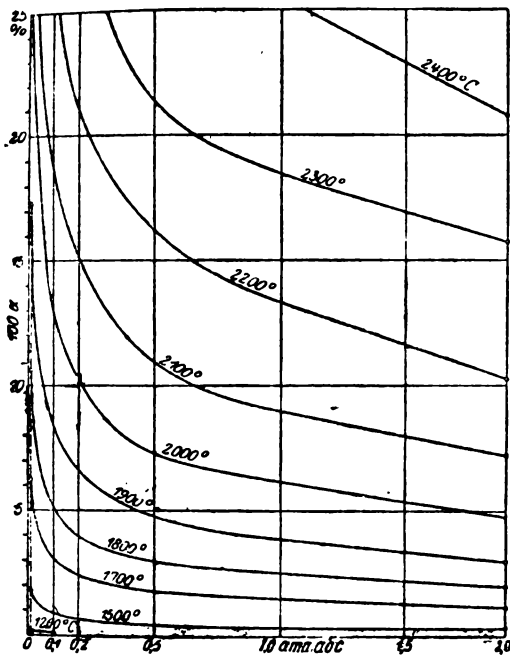
Если написать уравнение (16) в виде

$$S' - S'_0 = \frac{3}{2} \alpha (S' - S'_0)_{p_{2atm}} + (1 - \alpha) (S' - S'_0)_{p_{CO_2}} - \frac{4,571}{22,4} \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) [\lg K_{pT} - \lg K_{pT_0}], \quad (17)$$

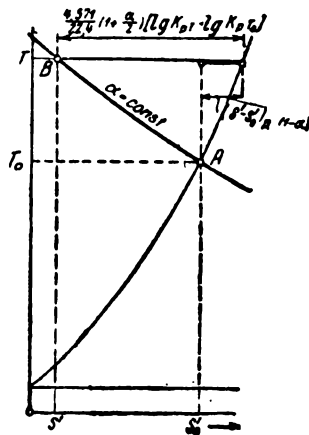
то можно при помощи таблицы, а также известных значений  $\lg K_p$  нанести на диаграмму  $TS$  кривые постоянной степени диссоциации.

Общее протекание этих кривых можно оценить, если ввести приближенное значение

$$\begin{aligned} \lg K_{pT} - \lg K_{pT_0} &= \\ &= \frac{W_p}{4,571} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \end{aligned}$$



Фиг. 106.



Фиг. 107.

из уравнения (14а) гл. 48 в уравнение (17). Тогда второй член приобретает значение

$$\frac{1 + \frac{\alpha}{2}}{22,4} W_p \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right),$$

в то время как первый и второй члены вместе — порядка величины

$$\frac{1}{22,4} \int (mc_p) \frac{dT}{T} = \frac{1}{22,4} (mc_p) \cdot \ln \frac{T}{T_0}.$$

Теперь для значения  $\frac{T}{T_0}$  между 1 и 1,5 приближенно имеем

$$\ln \frac{T}{T_0} = \frac{T - T_0}{T_0}.$$

Первый член, таким образом, порядка величин

$$(mc_p) \frac{T - T_0}{T_0},$$

второй, наоборот, порядка величин

$$\frac{W_p}{T} \cdot \frac{T - T_0}{T_0}.$$

Следовательно, если  $W_p$ , как у  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , большое число, например 2·68 000 у  $\text{CO}_2$  (для 2 молей), то  $\frac{W_p}{T}$  будет значительно больше, чем  $mc_p$ , например, для  $T = 2000$

$$\frac{W_p}{T} = \frac{2 \cdot 68 \ 000}{2 \ 000} = 68,$$

в то время как  $mc_p$  колеблется в пределах от 5 до 7. Второй член, следовательно, будет преобладать над первым, и кривые постоянной степени диссоциации на  $TS$ -диаграмме будут иметь протекание, подобное изображенному на фиг. 107.

### 53. Изотермический процесс диссоциирующей газовой смеси

Согласно уравнению (I) гл. 51 при  $T = T_0 = \text{const}$

$$pv = \frac{848}{m_{1-\alpha}} (1 + \pi \cdot \alpha) \cdot T_0 \quad (1)$$

или

$$\frac{pv}{p_0 v_0} = \frac{1 + \pi \cdot \alpha}{1 + \pi \cdot \alpha_0}. \quad (2)$$

Для  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  в этих выражениях  $\pi = \frac{1}{2}$ .

Далее, из уравнения (II) гл. 51 вообще

$$p^\nu \cdot \varphi(\alpha) = K_{pT_0} = \text{const}$$

или

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^\nu = \frac{\varphi(\alpha_0)}{\varphi(\alpha)}. \quad (3)$$

Для  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$

$$\varphi(\alpha) = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}, \quad \nu = 1,$$

следовательно,

$$p \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)} = p_0 \frac{\alpha_0^3}{(1-\alpha_0)^2(2+\alpha_0)} = K_{pT_0}. \quad (4)$$

Протекание этих кривых видно из фиг. 106. Уравнение изотермы в параметрах  $pv$  выводится при определении  $\alpha$  из уравнения (1) и подстановке значения его в уравнение (4). Имеем

$$v = \frac{1}{K_{pT_0}} \cdot \frac{(pv - RT_0)^3}{\left(pv - \frac{3}{2}RT_0\right)^2}. \quad (5)$$

Это уравнение как для  $p$ , так и для  $v$  является уравнением третьей степени. Следовательно,  $p$  не может быть дано в простой функциональной зависимости от  $v$ . Напротив, весьма простое изображение получается при откладывании  $pv$  по оси ординат, а  $v$  — по оси абсцисс. Исходной точкой служит определенное давление  $p_0$  и определенная степень диссоциации  $\alpha_0$  и для этого из уравнения (4) определяется значение  $K_{pT_0}$ . При помощи этого значения из кривой  $K_{pT}$  определяется соответствующая температура  $T_0$  изотермы для данной реакции и далее значение  $RT_0$ , а также  $p_0 v_0 = RT_0 \cdot (1 + \pi \alpha_0)$ . Далее при помощи ряда тех или иных значений  $pv$  можно согласно уравнению (5) вычислить объем и, деля  $pv$  на  $v$ , получить соответствующее давление. Но можно также после определения  $K_{pT_0}$  для ряда значений  $\alpha$  определить согласно уравнению (4) соответствующее значение  $p$ , одновременно из уравнения (2) соответствующие значения  $v$  или  $\frac{v}{v_0}$ . Таким образом наносятся кривые  $pv$  для  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Для изменения энтропии из уравнения (IV) гл. 51 при  $dT=0$  имеем

$$dS = \frac{W_p}{M} \frac{d\alpha}{T} - \frac{A v d p}{T} \quad (6)$$

По уравнению (1) здесь

$$\frac{v}{T} = \frac{848}{p \cdot m_{1-\alpha}} (1 + \pi \alpha)$$

и согласно уравнению (III) гл. 51 при  $dT=0$  для  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$

$$d p = - \frac{6 p d \alpha}{\alpha (1 - \alpha) (2 + \alpha)}.$$

Тогда при  $\pi = \frac{1}{2}$  уравнение (6) дает

$$dS = \frac{W_p}{M} \frac{d\alpha}{T_0} + \frac{3 R_k}{m_{1-\alpha}} \frac{d\alpha}{\alpha (1 - \alpha)} \quad (7)$$

Интегрирование в пределах между  $S$  и  $S_0$ ,  $\alpha$  и  $\alpha_0$  дает для 1 кг смеси

$$S - S_0 = \frac{W_{pT_0}}{M T_0} (\alpha - \alpha_0) + \frac{3 R_k}{m_{1-\alpha}} \cdot \ln \frac{\alpha (1 - \alpha_0)}{\alpha_0 (1 - \alpha)} \quad (8)$$

Это уравнение вполне справедливо, так как  $W_p$ , являющееся только функцией температуры, при  $T = \text{const}$  не меняется.

Переход к случаю  $\alpha = 0$  (недиссоциированные газы) может быть выведен из соотношения для объема

$$\frac{v}{v_0} = \left( \frac{\alpha}{\alpha_0} \right)^3 \left( \frac{1 - \alpha_0}{1 - \alpha} \right)^2,$$

следующего из связи уравнения (4) с уравнением (2) (для  $\pi = \frac{1}{2}$ ). Для очень малых значений  $\alpha_0$  имеем

$$\frac{v}{v_0} = \left( \frac{\alpha}{\alpha_0} \right)^3, \quad \ln \frac{v}{v_0} = 3 \cdot \ln \frac{\alpha}{\alpha_0}.$$

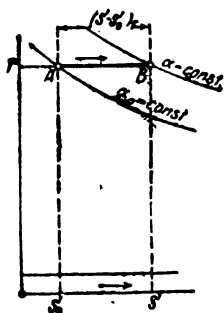
Выражение  $\ln \frac{\alpha(1-\alpha_0)}{\alpha_0(1-\alpha)}$  для очень малых значений  $\alpha_0$  превращается в  $\ln \frac{\alpha}{\alpha_0}$ , который опять равен  $\frac{1}{3} \ln \frac{v}{v_0}$ . Таким образом из уравнения (8) при  $\alpha = \alpha_0 = 0$

$$S - S_0 = \frac{R_k}{m_{1-\alpha}} \cdot \ln \frac{v}{v_0} = AR \ln \frac{v}{v_0}$$

[см. гл. 62, уравнение (6)].

Для составления энтропийных диаграмм опять-таки более целесообразно, как и в предыдущей главе, положить в основу вместо 1 кг смеси вес 1 км<sup>3</sup> недиссоциированного вещества. Тогда получается, как и там, при умножении обеих частей уравнения (8)

$$S' - S'_0 = \frac{m_{1-\alpha} W_{pT}}{22,4 MT} (\alpha - \alpha_0) + \frac{3R_k}{22,4} \cdot \ln \frac{\alpha(1-\alpha_0)}{\alpha_0(1-\alpha)}. \quad (9)$$



Фиг. 108.

Далее, для CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O имеем

$$M = 2 \cdot m_{CO} + 1 \cdot m_{O_2} = 2 \cdot m_{CO_2},$$

$$M = 2 \cdot m_{H_2} + 1 \cdot m_{O_2} = m_{H_2O},$$

следовательно, для обоих случаев

$$M = 2 \cdot m_{1-\alpha}.$$

Вследствие этого и при  $R_k = 1,985$  уравнение (9) принимает вид

$$(S' - S'_0)_T = \frac{1}{22,4} \cdot \frac{1}{2} \frac{W_{pT}}{T} (\alpha - \alpha_0) + \frac{3 \cdot 4,571}{22,4} \cdot \lg \frac{\alpha(1-\alpha_0)}{\alpha_0(1-\alpha)}. \quad (10)$$

При помощи этого уравнения можно на диаграмме энтропий и температур определить расстояние AB между двумя линиями  $\alpha = \text{const}$  и  $\alpha_0 = \text{const}$  (фиг. 108).

Количество тепла, которое нужно сообщить 1 кг диссоциирующей смеси при изотермическом процессе, следует из уравнения

$$Q = (S - S_0) T,$$

из уравнения (8) имеем

$$Q = \frac{W_p}{M} (\alpha - \alpha_0) + \frac{3R_k}{m_{1-\alpha}} \cdot T \cdot \ln \frac{\alpha(1-\alpha_0)}{\alpha_0(1-\alpha)}. \quad (11)$$

Для объема 1 км<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O следует таким же образом из уравнения (10)

$$Q_{1 \text{ км}^3} = \frac{1}{22,4} \frac{1}{2} W_p (\alpha - \alpha_0) + \frac{3 \cdot 4,571}{22,4} \cdot T \cdot \lg \frac{\alpha(1-\alpha_0)}{\alpha_0(1-\alpha)}. \quad (12)$$



Для элементарной изотермической работы расширения или сжатия  $Apdv$  из уравнения (10а) гл. 50 при  $dT=0$  имеем

$$Apdv = dQ - \frac{W_p}{M} da,$$

следовательно, для всей работы, совершенной между давлениями  $p$  и  $p_0$ ,

$$AL' = \int_{p_0}^p Apdv = Q - \frac{W_p}{M} (\alpha - \alpha_0).$$

При помощи уравнения (11) отсюда

$$AL' = \frac{3R_k}{m_{1-\alpha}} \cdot T \cdot \ln \frac{\alpha(1-\alpha_0)}{\alpha_0(1-\alpha)}. \quad (13)$$

Следовательно, если известна степень диссоциации  $\alpha$  конечного состояния, то из уравнения (13) может быть подсчитана и произведенная работа.

## 54. Процесс при постоянном давлении

Уравнения константы равновесия при диссоциации [уравнение (II) или (III) гл. 70]

$$K_p = p^{\nu} \cdot \varphi(\alpha)$$

и

$$K_p = p \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)} \quad (1)$$

дают при повышении температуры с  $T$  до  $T_0$  соотношения

$$\frac{K_{pT}}{K_{pT_0}} = \frac{\varphi(\alpha)}{\varphi(\alpha_0)} \quad (2)$$

или для  $H_2O$  и  $CO_2$

$$\frac{K_{pT}}{K_{pT_0}} = \frac{\alpha^3}{\alpha_0^3} \cdot \left( \frac{1-\alpha_0}{1-\alpha} \right)^2 \cdot \frac{2+\alpha_0}{2+\alpha}. \quad (3)$$

Если даны для двух состояний при постоянном давлении степени диссоциации  $\alpha_0$  при температуре  $T_0$  и  $\alpha$  при температуре  $T$ , то можно из уравнения (3) определить константу равновесия  $K_{pT}$  (если также известна константа равновесия при  $T_0$ ). Температура, соответствующая  $K_{pT}$  может быть тогда определена по известной кривой для  $K_p$ . Чтобы определить степень диссоциации  $\alpha$  для какой-либо данной конечной температуры  $T$ , надлежит начертить кривую, представляющую зависимость значений  $\lg \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}$ , отложенных по оси ординат, от значений  $\alpha$ , отложенных по оси абсцисс (фиг. 109).

Так как согласно уравнению (1)

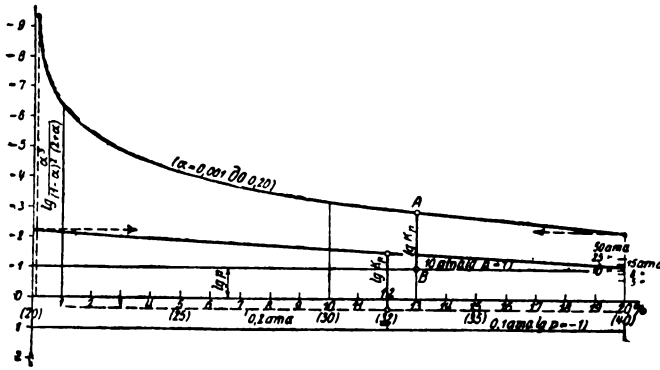
$$\lg K_p = \lg p + \lg \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}, \quad (4)$$

то  $\alpha$  может быть найдено, если провести параллельную линию к оси абсцисс на расстоянии  $\lg p$  и затем найти тот отрезок ординаты  $AB$ , который равен известному значению  $\lg K_p$ . Абсцисса есть искомая степень диссоциации. Так как  $\lg K_p$  отрицателен (для  $H_2O$  и  $CO_2$ ), то для  $p > 1$  *атм* параллельные линии должны сноситься вверх, а для  $p < 1$  — вниз. Подобную же кривую можно применить для решения первой задачи.

Для расширения при нагревании из уравнения состояния [уравнение (1), гл. 51] имеем

$$\frac{v}{v_0} = \frac{1 + \pi \cdot \alpha T}{1 + \pi \cdot \alpha_0 T_0} \quad (5)$$

Так как с возрастающей температурой  $\alpha$  возрастает, то увеличение объема в этом уравнении, соответствующее определенному повыше-



Фиг. 109.

нию температуры  $\frac{T}{T_0}$ , больше, чем при недиссоциирующем газе. Чтобы использовать уравнение (5) для определенных соотношений, надлежит сперва, как показано выше, определить  $\alpha$  и  $(\alpha_0)$ . Для  $\alpha$  не может быть установлено простого выражения, так как уравнение (1) есть уравнение третьей степени.

Для сообщаемого количества тепла из уравнения (III) гл. 51 при  $dp = 0$  получаем

$$dQ_p = c_p dT + \frac{W_p}{M} \cdot d\alpha, \quad (6)$$

следовательно,

$$Q_p = \int_{T_0}^T c_p dT + \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{W_p}{M} \cdot d\alpha. \quad (6a)$$

Если производить подсчет при постоянных средних значениях  $c_p$  и  $W_p$ , то

$$Q_p = (c_p)_m (T - T_0) + \frac{W_p}{M} (\alpha - \alpha_0), \quad (7)$$

где  $M = 2 \cdot m_{1-\alpha} = 2 \cdot m_{\text{CO}}$ , или  $2 \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $W_p$  — теплота реакции для 2 молей. Здесь также сначала надлежит определить  $\alpha$  и ( $\alpha_0$ ).

Для изменения энтропии уравнение (IV) гл. 51 при  $dp = 0$  дает

$$dS = c_p \frac{dT}{T} + \frac{W_p}{M} \frac{d\alpha}{T}. \quad (8)$$

Интегрируя, имеем

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T c_p \frac{dT}{T} + \frac{1}{M} \int_{T_0}^T \frac{W_p}{T} d\alpha. \quad (9)$$

Так как согласно уравнению (1)  $\alpha$  хотя и является известной, но недостаточно простой функцией  $T$  и, кроме того,  $W_p$  — также функция  $T$ , то точное значение второго интеграла может быть определено только графическим путем, а именно, откладывая  $\frac{W_p}{T}$  по оси ординат, а  $\alpha$  — по оси абсцисс. Точное протекание линий постоянного давления видно из диаграммы энтропий [диаграмма (V)].

Если полагать  $W_p = \text{const}$ , то согласно уравнению (14а) гл. 48  $\frac{1}{T}$  может быть определено через  $K_p$  и, следовательно, также и через  $\alpha$ . Тогда второй член уравнения (9) можно интегрировать. Выражение, однако, получится весьма подробное и пространное, и из него можно видеть, что линии постоянного давления не так удобны для составления диаграмм энтропий, как в случае недиссоциированных газов.

Понятие об общем протекании этих линий может быть составлено, если в соотношении, получаемое из уравнения (8),

$$\frac{dS}{dT} = \frac{c_p}{T} + \frac{W_p}{MT} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \quad (14)$$

подставить значение

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\alpha(1-\alpha)(2+\alpha)}{6} \frac{W_p}{R_k} \frac{dT}{T^2}, \quad (15)$$

получаемое из уравнения (IIc) гл. 51.

Тогда имеем

$$\frac{dS}{dT} = \frac{c_p}{T} + \frac{\alpha(1-\alpha)(2+\alpha)}{6R_k M T} \cdot \left(\frac{W_p}{T}\right)^2, \quad (16)$$

где  $\frac{dS}{dT}$  — наклон касательной к линии  $p = \text{const}$  по отношению к оси абсцисс на  $TS$ -диаграмме, а значение  $y = T \cdot \frac{dS}{dT}$  — длина подкасательной. Это относится, как известно, к недиссоциирующим газам, кроме того, это явствует из уравнения (16) при  $\alpha = 0$ :

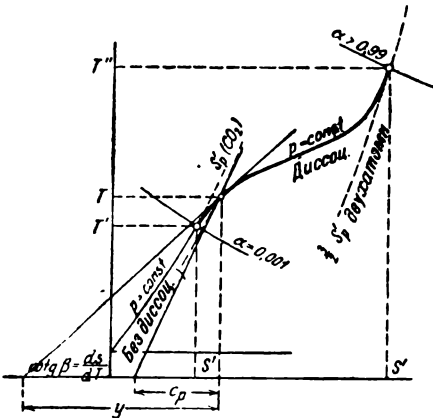
$$y_1 = c_p.$$

Для диссоциированных газов, напротив, согласно уравнению (16)

$$y = c_p + \frac{\alpha(1-\alpha)(2+\alpha)}{6R_k M} \cdot \left(\frac{W_p}{T}\right)^2. \quad (17)$$

Поэтому здесь подкасательная у тем длиннее  $c_p$  (до известного предела  $\alpha$ ), чем больше степень диссоциации  $\alpha$ . Имеем, например, для  $\text{CO}_2, p=1 \text{ ата}$  и

$t = 1500^\circ$	$1700^\circ$	$1900^\circ$	$2000^\circ$	$2200^\circ$	$2400^\circ$	$2800^\circ$
$\alpha = 0,0035$	$0,014$	$0,039$	$0,062$	$0,133$	$0,256$	$0,70$
$c_p = 0,31$	$0,313$	$0,317$	$0,319$	$0,32$	$0,31$	$0,31$
$y = 0,35$	$0,43$	$0,59$	$0,70$	$0,98$	$1,28$	$1,26$



Фиг. 110.

ной смеси двух объемных частей  $\text{CO}$  и одной объемной части  $\text{O}_2$ . В общем линия проходит приблизительно так, как это указано (не в масштабе) на фиг. 110.

## 55. Процесс при постоянном объеме

Если диссоциирующему газу при постоянном объеме сообщать тепло, то вместе с температурой возрастает также давление и степень диссоциации. Согласно общему уравнению состояния

$$p \cdot v = \frac{848}{m_{1-\alpha}} \cdot (1 + \pi \cdot \alpha) \cdot T = R_{1-\alpha} \cdot (1 + \pi \alpha) T \quad (1)$$

для начального состояния имеем

$$p_0 \cdot v = \frac{848}{m_{1-\alpha_0}} \cdot (1 + \pi \cdot \alpha_0) \cdot T_0, \quad (2)$$

следовательно,

$$\frac{p}{p_0} = \frac{1 + \pi \alpha}{1 + \pi \alpha_0} \cdot \frac{T}{T_0}. \quad (3)$$

Для недиссоциирующего газа отсюда при  $\alpha = \alpha_0 = 0$ , как известно;

$$\frac{p}{p_0} = \frac{T}{T_0}.$$

Следовательно, при диссоциирующем газе при одинаковом повышении температуры давление становится более высоким.

В уравнении (3)  $\alpha$  и  $(\alpha_0)$  само по себе является функцией  $p$  и  $T$  (или  $p_0$  и  $T_0$ ) в соответствии с уравнением для константы равновесия при диссоциации  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :

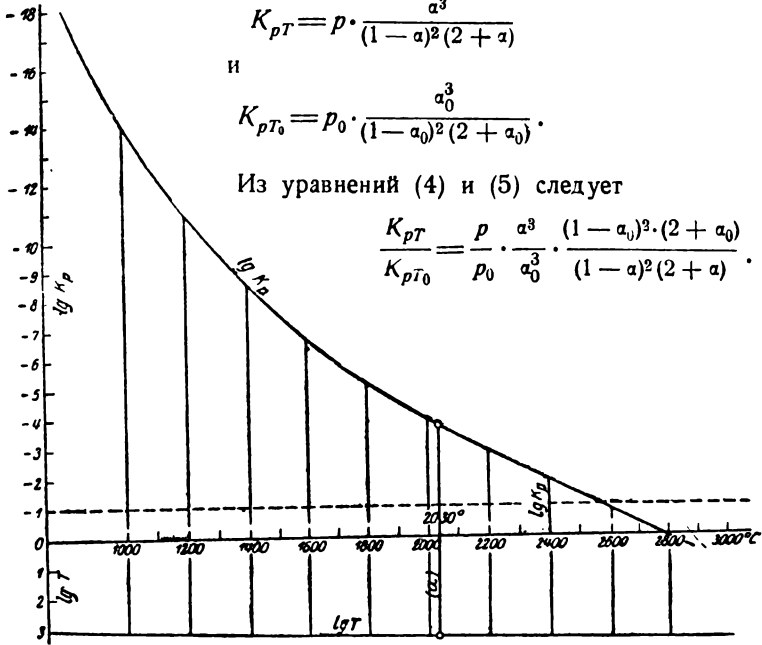
$$K_{pT} = p \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)} \quad (4)$$

и

$$K_{pT_0} = p_0 \cdot \frac{\alpha_0^3}{(1-\alpha_0)^2(2+\alpha_0)}. \quad (5)$$

Из уравнений (4) и (5) следует

$$\frac{K_{pT}}{K_{pT_0}} = \frac{p}{p_0} \cdot \frac{\alpha^3}{\alpha_0^3} \cdot \frac{(1-\alpha_0)^3(2+\alpha_0)}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}.$$



Фиг. 111.

Если сюда ввести значение  $\frac{p}{p_0}$  из уравнения (3), то при  $\pi = \frac{1}{2}$  имеем

$$\frac{\frac{K_{pT}}{T}}{\frac{K_{pT_0}}{T_0}} = \frac{\alpha^3}{\alpha_0^3} \cdot \frac{(1-\alpha_0)^2}{(1-\alpha)^2}. \quad (6)$$

Здесь  $\frac{K_{pT}}{T}$  является функцией температуры, как и само  $K_{pT}$ . При помощи уравнения (6) (однако не совсем простым способом) определяется степень диссоциации при температуре  $T$  в конце процесса  $v = \text{const}$ . Если в уравнении (6) заменить  $K_{pT_0}$  его значением из уравнения (5), то

$$\frac{K_{pT}}{T} = \frac{p_0}{(2+\alpha_0)T_0} \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2}. \quad (7)$$

При логарифмировании имеем

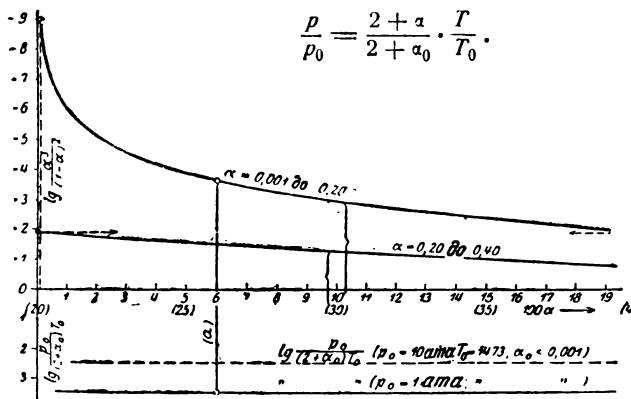
$$(\lg K_{pT} - \lg T) = \lg \frac{p_0}{(2+\alpha_0)T_0} + \lg \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2}. \quad (8)$$

Далее, если на известный уже нам график кривой  $\lg K_p T$  нанести еще кривую  $\lg T$  (фиг. 111) и на график кривой  $\lg \left[ \frac{a^8}{(1-a)^2} \right]$  нанести линию, параллельную к оси  $\alpha$ , проходящую на расстоянии

$$\lg \left[ \frac{p_0}{(2 + \alpha_0) T_0} \right]$$

(фиг. 112), то искомая величина  $\alpha$  может быть определена, если с фиг. 111 при помощи циркуля перенести расстояние  $a$  от ординаты кривой  $\lg K_p$ , соответствующей температуре  $T$ , на фиг. 112. Абсцисса этой точки и будет искомая величина  $\alpha$ . Имея эту величину и значение  $\alpha_0$ , при  $\pi = \frac{1}{2}$  из уравнения (3) имеем

$$\frac{p}{p_0} = \frac{2 + \alpha}{2 + \alpha_0} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (3a)$$



Фиг. 112.

Элементарные изменения могут быть определены следующим образом: дифференцируя уравнение (1) при постоянном  $v$ , получим

$$v dp = R_{1-\alpha} T \pi \cdot d\alpha + R_{1-\alpha} (1 + \pi \cdot \alpha) dT$$

или при

$$\begin{aligned} R_{1-\alpha} \cdot \frac{T}{v} &= \frac{p}{(1 + \pi \cdot \alpha)} \\ \frac{dp}{p} &= \frac{\pi}{1 + \pi \cdot \alpha} d\alpha + \frac{dT}{T} \end{aligned} \quad (9)$$

Если в уравнении (IIc) гл. 51 значение  $\frac{dp}{p}$  заменить этим выражением, то

$$\frac{W_p}{R_k T^2} \cdot dT = \frac{6}{\alpha(1-\alpha)(2+\alpha)} d\alpha + \frac{\pi}{1+\pi \cdot \alpha} d\alpha + \frac{dT}{T},$$

следовательно,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\alpha \cdot (1-\alpha) \cdot (2+\alpha)}{T} \cdot \frac{\frac{W_p}{R_k T} - 1}{6 + \alpha(1-\alpha)} \quad (10)$$

Так как это значение всегда положительно, то с возрастанием давления возрастает и диссоциация, причем это возрастание до известного предела тем быстрее, чем выше уже достигнутая степень диссоциации.

Сообщаемое тепло согласно уравнению (10а) гл. 70 выражается

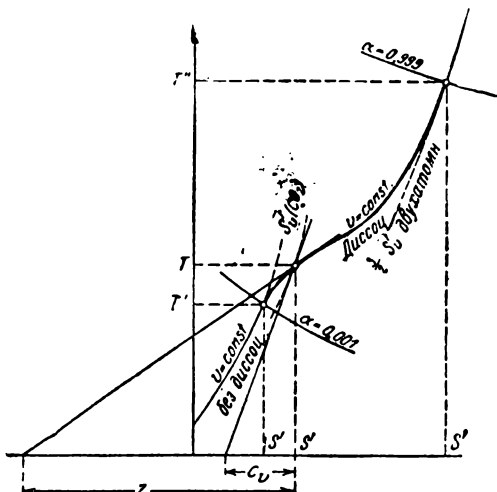
$$dQ_v = c_v dT + \frac{W_p}{M} d\alpha, \quad (11)$$

следовательно, в пределах между  $T$  и  $T_0$ ,  $\alpha$  и  $\alpha_0$

$$Q_v = \int_{T_0}^T c_v dT + \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{W_p}{M} d\alpha. \quad (12)$$

Если имеется возможность производить подсчеты при неизменяющихся средних значениях  $c_{vm}$  и  $W_p$ , то

$$Q_v = (c_v)_m \cdot (T - T_0) + \frac{W_p}{M} (\alpha - \alpha_0) \quad (13)$$



Фиг. 113.

при  $W_p$ , обозначающем теплоту реакции для 2 молей, и  $M = 2m_{1-\alpha}$ . Изменение энтропии дает уравнение (13) гл. 46:

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + \frac{W_p}{M} \frac{d\alpha}{T}, \quad (14)$$

следовательно,

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T c_v \frac{dT}{T} + \frac{1}{M} \int_{T_0}^T \frac{W_p d\alpha}{T}. \quad (15)$$

Для вычисления этого значения надлежит поступить так же, как и в предыдущей главе.

Заменяя  $d\alpha$  в уравнении (14) его значением из уравнения (10), имеем

$$\frac{dS}{dT} = \frac{c_v}{T} + \frac{1}{MT} \cdot \frac{\alpha(1-\alpha)(2+\alpha)}{6+\alpha(1-\alpha)} \cdot \frac{W_p}{T} \cdot \left( \frac{W_p}{R_k T} - 1 \right). \quad (16)$$

Если принять, как и в предыдущей главе, подкасательную линию  $v = \text{const}$  на энтропийной диаграмме

$$T \cdot \frac{dS}{dT} = Z,$$

то

$$Z = c_v + \frac{\alpha(1+\alpha)(2+\alpha)}{6+\alpha(1-\alpha)} \frac{W_p}{MT} \left( \frac{W_p}{R_k T} - 1 \right). \quad (17)$$

Для бесконечно малой диссоциации снова будем иметь

$$Z = c_p$$

— подкастельная равна теплоемкости  $c_p$  недиссоциированного газа. С возрастанием диссоциации  $Z$  становится все больше до известного предела и затем при почти полной диссоциации оказывается равным теплоемкости диссоциированной смеси. Таким образом линия постоянного объема на  $TS$ -диаграмме в полном соответствии с соотношениями предыдущей главы имеет протекание, указанное на фиг. 113.

## 56. Адиабатический процесс диссоциирующих смесей

При адиабатическом процессе расширение или сжатие смеси происходит без сообщения или отдачи тепла, и поэтому

$$dQ = 0. \quad (1)$$

Если изменение состояния, как предполагается, происходит обратимо, то энтропия остается постоянной, следовательно, имеем также

$$dS = 0. \quad (2)$$

Для бесконечно малого приращения энтропии вообще по уравнению (IV) гл. 51 имеем

$$dS = \frac{ac_{p\alpha} + (1-\alpha)c_{p1-\alpha}}{T} dT + \frac{W_p}{M} \frac{d\alpha}{T} - \frac{Av dp}{T}. \quad (3)$$

По общему уравнению состояния имеем уравнение (1), гл. 51, что

$$\frac{v}{T} = \frac{848}{m_{1-\alpha}} (1 + \pi\alpha) \cdot \frac{1}{p}. \quad (4)$$

При помощи этого выражения и принимая во внимание, что  $848A = R_k = 1,985$  при сокращении  $c_p$  в числителе первого члена уравнения (3) получаем

$$dS = c_p \frac{dT}{T} + \frac{W_p}{M} \frac{d\alpha}{T} - \frac{R_k}{m_{1-\alpha}} (1 + \pi\alpha) \frac{dp}{p}. \quad (5)$$

Так как уравнение для изменения константы равновесия диссоциации [уравнение (IIb) гл. 51] дает

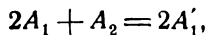
$$v \frac{dp}{p} = \frac{W_p}{R_k T^2} \cdot dT - d \ln \varphi(\alpha) = d \ln K_p - d \ln \varphi(\alpha), \quad (6)$$

то уравнение (5) получает вид

$$dS = c_p \frac{dT}{T} + \frac{W_p}{M} \frac{d\alpha}{T} - \frac{R_k}{m_{1-\alpha}} \cdot \frac{1 + \pi\alpha}{v} \cdot d \ln K_p + \frac{R_k}{m_{1-\alpha}} \cdot \frac{1 + \pi\alpha}{v} \cdot d \ln \varphi(\alpha). \quad (7)$$



Для реакций по схеме



следовательно, для диссоциирующего водяного пара или углекислоты при  $\nu = 2 + 1 - 2 = 1$  и  $\pi = \frac{1}{2}$  из уравнения (6) гл. 70 при

$$\frac{dp}{p} = \frac{W_p}{R_k T^2} \cdot dT - \frac{6}{a(1-a)(2+a)} \cdot da \quad (6a)$$

получим

$$dS = c_p \frac{dT}{T} + \frac{W_p}{M} \frac{da}{T} - \frac{R_k}{m_{1-a}} \left(1 + \frac{a}{2}\right) d \ln K_p + \frac{3R_k}{m_{1-a}} \cdot \frac{da}{a(1-a)}. \quad (8)$$

Итак, состояние диссоциирующей смеси определяется двумя параметрами, например,  $T$  и  $a$ , или  $T$  и  $p$ , или  $p$  и  $a$  (гл. 48), остальные два параметра, например,  $p$  и  $v$ , могут быть определены, если известны первые два ( $T$  и  $a$ ).

В правой части уравнений (7) и (8) содержатся два параметра  $T$  и  $a$  (так как  $W_p$  и  $K_p$  суть функции температуры). Поэтому при переходе из одного состояния  $T_0$  и  $a_0$  в другое,  $T$  и  $a$ , изменение энтропии не зависит от пути и определяется лишь начальным и конечным параметрами. Энтропия диссоциирующей смеси, выражаемая уравнениями (7) и (8), является, как это и должно быть по второму началу термодинамики, функцией состояния. Отсюда следует, что состояние диссоциирующей смеси также вполне определяется величинами  $T$  и  $S$  и что, следовательно, диаграмма, где  $T$  отложены по оси ординат и  $S$  по оси абсцисс, применима как для чисто физических изменений состояния, так и при физико-химических изменениях диссоциирующих смесей. Для газов как  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , диссоциирующих при высокой температуре, обычная диаграмма энтропий и температур может быть, следовательно, всегда продолжена до такой же области диссоциации, как это выведено в гл. 52 и 57. При помощи энтропийной диаграммы можно особенно точно и просто проследить адиабатическое изменение состояния диссоциирующей смеси.

Изменение степени диссоциации и давления с температурой, а также изменение давления с объемом при адиабатическом изменении состояния может быть получено, если в уравнении (8) полагать  $dS = 0$ .

Если в уравнение (8) снова ввести

$$d \ln K_p = \frac{W_p}{R_k \cdot T^2} \cdot dT, \quad (9)$$

то при объединении членов при помощи  $da$  и  $dT$

$$0 = \left[ \frac{W_p}{MT} + \frac{3R_k}{m_{1-a}} \frac{1}{a(1-a)} \right] da + \left[ \frac{c_p}{T} - \frac{1 + \frac{a}{2}}{m_{1-a}} \cdot \frac{W_p}{T^2} \right] dT \quad (10)$$

и отсюда при  $m_{1-\alpha}/M = \frac{1}{2}$ :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\alpha(1-\alpha)}{8R_k \cdot T} \frac{\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \frac{W_p}{T} - m_{1-\alpha} \cdot c_p}{1 + \frac{1}{6} \alpha(1-\alpha) \frac{W_p}{R_k \cdot T}}. \quad (11)$$

Для изменения давления с температурой из уравнения (6а) следует

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p \cdot W_p}{R_k \cdot T^2} - \frac{6p}{\alpha(1-\alpha)(2+\alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dT}, \quad (12)$$

и поэтому при помощи уравнения (11)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{T} \cdot \frac{W_p}{R_k \cdot T} - \frac{p}{R_k \cdot T} \frac{1}{1 + \frac{\alpha}{2}} \frac{\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \frac{W_p}{T} - m_{1-\alpha} \cdot c_p}{1 + \frac{1}{6} \alpha(1-\alpha) \frac{W_p}{R_k \cdot T}},$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{R_k \cdot T} \cdot \frac{\frac{m_{1-\alpha} \cdot c_p}{1 + \frac{\alpha}{2}} + \frac{\alpha(1-\alpha)}{6R_k} \left(\frac{W_p}{T}\right)^2}{1 + \frac{\alpha(1-\alpha)}{6R_k} \cdot \frac{W_p}{T}}. \quad (13)$$

При  $\alpha=0$  это уравнение должно превратиться в уравнение для обычного адиабатического изменения давления газов без диссоциации.

Получаем

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{R_k \cdot T} m_{1-\alpha} \cdot c_p$$

и отсюда при

$$R_k = 848A, \quad R = \frac{848}{m_{1-\alpha}}$$

и

$$AR = \epsilon_p - c_v, \quad \frac{c_p}{c_v} = k$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{k}{k-1} \cdot \frac{p}{T}$$

или

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{k}{k-1}} \quad (14)$$

(см. т. I).

Для изменения давления с объемом при дифференцировании прежде всего следует из уравнения

$$p\nu = \frac{848}{m_{1-\alpha}} \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) T = R' \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) T, \quad (15)$$

что

$$p dv + v dp = R' \left( 1 + \frac{\alpha}{2} \right) dT + R' \frac{1}{2} T da$$

и

$$p \cdot \frac{dv}{dp} + v = R' \left( 1 + \frac{\alpha}{2} \right) \frac{dT}{dp} + \frac{R'}{2} \cdot T \frac{da}{dp}. \quad (16)$$

При

$$\frac{da}{dp} = \frac{da}{dT} \cdot \frac{dT}{dp},$$

отсюда следует

$$\frac{dv}{dp} = \frac{R'}{p} \cdot \frac{dT}{dp} \left[ 1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{1}{2} \cdot T \frac{da}{dT} \right] - \frac{v}{p}. \quad (17)$$

Если в это соотношение ввести  $\frac{dT}{dp}$  из уравнения (13) и  $\frac{da}{dT}$  из уравнения (11), то после преобразования имеем

$$\frac{dp}{dv} = \frac{p}{v} \frac{m_{1-\alpha} \cdot c_p + \frac{\alpha(1-\alpha)}{6R_k} \left( \frac{W_p}{T} \right)^2}{1 + \frac{\alpha}{2}} \cdot (18)$$

$$R_k - m_{1-\alpha} \cdot c_p \frac{1 + \frac{1}{6} \alpha(1-\alpha)}{1 + \frac{\alpha}{2}} - \frac{\alpha(1-\alpha)}{3} \frac{W_p}{T} \left[ \frac{1}{2} \frac{W_p}{R_k \cdot T} - 1 \right]$$

При  $\alpha = 0$  это уравнение должно превратиться в уравнение обычной адиабаты для совершенных газов. Имеем

$$\frac{dp}{dv} = \frac{p}{v} \cdot \frac{mc_p}{R_k - mc_p} = \frac{p}{v} \cdot \frac{mc_p}{-mc_v} = -k \cdot \frac{p}{v},$$

как это должно быть по гл. 24 т. I.

Об интегрировании уравнений нечего и думать. Оно было бы еще возможно для уравнения (10), но следует учесть то, что содержащиеся как в  $W_p$ , так и в  $c_p$  теплоемкости двухатомных газов и  $H_2O$  или газа  $CO_2$  суть функций температуры, так что в каждом случае результатами интегрирования являлись бы весьма громоздкие выражения. Напротив, в энтропийной диаграмме могут быть точно учтены все влияния и все адиабатические изменения, изображающиеся в этой диаграмме весьма наглядно.

Из соотношений в уравнениях (11), (13) и (18) могут быть сделаны общие заключения относительно состояния диссоциирующих газов при адиабатическом расширении или сжатии. Из уравнения (11) следует, что возрастающему объему ( $+dv$ ) во всех случаях соответствует убывающее давление ( $-dp$ ), так как знаменатель дроби в первой части всегда отрицателен, а числитель положителен. При увеличении объема в адиабатическом процессе давление падает, в то время как при уменьшении объема оно возрастает, как и в случае недиссоциирующих газов. Меру изменения давления с объемом можно по-

лучить весьма наглядно, если действительную кривую в координатах  $p\nu$ , следующую весьма сложному закону, заменить в рассматриваемом месте касательной гиперболой общего вида:

$$p\nu^{k_1} = \text{const.} \quad (19)$$

Наклон касательной к гиперболе в точке с координатами  $p\nu$  выражается

$$\frac{dp}{d\nu} = -k_1 \cdot \frac{p}{\nu}. \quad (20)$$

Если эта касательная совпадает с касательной действительной линии процесса, то значения  $\frac{dp}{d\nu}$  согласно уравнениям (20) и (18) должны быть равны, поэтому также

$$k_1 = -\frac{Z}{N}, \quad (21)$$

где  $Z$  обозначает числитель, а  $N$  знаменатель дроби в уравнении (18). Подсчет для  $\text{CO}_2$  весьма прост, так как при данной температуре  $T$  как значения  $W_p$ , так и значения  $(mc_p)_{\text{CO}_2}$  и  $(mc_p)_{2am}$  известны.  $W_p$  может быть взято из гл. 41, а из т. I могут быть взяты удельные теплоемкости. Далее, в уравнении (18) согласно гл. 52 имеем

$$m_{1-\alpha} \cdot c_p = \frac{3}{2} \alpha (mc_p)_{2am} + (1-\alpha) (mc_p)_{\text{CO}_2}. \quad (22)$$

Так, например, для температур

$t =$	1 200	1 500	2 000	2 400	2 800° C
$W_p =$	134 900	134 000	132 230	130 650	129 000 кал/2 мол
$(mc_p)_{2am} =$	8,10	8,40	9,00	9,30	9,70
$(mc_p)_{\text{CO}_2} =$	13,2	13,5	14,0	14,3	14,8
$m_{1-\alpha} \cdot c_p \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) =$	13,1	13,5	13,7	12,9	12,2

при

$\alpha =$	0,001	0,002	0,05	0,20	0,40
$Z =$	13,8	14,4	27,1	44,8	47,5
$N =$	11,8	12,4	24,35	40,6	42,7
$k_1 =$	1,17	1,165	1,11	1,10	1,113

Без диссоциации было бы при 1 200°

$$k_1 = \frac{13,2}{11,2} = 1,18,$$

при 2 800°

$$k_1 = \frac{14,8}{12,8} = 1,16.$$

При принятых температурах могут также в зависимости от давления иметь место большие или меньшие степени диссоциации (гл. 48)

фиг. 106); если, например, при 2000°С преобладает степень диссоциации  $\alpha = 0,01$  (вместо 0,05), соответствующая давлению  $p = 0,21 \text{ ага}$  (вместо 1,7 ага), то из уравнения (18) получаем  $k_1 = 1,099$  (вместо 1,11).

Из полученных значений  $k_1$  явствует, что  $k_1$  всегда изменяется незначительно и что, следовательно, в нешироких пределах также и для диссоциирующей углекислоты приближенной адиабатой сжатия или расширения можно считать гиперболу с постоянным показателем (приблизительно  $k_1 = 1,1$ ).

Из уравнения (18) далее следует, что при адиабатическом процессе давление и температура изменяются в одинаковом направлении, так как числитель и знаменатель дроби всегда положительны. При адиабатическом расширении, при падении давления падает также и температура; наоборот, при адиабатическом сжатии температура возрастает. Если снова заменить действительную кривую  $pT$  гиперболой общего вида с показателем  $k_2$ , то для данных значений  $pT$

$$k_2 = -\frac{1}{R_k} \cdot \frac{Z_1}{N_1}, \quad (23)$$

где  $Z_1$  и  $N_1$  обозначают числитель и знаменатель дроби в уравнении (13).

Для  $\text{CO}_2$  имеем при

$t =$	1 200	1 500	2 000		2 400	2 800°С
$\alpha =$	0,001	0,002	0,05	0,10		
$Z_1 =$	13,81	14,43	27,08	38,8	44,8	47,5
$N_1 =$	1,008	1,013	1,231	1,488	1,640	1,840
$k_2 =$	-6,96	-7,19	-11,08	-13,6	-13,7	-13,0

Без диссоциации было бы

$$k_2 = \frac{(mc_p)_{\text{CO}_2}}{1,985} = -6,64$$

(для 1200°), например, 7,45 (для 2800°).

Показатель  $k_2$  изменяется, следовательно, значительно больше, чем  $k_1$ . Ввиду того что  $k_2$  отрицательно, соприкасающаяся гипербола имеет уравнение

$$p \cdot T^{k_2} = \text{const} \quad \text{или} \quad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{-k_2},$$

где  $k_2$  имеет положительное значение. Заменяющая кривая (и действительная кривая) имеет, таким образом, параболический характер, как имеет и кривая недиссоциирующих газов.

Из выражения

$$\frac{\Delta p}{p} = k_2 \cdot \frac{\Delta T}{T} \quad (24)$$

следует, что относительное падение давления больше относительного падения температуры (примерно от 7 до 13 раз) и что оно при вы-

соких температурах и степенях диссоциации больше, чем при низких. Обратное, относительное падение температуры в 7—13 раз меньше падения давления.

Изменение степени диссоциации происходит по уравнению (11) всегда в одинаковом направлении с температурой, так как знаменатель дроби уравнения (11) всегда положителен, а числитель как для  $\text{CO}_2$ , так и для  $\text{H}_2\text{O}$  также всегда положителен. Следовательно, при адиабатическом расширении степень диссоциации всегда убывает, при адиабатическом сжатии возрастает. Оба эти явления ни в коем случае не являются следствием одного только изменения давления, так как при уменьшении давления диссоциация возрастает, а при повышении уменьшается. Это влияние давления на степень диссоциации при адиабатическом процессе, однако, уничтожается более сильным одновременным влиянием изменения температуры.

Заменяя снова действительную кривую  $\alpha - T$  общей гиперболой с показателем  $k_3$ , получаем таким же, как и выше, способом для

$t =$	1 200	1 500	2 000		2 400	2 800° C
$\alpha =$	0,001	0,002	0,05	0,1	0,20	0,40
$k_3 =$	-13,1	-10,3	-5,65	-4,5	-2,68	-1,36

$k_3$ , следовательно, зависит от температуры и степени диссоциации больше, чем  $k_2$ . Соответственно

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = k_3 \cdot \frac{\Delta T}{T}, \quad (25)$$

степень диссоциации падает относительно быстрее, чем температура, так как  $-k_3 > 1$ . Однако это падение при высоких температурах и степенях диссоциации происходит значительно медленнее, чем при низких. Энтропийная диаграмма дает исчерпывающие данные относительно изменений  $\alpha$  и  $T$  при конечных изменениях состояния.

Работа, произведенная или поглощенная при сжатии или расширении газа (т. I, гл. 17), определяется из уравнения (9а) гл. 50 и при  $dQ = 0$  имеем (в тепловых единицах):

$$AdL' = -A v dp = c_p dT + \frac{W_p}{M} d\alpha \quad (26)$$

и для абсолютной работы

$$AdL' = A p dv = c_v dT + \frac{W_p}{M} d\alpha. \quad (27)$$

При интегрировании в пределах  $T$  и  $T_0$ ,  $\alpha$  и  $\alpha_0$  имеем

$$AL' = \int_T^{T_0} c_p dT + \int_{\alpha}^{\alpha_0} \frac{W_p}{M} d\alpha \quad (28)$$

и

$$AL' = \int_T^{T_0} c_v dT + \int_{\alpha}^{\alpha_0} \frac{W_p}{M} d\alpha. \quad (29)$$

Первый член уравнения (28) дает уменьшение (физического) теплосодержания при постоянном давлении  $I_T - I_{T_0}$  вследствие охлаждения на  $T_0 - T$ , второй член — количество тепла, разविшееся вследствие сгорания при падении степени диссоциации на  $\alpha_0 - \alpha$ . Произведенная работа есть сумма этих двух (положительных) величин. Для абсолютной работы согласно уравнению (29) вместо уменьшения (физического) теплосодержания наступает уменьшение (физической) внутренней энергии вследствие охлаждения на  $T_0 - T$ , причем второй член сохраняет то же значение, что в уравнении (28).

$c_p$  (и  $c_v$ ), как было сказано ранее (гл. 50), является функцией температуры и степени диссоциации,  $W_p$  — функцией только температуры. Для  $W_p$  между температурами  $T_0$  и  $T$  можно с достаточной точностью ввести (неизменное) среднее значение  $W_{pm}$ ; также можно поступить и в отношении  $c_p$  и  $c_v$ , если только дело не касается слишком значительных изменений температуры.

Тогда будет справедливо выражение

$$AL' = (c_p)_m (T_0 - T) + \frac{W_p}{M} (\alpha_0 - \alpha) \quad (28a)$$

и

$$AL' = (c_v)_m (T_0 - T) + \frac{W_p}{M} (\alpha_0 - \alpha). \quad (29a)$$

Сначала, следовательно, надлежит определить температуру  $T$  и степень диссоциации в конце изменения состояния (лучше всего при помощи энтропийной диаграммы), и тогда можно из уравнений (28a) и (28b) найти значения работы.

Работа может быть подсчитана значительно проще, если удовлетвориться приближенным значением по уравнению (19). В этом случае имеем

$$L'' = \frac{k_1}{k_1 - 1} \cdot p_0 v_0 \left[ 1 - \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\frac{k_1 - 1}{k_1}} \right] \quad (30)$$

и

$$L' = \frac{1}{k_1 - 1} \cdot p_0 v_0 \left[ 1 - \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\frac{k_1 - 1}{k_1}} \right]. \quad (31)$$

## 57. $TS$ -диаграмма для диссоциирующей углекислоты

Наиболее важные уравнения для построения энтропийной диаграммы даны в гл. 52 (при постоянной степени диссоциации) и гл. 53 (при постоянной температуре). Согласно уравнениям (17) или (9) кривые постоянной степени диссоциации могут быть нанесены следующим способом. В основу, как и в энтропийной диаграмме, для недиссоциированных газов и продуктов сгорания берется объем 1  $\text{н.м}^3$  недиссоциированной  $\text{CO}_2$ , вес которой равен  $\frac{44}{22,4}$  кг. Для этого коли-

чества при постоянной степени диссоциации  $\alpha$  будет верно следующее уравнение:

$$S' - S'_0 = \frac{3}{2} \alpha (S' - S'_0)_{p, \text{атом}} + (1 - \alpha) (S' - S'_0)_{p, \text{CO}_2} - \\ - \frac{4,571}{22,4} \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) [\lg K_{pT} - \lg K_{pT_0}] \quad (1)$$

На фиг. 114 начальной основной точкой служит состояние при  $1800^\circ \text{C}$  и  $\alpha = 0,1$ ; энтропия  $S'_0 = 0$ . Так как дело касается только изменения энтропии, то нулевая точка может быть выбрана произвольно. Ниже будет указано, как происходит соединение этой диаграммы с областью, свободной от диссоциации, в которой при  $0^\circ$  и  $1 \text{ ата}$  энтропия считается равной нулю.

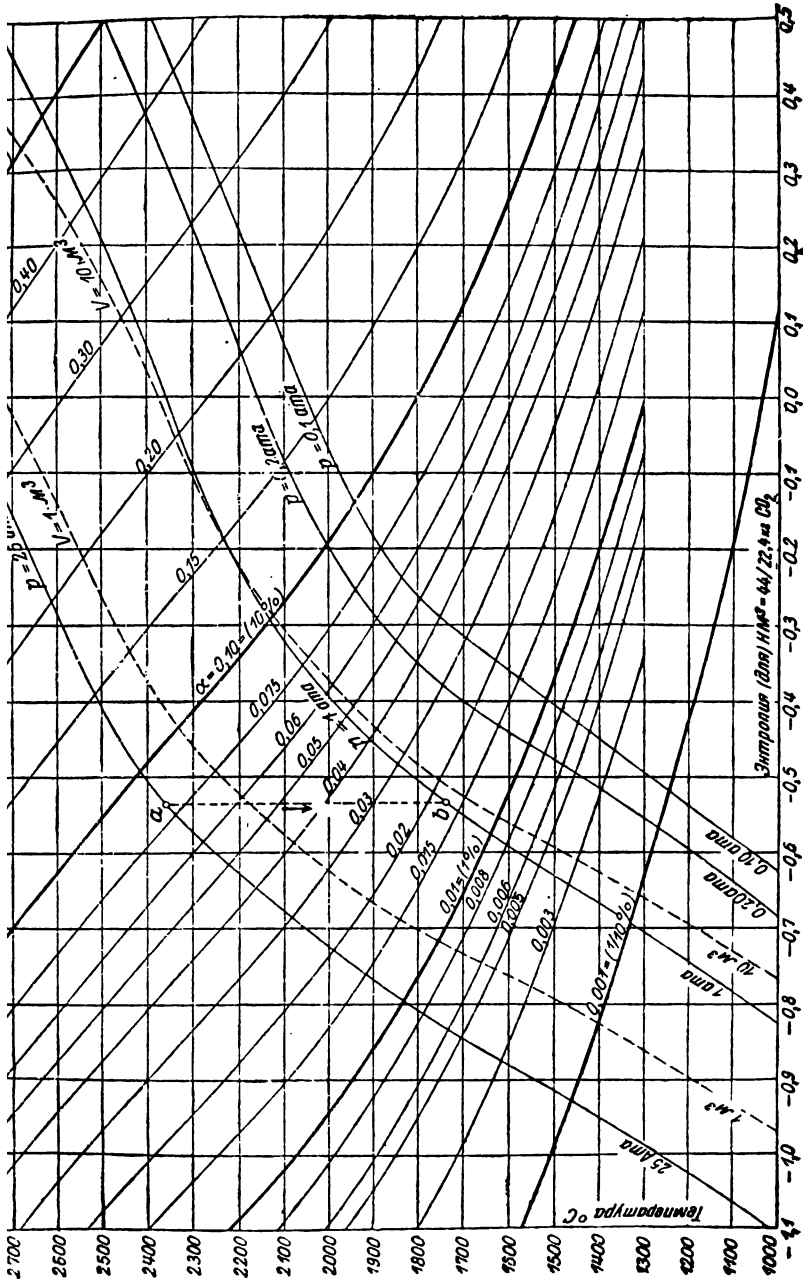
При помощи таблицы, помещенной в гл. 62 (столбец 2 и 8), где даны изменения энтропий при постоянном давлении  $1 \text{ м}^3$  двухатомных газов и углекислоты, прежде всего были определены, как на фиг. 107, численные значения первого и второго членов уравнения (1) для температур от  $1800$  до  $3000^\circ$  вверх и до  $1200^\circ$  вниз. Тогда значения третьего члена уравнения (1) определяются при помощи кривой  $K_{pT}$  для  $\text{CO}_2$ , как это показано на фиг. 107, и нанесены в диаграмму при данных температурах слева (выше  $1800^\circ$ ) и справа (ниже  $1800^\circ$ ). Таким образом была получена кривая  $\alpha = 0,1$ .

Далее, начиная с точек кривой  $\alpha = 0,1$ , при температурах  $1800, 1900, \dots, 3000$  или  $1700, 1600, 1200^\circ$  подсчитаны и нанесены на диаграмму изменения энтропии при постоянной температуре согласно уравнению

$$(S' - S'_0)_T = \frac{1}{22,4} \frac{1}{2} \frac{W_p}{T} (\alpha - \alpha_0) + \frac{3 \cdot 4,571}{22,4} \lg \left( \frac{\alpha}{\alpha_0} \cdot \frac{1 - \alpha_0}{1 - \alpha} \right), \quad (2)$$

для  $\alpha_0 = 0,1$  и проставленных в диаграмме степеней диссоциации  $\alpha = 0,15, 0,20, \dots, 0,60$  и  $0,075, 0,06, 0,05, \dots, 0,001$ . Для  $W_p$  при этом были введены согласно гл. 41 соответствующие данной температуре значения теплоты реакции для 2 молей. Таким образом был получен весь пучок кривых постоянной степени диссоциации, поднимающейся справа налево. Так как при помощи  $\alpha$  и  $T$  также определяется давление, а в дальнейшем и объем (гл. 48 и 49), то этот пучок кривых устанавливает также энтропию для каждого состояния, определяемого величинами  $\alpha$  и  $T$  или  $p$  и  $T$ , и тем самым диаграмма  $TS$  в самой своей существенной части является уже пригодной для практического применения. Для того чтобы установить связь с диаграммой энтропий свободного от диссоциации газа, должны быть нанесены еще линии постоянного давления и объема. Линии постоянного давления для  $p = 25,1, 0,02$  и  $0,1 \text{ ата}$  были получены благодаря тому, что на кривых постоянной степени диссоциации, например, на кривой  $\alpha = 0,1$  были определены предложенным в гл. 54 графическим способом температуры, принадлежащие данной степени диссоциации (например,  $0,1$ ) и данному давлению (например,  $0,2$ ). Благодаря соединению точек постоянного давления между собой (на-





Фит. 114.

пример 0,2 ат) на различных кривых  $\alpha = \text{const}$  образовались линии  $p = \text{const}$ . Они имеют общее протекание, уже указанное в гл. 54, фиг. 110. Переход к состоянию полной диссоциации лежит при температуре свыше  $3000^\circ$  и поэтому на диаграмме отсутствует. Поскольку теплоемкости в этой области неизвестны, построить точную диаграмму для температур выше  $3000^\circ$  не представляется возможным. Уже при  $3000^\circ$  опытные данные не всегда надежны.

Кривые постоянного объема получаются следующим образом: из

$$pv = R_{\text{CO}_2} \cdot T \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)$$

следует

$$v = \frac{R_{\text{CO}_2} \cdot T \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)}{p}$$

удельный объем 1 кг диссоциирующей  $\text{CO}_2$ .

Вес 1 км<sup>3</sup> равен  $\frac{m_{\text{CO}_2}}{22,4}$  кг, поэтому объем этого количества в состоянии  $p$ ,  $T$ ,  $\alpha$  выразится

$$\begin{aligned} V &= \frac{m_{\text{CO}_2}}{22,4} \cdot R_{\text{CO}_2} \cdot \frac{T}{p} \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) = \\ &= \frac{848}{22,4} \cdot \frac{T}{p} \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \text{ м}^3. \end{aligned} \quad (3)$$

Следовательно, для определенного значения  $V$  имеем

$$\frac{T}{p} = \frac{22,4}{848} \frac{V}{1 + \frac{\alpha}{2}}. \quad (4)$$

Итак, значение  $\frac{T}{p}$  зависит только от степени диссоциации  $\alpha$ . Если требуется получить какую-нибудь точку, соответствующую объему (например,  $V = 10 \text{ м}^3$ ) на одной из кривых диаграммы (например,  $\alpha = 0,1$ ), то прежде всего надлежит по уравнению (4) подсчитать значение  $\frac{T}{p}$ . Но с другой стороны, если обе части уравнения константы равновесия разделить на  $T$ , то получим

$$\frac{K_{pT}}{T} = \frac{p}{T} \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}, \quad (5)$$

следовательно,

$$\lg K_{pT} - \lg T = \lg \frac{p}{T} + \lg \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}. \quad (6)$$

Поэтому если на график кривой  $\lg K_{pT}$  нанести кривую  $\lg T$ , как это сделано на фиг. 111, гл. 55, и с другой стороны, определить значение правой части уравнения (6) для известных  $\frac{T}{p}$  и  $\alpha$ , то можно при помощи циркуля определить из фиг. 111 неизвестную относящуюся

к  $a \frac{T}{p}$  температуру, найдя отрезок ординаты, лежащий между кривыми  $\lg K_p$  и  $\lg T$ . Этим способом были нанесены кривые  $V=10$  и  $V=1$ . Эти кривые также имеют общий характер протекания, описанный в гл. 55.

Продолжение кривых  $p=\text{const}$  и  $V=\text{const}$  вниз в область, где диссоциация углекислоты ничтожна, указано ниже. Протекание кривых  $p=\text{const}$  и  $v=\text{const}$  чистой углекислоты известно из диаграммы продуктов сгорания IV (или из таблицы, помещенной в гл. 62). Кривые давлений, например,  $p=25$ ,  $p=1$  идентичны, но несколько сдвинуты по отношению друг к другу в направлении оси абсцисс на отрезки [уравнение (13) гл. 62]

$$a = -0,20405 \lg \frac{p}{p_0}. \quad (7)$$

Исходя из кривой  $p=1 \text{ ата}$ , можно поэтому легко нанести кривые для других давлений. Положение кривых  $V=\text{const}$  по отношению к кривым  $p=\text{const}$  в этой области определяется следующим образом: из уравнения состояния для  $1 \text{ кг CO}_2$

$$pv = RT$$

получаем объем для  $\frac{m}{22,4} \text{ кг}$ , а именно

$$V = \frac{RT \cdot m}{22,4 \cdot p} = \frac{848}{22,4} \cdot \frac{T}{p} \quad (\text{где } p \text{ в } \text{кг/м}^2);$$

для  $V=1 \text{ м}^3$

$$\frac{T}{p} = \frac{10\,000 \cdot 22,4}{848} \quad (p \text{ в атмосферах}).$$

Поэтому, например, для температуры  $T=900 + 273$  соответствующее давление будет

$$p = 4,42 \text{ ата}.$$

Следовательно, кривая  $V=1$  пересекает кривую  $p=4,42 \text{ ата}$  на высоте  $900^\circ \text{C}$ . Поэтому под рядом кривых  $p=\text{const}$  надлежит искать ряд кривых  $p=4,42 \text{ ата}$ . Через точку этой кривой при температуре  $900^\circ$  проходит кривая  $V=1$ . Следовательно, кривые  $p=1$  и  $V=1$  на высоте  $900^\circ$  сдвинуты по отношению друг к другу на отрезок

$$a_1 = -0,20405 \lg 4,42.$$

Таким образом на график кривых  $p=\text{const}$  может быть нанесена кривая  $V=1$ . Другие кривые  $V=\text{const}$  сдвинуты по отношению к  $V=1$  на отрезок

$$b = 0,20405 \lg \frac{V}{V_0} \quad (8)$$

при  $V_0=1$ . Теперь нужно нанести весь ряд кривых  $p=25$ ,  $V=10 \text{ м}^3$ ,  $p=1 \text{ ата}$ ,  $V=10 \text{ м}^3$ ,  $p=0,2 \text{ ата}$ ,  $p=0,1 \text{ ата}$  на кальку

и пододвинуть эту калку к кривым постоянных давлений и объемов, идущим из области диссоциации. Все одинаковые кривые обеих областей должны одновременно слиться друг с другом, как это имеет место на фиг. 114. Ниже линии  $\alpha = 0,001$  ( $\frac{1}{10}$  % диссоциации) кривые с диссоциацией уже мало отличаются от свободных от диссоциации, и стык линий происходит плавно.

Далее видно, что, например, при давлении в  $1 \text{ ата}$ , начиная приблизительно с  $1600^\circ$ , кривая постоянного давления на  $TS$ -диаграмме с диссоциацией быстро удаляется от кривой недиссоциирующего газа и уже при  $1800^\circ$  принимает совсем другой характер. Следовательно, для чистой углекислоты обычная энтропийная диаграмма при температурах свыше  $1600^\circ$  уже не может быть применима. Если углекислота разбавлена каким-либо нейтральным газом, например, азотом, то граница будет лежать выше. Более определенные заключения, однако, могут быть сделаны только из соответственной энтропийной диаграммы для разбавленной углекислоты. При помощи фиг. 114 можно так же точно проследить адиабатические изменения состояния, как и при помощи обычных энтропийных диаграмм. Если, например, углекислота расширяется с  $25 \text{ ата}$  давления при  $2350^\circ$  до одной атмосферы (отрезок  $ab$ ), то температура падает до  $1730^\circ$  и начальная степень диссоциации примерно с  $8\%$  падает до  $1,7\%$ . Изменения объема определим из уравнения

$$\frac{pv}{p_0 v_0} = \frac{T}{T_0} \cdot \frac{1 + \frac{\alpha}{2}}{1 + \frac{\alpha_0}{2}},$$

$$\frac{v}{v_0} = 25 \cdot \frac{1730 + 273}{2350 + 273} \cdot \frac{1 + 0,0085}{1 + 0,04} = 18,6.$$

Протекание кривой в координатах  $p, v$  см. на фиг. 118.

## 58. Диссоциирующие смеси с химически индифферентными примесями (разбавленные диссоциирующие смеси)

В топках и двигателях внутреннего сгорания углекислота в продуктах сгорания всегда смешана со значительным количеством азота. Если углекислота при достаточно высокой температуре частично диссоциирует, то в продуктах сгорания образуется смесь из азота, углекислоты, окиси углерода и кислорода. Спрашивается, какова в этом случае зависимость диссоциации от давления  $p$  и температуры  $T$  смеси, в том предположении, что азот при этих условиях химически индифферентен. Под степенью диссоциации  $\alpha$  следует подразумевать отношение между весом свободного  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$ , вместе взятых, и весом  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$  взяты вместе, но без  $\text{N}_2$ ), так же как и в случае неразбавленной смеси. Исследования показали, что для степени диссоциации  $\text{CO}_2$  в разбавленной смеси справедливы те же законы хи-

мического равновесия, что и для неразбавленной, если производить подсчеты только с парциальными давлениями  $p_{\text{CO}_2}$ ,  $p_{\text{CO}}$  и  $p_{\text{O}_2}$  диссоциирующих составных частей. По существу это явление объясняется законом Дальтона для газовых смесей, ведущих себя, как указано в гл. 33.

Следовательно, для парциальных давлений является справедливым уравнение, определяющее константу химического равновесия (гл. 48):

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^2}{p_{\text{CO}_2}^2}, \quad (1)$$

где  $p_{\text{CO}}$ ,  $p_{\text{O}_2}$ ,  $p_{\text{CO}_2}$  — парциальные давления.

Но так как в разбавленной смеси парциальные давления при одинаковом общем давлении  $p$  отличаются иными, а именно меньшими, значениями, чем в неразбавленной, то при определенной температуре  $T$  и степень диссоциации  $\alpha$  будет иной, а именно большей, чем в случае неразбавленной смеси. Для определения значения  $\alpha$ , относящегося к данным значениям  $p$  и  $T$ , необходимо сначала выразить парциальные давления через степень диссоциации. Пусть разбавленная смесь составлена так, что при степени диссоциации  $\alpha = 0$  на  $1 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$  приходится  $b \text{ м}^3$  индифферентного газа при том же давлении и той же температуре (фиг. 115,а).

Тогда в совершенно диссоциированном состоянии вместо  $1 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$  в смеси содержится  $1 \text{ м}^3 \text{ CO}$  и  $\frac{1}{2} \text{ м}^3 \text{ O}_2$  (фиг. 115,б). Парциальные давления в этом состоянии поэтому будут

$$p_b = p \cdot \frac{b}{1 + \frac{1}{2} + b}; \quad (2)$$

$$p_{\text{CO}} = p \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{2} + b}; \quad (3)$$

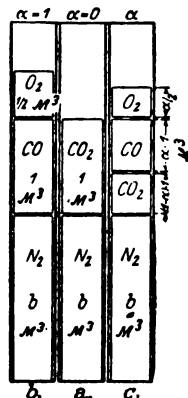
$$p_{\text{O}_2} = p \cdot \frac{\frac{1}{2}}{1 + \frac{1}{2} + b}, \quad (4)$$

в то время как в начальном состоянии ( $\alpha = 0$ )

$$p_b = p \cdot \frac{b}{1 + b}; \quad (5)$$

$$p_{\text{CO}_2} = p \cdot \frac{1}{1 + b}. \quad (6)$$

При полной диссоциации ( $\alpha = 1$ ) согласно уравнению (2) парциальное давление азота меньше, чем в недиссоциированном состоянии [урав-



Фиг. 115.

нение (5)]; при убывающей диссоциации оно постепенно возрастает до значения, данного в уравнении (5).

В состоянии частичной диссоциации, причем из 1 кг  $\text{CO}_2$  распадается  $\alpha$  кг, содержащаяся в смеси  $\text{CO}_2$  принимает только значение  $(1 - \alpha) \cdot 1 \text{ м}^3$ , наоборот,  $\text{CO}$  будет  $\alpha \cdot 1 \text{ м}^3$  и кислорода  $\frac{1}{2} \alpha \cdot 1 \text{ м}^3$  (фиг. 115, с). Поэтому общий объем смеси при степени диссоциации  $\alpha$  выразится

$$1 - \alpha + \alpha + \frac{1}{2} \alpha + b = 1 + \frac{1}{2} \alpha + b \text{ м}^3,$$

а парциальные давления будут

$$p_b = p \cdot \frac{b}{1 + \frac{1}{2} \alpha + b}; \quad (7)$$

$$p_{\text{CO}} = p \cdot \frac{\alpha}{1 + \frac{1}{2} \alpha + b}; \quad (8)$$

$$p_{\text{O}_2} = p \cdot \frac{\frac{1}{2} \alpha}{1 + \frac{1}{2} \alpha + b}; \quad (9)$$

$$p_{\text{CO}_2} = p \cdot \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{1}{2} \alpha + b}. \quad (10)$$

На фиг. 116 по оси ординат отложены парциальные давления, а по оси абсцисс значения  $\alpha = 0$  до  $\alpha = 1$  для некоторого значения  $b = \frac{79}{21}$ , каковым является состав продуктов сгорания чистого углерода при теоретически необходимом количестве воздуха. Если далее эта смесь, например, при постоянном давлении в 1 *атм* благодаря нагреванию постепенно диссоциирует, то сумма всех парциальных давлений  $(1 - p_b)$  возрастает с 0,21*p* при  $\alpha = 0$  до 0,285*p* при  $\alpha = 1$ . При  $\alpha = 0,5$  она имеет 0,25*p*. Напротив, при неразбавленной смеси эта сумма при всех степенях диссоциации остается постоянной, равной общему давлению *p*. Отсюда, например, следует, что процесс  $p = \text{const}$  неразбавленной смеси не идентичен с подобным же процессом неразбавленной смеси, так как степень диссоциации зависит не только от температуры, но еще и от давления диссоциирующих составных частей, которое в первом случае изменяется с температурой, в последнем, наоборот, не изменяется.

При парциальных давлениях, взятых согласно уравнению (7)–(10), уравнение (1) превращается в

$$K_p = p \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 [2(1 + b) + \alpha]}. \quad (11)$$

Для разбавленных смесей это уравнение заменяет уравнение (12) гл. 48; эта замена совершается при подстановке  $b = 0$ . Для  $b = 4$  будем, например, иметь

$$K_p = p \cdot \frac{a^3}{(1-a)^2(10+a)}. \quad (11a)$$

Сумма парциальных давлений всех составных частей как сумма величин, полученных из уравнений (8), (9) и (10), будет

$$p' = p \cdot \frac{2+a}{2(1+b)a}. \quad (12)$$

Вводя это значение в уравнение (11), имеем

$$K_p = p' \cdot \frac{a^3}{(1-a)^2(2+a)}. \quad (12a)$$

Следовательно, если подсчет производится с  $p'$ , то уравнение равновесия диссоциации для разбавленной смеси идентично с таковым же для неразбавленной, как это и должно быть. Поэтому кривые постоянной диссоциации на фиг. 106 остаются справедливыми для любой разбавленной смеси, если только под давлениями, отложенными по оси абсцисс, подразумевать сумму

всех парциальных давлений диссоциирующих составных частей. Из фиг. 106, например, можно узнать, какова степень диссоциации (приблизительно) в полученном выше продукте сгорания с начальной 21 объемной частью  $\text{CO}_2$  при любой температуре; для этого нужно определить ординаты, принадлежащие абсциссам от 0,21 до 0,25 *атм*, на кривых, соответствующих данной температуре.

Значения  $a$ , относящиеся к температуре  $T$  и общему давлению  $p$ , могут быть получены точно, если подобно тому как на фиг. 109 гл. 54 согласно уравнению (11), откладывать значения функции

$$\lg \frac{a^3}{(1-a)^2 [2(1+b) + a]}$$

по оси ординат, а  $a$  по оси абсцисс (фиг. 117). Если на этот чертеж нанести еще линию, параллельную оси  $a$  на расстоянии  $\lg p$ , (где  $p$  выражен в атмосферах), то можно получить для этого давления значение  $a$  при температуре  $T$ , если  $\lg K_{pT}$  взять из фиг. 111, а на фиг. 117 при помощи циркуля найти абсциссу  $a$ , при которой отрезок ординаты, лежащий между кривой и параллелью  $\lg p$ , равен  $\lg K_{pT}$ .

Если уравнение (11) написать в виде

$$\ln K_p = \ln p + \ln \frac{a^3}{(1-a)^2 [2(1+b) + a]}, \quad (13)$$

то при бесконечно малых изменениях параметров  $p$ ,  $T$  и  $\alpha$  при дифференцировании будем иметь

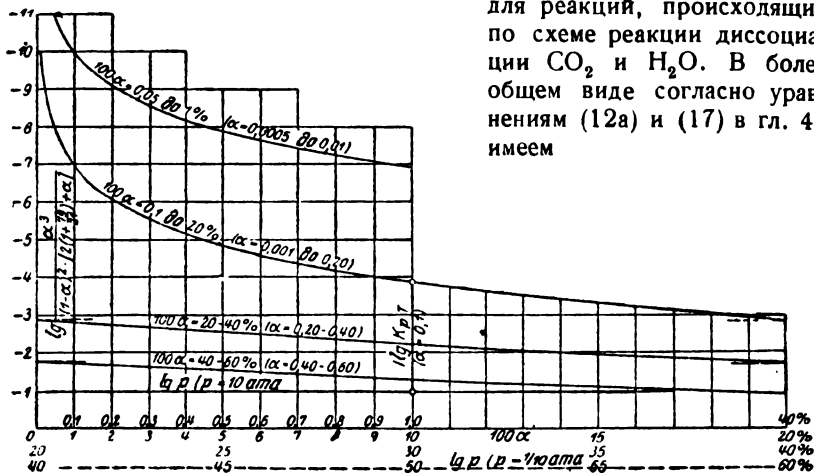
$$d \ln K_p = \frac{dp}{p} + d \ln \frac{\alpha^b}{(1-\alpha)^2 [2(1+b) + \alpha]}, \quad (14)$$

и вследствие

$$d \ln K_p = \frac{W_p}{R_k} \cdot \frac{dT}{T^2},$$

$$\frac{W_p}{R_k} \frac{dT}{T^2} = \frac{dp}{p} + 6 \frac{1+b \left(1 - \frac{\alpha}{3}\right)}{\alpha(1-\alpha)^2 [2(1+b) + \alpha]} d\alpha. \quad (15)$$

При  $b=0$  это уравнение превращается в уравнение для неразбавленной смеси [гл. 51, уравнение (11с)]. В этом виде оно верно только для реакций, происходящих по схеме реакции диссоциации  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В более общем виде согласно уравнениям (12а) и (17) в гл. 48 имеем



Фиг. 117.

$$\frac{W_p}{R_k} \frac{dT}{T^2} = \nu \cdot \frac{dp}{p} + d \ln \psi(\alpha). \quad (16)$$

Общее уравнение состояния разбавленной смеси такое же, как и для неразбавленной смеси (гл. 49), если в этом последнем

$$pv = RT = \frac{848}{m} \cdot T$$

в качестве  $m$  принять средний молекулярный вес, соответствующий данному состоянию диссоциации. Обозначая через  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$  объемные части отдельных газов, величины которых пропорциональны парциальным давлениям, получим

$$m = m_1 r_1 + m_2 r_2 + m_3 r_3 + \dots$$



и из уравнений (7) и (10) имеем

$$m \left( 1 + \frac{1}{2} a + b \right) = m_b \cdot b + m_{CO} \cdot a + m_{O_2} \cdot \frac{1}{2} a + m_{CO_2} (1 - a),$$

или при

$$m_{CO} + \frac{1}{2} m_{O_2} = m_{CO_2}$$

получим

$$m = \frac{m_b \cdot b + m_{CO_2}}{1 + \frac{1}{2} a + b}, \quad (17)$$

вследствие чего

$$pv = \frac{848}{m_{CO_2} + m_b \cdot b} \cdot T \left( 1 + b + \frac{a}{2} \right). \quad (18)$$

Уравнение тепла для 1 кг разбавленной смеси, как и в гл. 50, имеет вид

$$dQ = c_p dT + dQ_i - Avdp, \quad (19)$$

где

$$c_p = g_b \cdot c_{pb} + g_{CO} \cdot c_{pCO} + g_{O_2} \cdot c_{pO_2} + c_{pCO_2}, \quad (20)$$

если  $g_b$ ,  $g_{CO}$ ,  $g_{O_2}$  и  $g_{CO_2}$  — весовые доли составных частей.

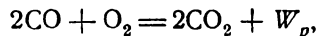
Так как удельные веса составных частей относятся как молекулярные веса, то

$$g_b = \frac{r_b \cdot m_b}{m} = \frac{m_b \cdot b}{m_{CO_2} + b \cdot m_b}. \quad (21)$$

Диссоциирующие составные части весят  $1 - g_b$  кг, значит, смесь содержит  $(1 - a) \cdot (1 - g_b)$  кг  $CO_2$  и  $a(1 - g_b)$  кг смеси, состоящей из одной объемной части CO с  $\frac{1}{2}$  объемной части  $O_2$ . Вследствие этого из уравнения (20) имеем

$$c_p = g_b \cdot c_{pb} + a(1 - g_b) c_{pCO} + 0 + (1 - a)(1 - g_b) c_{pCO_2}. \quad (22)$$

Перейдем к определению значения  $dQ_i$ . Если бы  $a$  и  $da$  возрастали, то в 1 кг неразбавленной смеси разложились бы  $da$  кг  $CO_2$ . Теперь в 1 кг разбавленной смеси содержится только  $(1 - g_b)$  кг диссоциирующей смеси. Таким образом при возрастании  $a$  и  $da$  разлагается только  $(1 - g_b) da$  кг  $CO_2$ . При  $W_p$ , обозначающей теплоту реакции, имеем



причем превращаются

$$M = 2 \cdot m_{CO}, \text{ кг углекислоты,}$$

следовательно,

$$dQ_i = (1 - g_b) \frac{W_p}{M} da, \quad (23)$$

и поэтому основное уравнение тепла принимает вид

$$dQ = c_p dT + (1 - g_b) \frac{W_p}{M} da - Avdp. \quad (24)$$

Для изменения энтропии отсюда имеем

$$dS = \frac{dQ}{T} = c_p \frac{dT}{T} + (1 - g_b) \frac{W_p d\alpha}{M T} - \frac{A v dp}{T}. \quad (25)$$

Для удобства построения и применения  $TS$ -диаграммы рекомендуется принимать за основание, как и в случае неразбавленной смеси, не 1 кг, а 1 м<sup>3</sup> разбавленной смеси из недиссоциированной CO<sub>2</sub> с  $b$ -кратным объемным количеством индифферентного газа. Средний молекулярный вес этой смеси из уравнения (17) при  $\alpha = 0$  выражается

$$m_0 = \frac{m_b \cdot b + m_{CO_2}}{1 + b}, \quad (26)$$

и так как  $m_0$  кг при 0° и 760 мм имеют объем 22,4 м<sup>3</sup>, то вес 1 м<sup>3</sup> смеси равен  $\frac{m_0}{22,4}$  кг. Изменение энтропии равно  $\frac{m_0}{22,4}$  - кратному значению по уравнению (25), следовательно, для изменения энтропии  $S$  (1 м<sup>3</sup> при 0° и 760 мм) имеем

$$22,4 \cdot dS = m_0 c_p \frac{dT}{T} + m_0 (1 - g_b) \frac{W_p d\alpha}{M T} - m_0 \frac{A v dp}{T}. \quad (27)$$

В первом члене первой части при помощи уравнений (21), (22) и (26) получаем

$$m_0 c_p = \frac{b}{1 + b} m_b \cdot c_{pb} + \frac{a}{1 + b} m_{CO_2} \cdot c_{pCO+O} + \frac{1 - a}{1 + b} m_{CO_2} \cdot c_{pCO_2}. \quad (28)$$

Если во втором члене этого выражения  $m_{CO_2}$  заменить равным по величине значением  $\frac{3}{2} m_{CO+O}$ , при  $m_{CO+O}$  выражающем средний молекулярный вес смеси одной объемной части CO и  $\frac{1}{2}$  объемной части O<sub>2</sub>, то в этом члене

$$m_{CO_2} \cdot c_{pCO+O} = \frac{3}{2} m_{CO+O} \cdot c_{pCO+O} = \frac{3}{2} (m c_p)_{2 \text{ атом.}}$$

Поскольку индифферентная составная часть смеси является двухатомным газом (N<sub>2</sub>) в уравнении (28), можно далее полагать

$$m_b \cdot c_{pb} = (m c_p)_{2 \text{ атом.}}$$

и при помощи всех этих значений для уравнения (28) имеем

$$m_0 c_p = \frac{b}{1 + b} (m c_p)_{2 \text{ атом.}} + \frac{3}{2} \frac{a}{1 + b} (m c_p)_{2 \text{ атом.}} + \frac{1 - a}{1 + b} (m c_p)_{CO_2} = c_p. \quad (29)$$

Три члена правой части этого выражения представляют те доли теплотемкости и соответственно этому изменения физического теплосодержания и физической части энтропии, которыми обладают N<sub>2</sub>, CO + O и CO<sub>2</sub>.

Во втором члене уравнения (27), принимая во внимание уравнения (26) и (21) и учитывая приведенное выше значение  $M$ , имеем

$$\frac{m_0(1-g_b)}{M} = \frac{1}{2(1+b)}.$$

Для третьего члена уравнения (27) получаем при помощи уравнения (26) и значения  $\frac{v}{T}$  из уравнения (18)

$$\frac{m_0 A v dp}{T} = 848A \frac{1+b+\frac{\alpha}{2}}{1+b} \cdot \frac{dp}{p}.$$

Со всеми этими величинами уравнение (27) превращается в

$$\begin{aligned} 22,4 \cdot dS = & \left[ \frac{b}{1+b} (mc_p)_{2 \text{ атом}} + \frac{3}{2} \frac{\alpha}{1+b} (mc_p)_{2 \text{ атом}} + \right. \\ & \left. + \frac{1-\alpha}{1-b} (mc_p)_{\text{CO}_2} \right] \frac{dT}{T} + \\ & + \frac{1}{1+b} \frac{W_p d\alpha}{2} - R_k \frac{dp}{p} \frac{1+b+\frac{\alpha}{2}}{1+b}. \end{aligned} \quad (30)$$

Из этого уравнения, действительного для любого изменения состояния энтропии (при сокращении  $c_p$ ) следует процесс при постоянной степени диссоциации при  $d\alpha=0$ :

$$dS' = c_p \frac{dT}{T} - \frac{R_k}{22,4} \frac{1+b+\frac{\alpha}{2}}{1+b} \frac{dp}{p}. \quad (31)$$

Если сюда ввести значение  $\frac{dp}{p}$  из уравнения (14) при  $d\alpha=0$

$$\frac{dp}{p} = d \ln K_p,$$

то

$$dS' = c_p \frac{dT}{T} - \frac{R_k}{22,4} \frac{1+b+\frac{\alpha}{2}}{1+b} d \ln K_p. \quad (32)$$

При интегрировании в пределах между  $T$  и  $T_0$ ,  $K_{pT}$  и  $K_{pT_0}$  отсюда следует

$$(S' - S'_0)_\alpha = \int_{T_0}^T c_p \frac{dT}{T} - \frac{4,571}{22,4} \cdot \frac{1+b+\frac{\alpha}{2}}{1+b} (\lg K_{pT} - \lg K_{pT_0}). \quad (33)$$

Здесь первый член правой части подобно тому, как и в случае неразбавленной смеси, представляет собой сумму значений

$$\left[ \frac{b}{1+b} + \frac{3}{2} \frac{\alpha}{1+b} \right] (S' - S'_0)_{p, 2 \text{ атом}} + \frac{1-\alpha}{1+b} (S' - S'_0)_{p, \text{CO}_2},$$

где значения  $(S' - S'_0)_{p, 2 \text{ атом}}$  и  $(S' - S'_0)_{p, \text{СО}}$ , надлежит взять из диаграммы недиссоциирующих газов (диаграмма IV, приложение) или из таблицы, помещенной в гл. 62.

Для изотермического изменения состояния при  $dT=0$  из уравнения (30) следует

$$22,4dS' = \frac{1}{1+b} \frac{W_p}{2T} da - R_k \frac{1+b+\frac{a}{2}}{1+b} \frac{dp}{p}. \quad (34)$$

Здесь согласно уравнению (15) при  $dT=0$

$$\frac{dp}{p} = -6 \cdot \frac{1+b \left(1 - \frac{a}{3}\right)}{a(1-a) \cdot [2(1+b) + a]} \cdot da, \quad (35)$$

благодаря чему уравнение (34) принимает вид

$$22,4dS' = \frac{1}{1+b} \frac{W_p}{2T} da + \frac{3R_k}{1+b} \cdot \frac{1+b \left(1 - \frac{a}{3}\right)}{a(1-a)} \cdot da. \quad (36)$$

При интегрировании в пределах между  $a$  и  $a_0$  отсюда имеем

$$(S' - S'_a)_T = \frac{1}{22,4(1+b)} \frac{W_p}{2T} (a - a_0) + \frac{3R_k}{22,4(1+b)} \int_{a_0}^a \frac{1+b \left(1 - \frac{a}{3}\right)}{a(1-a)} da. \quad (37)$$

Для интеграла правой части при разложении получаем

$$\int \frac{(1+b)}{a(1-a)} da - \frac{b}{3} \int \frac{ada}{1-a} = (1+b) \ln \frac{a}{1-a} + \frac{b}{3} \ln(1-a) = \\ = (1+b) \ln a - \left(1 + \frac{2}{3}b\right) \ln(1-a). \quad (38)$$

Благодаря этому из уравнения (37)

$$(S' - S'_0)_T = \frac{1}{22,4(1+b)} \frac{W_p}{2T} (a - a_0) + \\ + \frac{3 \cdot 4,571}{22,4(1+b)} \cdot \left[ \lg \frac{a}{a_0} + \frac{1 + \frac{2}{3}b}{1+b} \lg \frac{1-a_0}{1-a} \right]. \quad (39)$$

При помощи уравнений (33) и (39) на  $TS$ -диаграмму могут быть точно так же, как и в гл. 57, нанесены линии постоянной степени диссоциации и для разбавленной смеси и далее также линии постоянного давления и объема.

## 59. $TS$ -диаграмма диссоциирующей смеси, состоящей из 21 объемной части углекислоты и 79 объемных частей азота (продукт сгорания углерода)

Когда происходит сгорание углерода с теоретически необходимым количеством воздуха, то образуются продукты сгорания, состоящие из 21 объемной части  $\text{CO}_2$  и 79 частей  $\text{N}_2$ , следовательно, получается, как мы указали раньше, разбавленная углекислота. При этом допустим, что температура сгорания настолько низка, что углекислота диссоциирует в весьма слабой степени. Температура сгорания в значительной степени зависит от начальной температуры воздуха. Но можно всегда себе представить воздух подогретым настолько сильно, что углекислота диссоциирует в любой степени. Тогда адиабатическое или изотермическое расширение или сжатие упругих продуктов сгорания следует законам разбавленных диссоциирующих смесей (гл. 58). Химико-физические состояния неразбавленных диссоциирующих смесей в некоторых частных случаях могут быть охвачены аналитической формой в виде уравнений хотя бы приближенно, а в некоторых случаях они вовсе не подчиняются никаким уравнениям; это последнее обстоятельство еще в большей степени может быть применено к разбавленным диссоциирующим смесям. Но возможно полное и точное изображение любого процесса для разбавленных смесей при помощи энтропийной диаграммы  $TS$ , так как в ней могут быть выведены закономерности, рассмотренные в предыдущей главе, с учетом всех состояний и в полном соответствии с диаграммой, помещенной в гл. 58 для неразбавленных смесей.

Для построения диаграммы  $TS$  служат уравнения (33) гл. 58, дающие изменения состояния при постоянной диссоциации, и уравнения (39) для изотермического процесса. За исходную точку можно брать любое начальное состояние, например,  $\alpha = 0,1$  и  $t = 1800^\circ$ , как на фиг. 114, для которой  $S_0$  принято равным нулю. Начиная отсюда, наносят (как и в гл. 57) частные значения энтропии, которые соответствуют  $\alpha = \text{const} = 0,1$  [первый член уравнения (33)] для температур от  $1800$  до  $3000^\circ$  вверх и от  $1800$  до  $900^\circ$  вниз. Начиная от этой линии, наносятся значения энтропии, соответствующие второму члену уравнения (33), вследствие чего получается кривая  $\alpha = 0,1$ , (диаграмма  $V$ ). От точек этой кривой могут быть построены любые кривые  $\alpha = \text{const}$  (в диаграмме  $V$  от  $\alpha = 0,001$  до  $0,90$ ), где для каждой температуры согласно уравнению (39) гл. 58 получают значения энтропии, которые соответствуют изотермическому расширению  $\alpha = 0,1$  до данной степени диссоциации. В диаграмме  $V$  это изображено в масштабе для вышеупомянутых продуктов сгорания. Для того чтобы на полученную таким образом сеть линий  $\alpha = \text{const}$  нанести линии постоянного давления  $p = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ , следует поступать так же, как и в гл. 57, т. е. отыскать на линиях  $\alpha = \text{const}$  точки, соответствующие определенным одинаковым давлениям (например,  $p = 1,10,25 \text{ ат}$ ) и потом соединить их между собой. Отдельные точки могут быть найдены, если для данного  $\alpha$  подсчитать значение функции в правой части уравнения (11), гл. 58 (или взять их из

фиг. 117 при помощи циркуля) и после этого в  $K_p T$ -диаграмме (фиг. 111) найти соответствующую температуру. Так получены в диаграмме  $V$  линии для  $p=40, 25, 10, 5, 1$  и  $0,1$  *атм*. Хотя они и имеют общий вид, изображенный в гл. 54, однако иногда очень далеко отклоняются от соответствующих линий неразбавленной смеси, данных на фиг. 114. Линии  $V=\text{const}$  наносятся на диаграмме так же, как указано в гл. 57. Из уравнения (18) гл. 58 следует прежде всего, что объем 1 кг разбавленной диссоциирующей смеси равен

$$v = \frac{848}{m_{\text{CO}_2} + m_b \cdot b} \cdot \frac{T}{p} \left( 1 + b + \frac{\alpha}{2} \right),$$

и отсюда объем 1  $\text{м}^3$ , вес которого составляет

$$\frac{m_0}{22,4} = \frac{m_{\text{CO}_2} + m_b \cdot b}{(1 + b) \cdot 22,4},$$

будет

$$V = v \cdot \frac{m_0}{22,4} = \frac{848}{22,4} \frac{T}{p} \cdot \frac{1 + b + \frac{\alpha}{2}}{1 + b}. \quad (1)$$

Отсюда следует

$$\frac{p}{T} = \frac{848}{22,4} \cdot \frac{2(1 + b) + \alpha}{2(1 + b) \cdot V} \quad (\text{где } p \text{ в } \text{кг/см}^2), \quad (2)$$

если  $p$  в  $\text{кг/см}^2$ , то правая часть этого уравнения должна быть разделена еще на 10 000. Разделив обе части уравнения (11) гл. 58 на  $T$  и прологарифмировав, получаем

$$\lg \frac{K_p}{T} = \lg \frac{p}{T} + \lg \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 [2(1 + b) + \alpha]}. \quad (3)$$

Если ввести сюда  $\lg \frac{p}{T}$  согласно уравнению (2) (с  $p$ , выраженным в атмосферах), то получим

$$\lg \frac{K_p}{T} = \lg \frac{848}{22,4 \cdot 2(1 + b) \cdot V} + \lg \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2} - \lg 10\,000. \quad (4)$$

При помощи этого уравнения можно на любой кривой  $\alpha = \text{const}$  энтропийной диаграммы, подсчитав значение правой части уравнения, определить температуру, соответствующую объему  $V$  (например, к  $V=1$  на  $\alpha=0,1$ ).

Теперь остается только в диаграмму кривой  $\lg K_p$  нанести значения  $\lg T$ , как это уже было сделано на фиг. 111 (гл. 55) и на этой диаграмме, используя правую часть уравнения (3), при помощи циркуля отыскать отрезок, равный по величине ординате между кривыми  $\lg K_p$  и  $\lg T$ . Соответствующая абсцисса и есть искомая температура  $T$ , чем и определяется точка  $V$  на кривой  $\alpha = \text{const}$ .

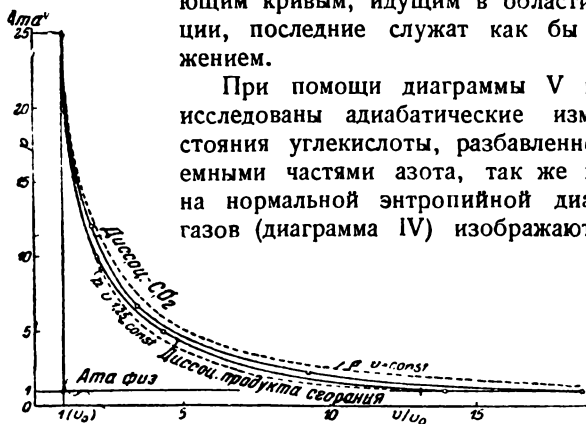
Так были определены в диаграмме  $V$  кривые  $V=0,1, 0,5, 1,5, 10, 50$  и  $100 \text{ м}^3$ . Линии  $V = \text{const}$ , следуют нормальному течению, указанному в гл. 55, все же в некоторых случаях они значительно уклоняются от линий  $V = \text{const}$ , неразбавленной смеси. Присоединение кри-

вых в низких областях (ниже  $\alpha=0,001$ ) к обычной энтропийной диаграмме вполне соответствует данным гл. 57 для неразбавленной смеси. Из диаграммы IV или таблицы значений энтропий, помещенной в гл. 62, легко можно получить изменение энтропий недиссоциирующей смеси, состоящей из 21 объемной части  $\text{CO}_2$  и 79 частей двухатомного газа  $\text{N}_2$  согласно равенству при ( $p=\text{const}$ ),

$$(S' - S_0)_p = 0,21 (S' - S'_{0p\text{CO}_2}) + 0,79 (S' - S_0)'_{p\text{атом}}$$

и соответственно изменение энтропий при постоянном объеме. Так получены кривые ниже  $\alpha=0,001$ ; они подходят плавно к соответствующим кривым, идущим в области диссоциации, последние служат как бы их продолжением.

При помощи диаграммы V могут быть исследованы адиабатические изменения состояния углекислоты, разбавленной 79 объемными частями азота, так же просто, как на нормальной энтропийной диаграмме для газов (диаграмма IV) изображаются измене-



Фиг. 118.

ния состояния недиссоциирующей смеси. Если, например, разбавленная смесь при  $2350^\circ\text{C}$  и  $25\text{ атм}$ , когда углекислота согласно диаграмме V (точка  $a$ ) диссоциирована примерно на 13%, адиабатически (обратимо) расширяется до  $1\text{ атм}$ , то температура падает до  $1200^\circ\text{C}$  (точка  $b$ ), а степень диссоциации становится менее 1/10%. Для изменения объема по уравнению (18) гл. 58 при  $b=79/21$  имеем

$$\frac{v}{v_0} = \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{1 + b + \frac{1}{2} \cdot \alpha}{1 + b + \frac{1}{2} \cdot \alpha_0} = \frac{25}{1} \cdot \frac{273 + 1200}{273 + 2350} \cdot \frac{1 + \frac{79}{21} + 0,0004}{1 + \frac{79}{21} + 0,065} = 13,9.$$

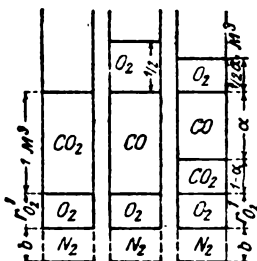
По сравнению с адиабатическим изменением состояния неразбавленной смеси углекислоты (пример—гл. 57) температура, следовательно, падает значительно ниже (до  $1200^\circ$  вместо  $1730^\circ$ ), диссоциация исчезает почти совершенно и объем возрастает только в 13,9 раза (вместо 18,6). На фиг. 118 изображены адиабаты между 25 и  $1\text{ атм}$  для неразбавленной углекислоты, а также разбавленной 79 объемными частями  $\text{N}_2$ . Для сравнения нанесены две гиперболы  $p \cdot v = \text{const}$  и  $p \cdot v^{1,25} = \text{const}$ , между которыми находятся обе адиабаты диссоциирующей смеси.

Для других процессов эта энтропийная ( $TS$ ) диаграмма может быть также применена, как и обычная  $TS$ -диаграмма для продуктов сгорания.

Введенное в диаграмме IV упрощение, согласно которому необходима только одна линия  $p = \text{const}$  и  $v = \text{const}$ , в области диссоциации, конечно, отпадает. Для продуктов сгорания с иным, чем указано выше, содержанием углекислоты или азота необходима и другая энтропийная диаграмма.

## 60. Диссоциация продуктов сгорания углерода при избытке кислорода и окиси углерода (избыток или недостаток воздуха)

Процессы сгорания обычно осуществляются не с теоретическим количеством кислорода или воздуха, а с количеством большим (избыток) или меньшим (недостаток). Сгорание при теоретически необходимом количестве воздуха есть предельный случай, который практически трудно осуществить. Но именно этот предельный случай и является основным в нашем исследовании процессов диссоциации. Для определения влияния диссоциации на процессы сгорания, осуществляемые в технике, и необходимо выяснить, какого рода изменения претерпевает состояние диссоциации при избытке или недостатке воздуха.



Фиг. 119.

В качестве простейшего случая рассмотрим сначала продукты сгорания, состоящие из углекислоты и кислорода, образовавшиеся при сгорании угольной пыли или окиси углерода при избытке кислорода. В состоянии, свободном от диссоциации, продукты сгорания содержали бы на  $1 \text{ м}^3$  углекислоты  $r'_{\text{O}_2}$   $\text{м}^3$  кислорода (фиг. 119, слева). При диссоциации в  $100\%$  ( $\alpha = 1$ ) они состояли бы, следовательно, из  $1 \text{ м}^3$  CO и  $1/2 \text{ м}^3$  кислорода (фиг. 119, середина), при диссоциации  $\alpha$ , когда  $\alpha$  весовых частиц углекислоты диссоциированы в CO и  $\text{O}_2$  из  $(1 - \alpha) \text{ м}^3$   $\text{CO}_2$ , получилось бы  $\alpha \text{ м}^3$  CO и  $1/2 \alpha \text{ м}^3$   $\text{O}_2$  (фиг. 119, справа). В последнем случае парциальные давления, вследствие того что суммарный объем равен

$$r'_{\text{O}_2} + 1 - \alpha + \alpha + \frac{1}{2} \alpha = r'_{\text{O}_2} + 1 + \frac{1}{2} \alpha \text{ м}^3,$$

будут

$$p_{\text{CO}} = p \cdot \frac{\alpha}{r'_{\text{O}_2} + 1 + \frac{1}{2} \alpha}; \quad (1)$$

$$p_{\text{O}_2} = p \cdot \frac{r'_{\text{O}_2} + \frac{1}{2} \alpha}{r'_{\text{O}_2} + 1 + \frac{1}{2} \alpha}; \quad (2)$$

$$p_{\text{CO}_2} = p \cdot \frac{1 - \alpha}{r'_{\text{O}_2} + 1 + \frac{1}{2} \alpha}. \quad (3)$$



Выраженная через эти парциальные давления константа равновесия [уравнение (1) гл. 48]

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}} \quad (4)$$

Так как в этом случае также

$$K_p = p \cdot \frac{a^2 \left( r'_{\text{O}_2} + \frac{1}{2} a \right)}{(1-a)^2 \left( r'_{\text{O}_2} + 1 + \frac{1}{2} a \right)} \quad (5)$$

При  $r'_{\text{O}_2} = 0$  отсюда выводится, при  $a = a_0$  прежнее уравнение

$$K_p = p \frac{a_0^3}{(1-a_0)^2 (2+a_0)} \quad (5a)$$

Из уравнения (5) может быть определена столь же простым способом, как в уравнении (5a), степень диссоциации для данных значений  $p$  и  $T$  (или  $\frac{K_p}{p}$ ).

Если, подобно тому, как в гл. 58, прологарифмировав уравнение (5), отложить значения

$$\lg \frac{a^2 \left( r'_{\text{O}_2} + \frac{1}{2} a \right)}{(1-a)^2 \left( r'_{\text{O}_2} + 1 + \frac{1}{2} a \right)}$$

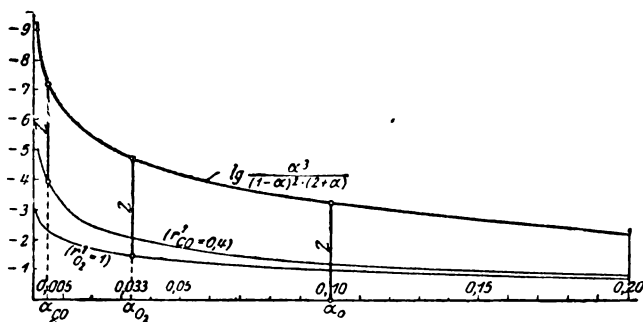
по оси ординат, а  $a$  — по оси абсцисс, то легко можно определить, замерив циркулем отрезок  $\lg \frac{K_p}{p}$ , искомую величину  $a$ . Вместо этого можно поступать и так, как указано ниже, для того чтобы одновременно определить, чем отличается это значение от значения уравнения (5a), (т. е. без избытка  $\text{O}_2$ ). Уравнение (5) пишут в следующем виде:

$$\lg \frac{K_p}{p} = \lg \frac{a^3}{(1-a)^2 (2+a)} + \lg \frac{1 + \frac{2r'_{\text{O}_2}}{a}}{1 + \frac{2r'_{\text{O}_2}}{2+a}} \quad (6)$$

где из дроби в уравнение (5) справа исключают дробь в первом члене уравнения и затем логарифмируют. Далее откладывают сначала значения первого члена уравнения (6) справа, как раньше на фиг. 109, по оси ординат, а  $a$  — по оси абсцисс (фиг. 120). По этой кривой, как и прежде, определяется степень диссоциации  $a_0$ , если отыскать ординату, равную  $\lg \frac{K_p}{p} = Z$ . На этот же график далее наносят значения второго члена уравнения (6) — справа по оси ординат, как показано, например, на фиг. 109 для  $r'_{\text{O}_2} = 1$ , т. е.  $\frac{r}{\text{O}_2} = \frac{r}{\text{CO}_2}$ .

Степень диссоциации  $\alpha$ , относящуюся к тому же  $\lg \frac{K_p}{P}$ , т. е. к той же температуре и тому же давлению, получают, отыскав лежащий между двумя кривыми отрезок ординаты, равный  $Z$ . Так, например, из фиг. 120 следует, что степень диссоциации  $\alpha_0 = 0,10$  углекислоты, диссоциирующей без избытка  $O_2$ , падает вследствие примеси  $O_2$  в количестве  $r_{O_2} = 1 \text{ м}^3$  к  $1 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$  до  $\alpha = 0,033$ , следовательно, с 10 до 3,3%. Из характера обеих кривых на фиг. 120 следует, что вообще избыток кислорода в продукте сгорания понижает степень диссоциации углекислоты.

Подобно этому получают степень диссоциации и в том случае, если вместо избытка кислорода в недиссоциирующем продукте сгорания имеется избыток  $CO$ , например, при сгорании  $CO$  с недоста-



Фиг. 120.

точным количеством кислорода. В этом случае соотношения объемов при степени диссоциации  $\alpha$  расположены, как изображено на фиг. 121.

Для парциальных давлений теперь получают следующие уравнения:

$$p_{CO} = p \cdot \frac{\alpha + r'_{CO}}{r'_{CO} + 1 + \frac{\alpha}{2}}; \quad (8)$$

$$p_{O_2} = p \cdot \frac{\frac{1}{2} \alpha}{r'_{CO} + 1 + \frac{\alpha}{2}}; \quad (9)$$

$$p_{CO_2} = p \cdot \frac{1 - \alpha}{r'_{CO} + 1 + \frac{\alpha}{2}}. \quad (10)$$

С этими значениями уравнение (4) дает

$$K_p = p \cdot \frac{(\alpha + r'_{CO})^2 \cdot \alpha}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha + 2 r'_{CO})} \quad (11)$$

или

$$K_p = p \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)} \cdot \frac{\left(1 + \frac{r_{CO}}{\alpha}\right)^2}{1 + \frac{2r_{CO}}{2+\alpha}} \quad (12)$$

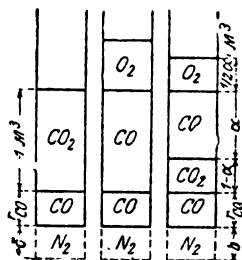
Логарифмируя обе части уравнения (12) и нанося значения

$$\lg \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)} \text{ и } \lg \frac{\left(1 + \frac{r'_{CO}}{\alpha}\right)^2}{1 + \frac{2r'_{CO}}{2+\alpha}}$$

по оси ординат, а  $\alpha$  — по оси абсцисс (фиг. 120), получают в точности так же, как и выше, для избытка  $O_2$  степень диссоциации при избыточном  $CO$ , находя промежуточную ординату обеих кривых, равную  $Z$ . На фиг. 120 нанесена вторая из названных кривых для  $r'_{CO} = 0,4$ . Из фиг. 120 видно, что, благодаря такому избытку  $CO$  степень диссоциации падает с  $\alpha_0 = 0,10$  до  $\alpha = 0,005$ , следовательно, с 10 до  $1/2\%$  при одинаковых  $T$  и  $p$ . Вообще же согласно характеру кривой степень диссоциации при избытке  $CO$  уменьшается.

### Разбавленные продукты сгорания с избытком кислорода или $CO$

Продукты сгорания, когда для сгорания кислород берется из воздуха, разбавлены еще и азотом. Условия диссоциации для разбавленной таким образом углекислоты указаны в гл. 58 для случая сгорания с теоретически необходимым количеством воздуха. Условия диссоциации находятся в одинаковой степени в зависимости от избытка и недостатка воздуха, как это показано выше для чистой углекислоты. Парциальные давления в разбавленной смеси с избытком кислорода легко определяются при помощи фиг. 119, если представить себе суммарный объем увеличенным на объем  $b$  азота, относящегося к  $1 \text{ м}^3$  углекислоты, как изображено на фиг. 119, то парциальные давления определяют из уравнений (1), (2) и (3), прибавив к знаменателю величину  $b$ . Также получают согласно фиг. 121 парциальные давления в углекислоте, разбавленной азотом при избыточном  $CO$ , прибавляя к знаменателям уравнений (8), (9) и (10) количество  $b$ .



Фиг. 121.

Итак, для разбавленных продуктов сгорания при избытке воздуха вместо уравнения (5) получаем следующее уравнение:

$$K_p = p \frac{\alpha^2 \left( r'_{O_2} + \frac{1}{2} \alpha \right)}{(1-\alpha)^2 \left( r'_{O_2} + 1 + b + \frac{1}{2} \alpha \right)} \quad (13)$$

и при недостатке воздуха вместо уравнения (11)

$$K_p = p \frac{(a + r'_{CO})^2 \cdot a}{(1 - a)^2 (2 + a + 2b + 2r'_{CO})}. \quad (14)$$

Если же состав разбавленных недиссоциирующих продуктов сгорания известен, а именно, при избытке воздуха

$$r(CO_2) + r(O_2) + r(N_2) = 1 \quad (15)$$

и при недостатке воздуха

$$r(CO_2) + r(CO) + r(N_2) = 1, \quad (16)$$

то будут известны значения

$$b = \frac{r(N_2)}{r(CO_2)}; \quad (17)$$

$$r'_{O_2} = \frac{r(O_2)}{r(CO_2)}; \quad (18)$$

$$r'_{CO} = \frac{r(CO)}{r(CO_2)}. \quad (19)$$

и можно получить из уравнений (13) или (14) степени диссоциации  $a$  для определенных значений  $T$  и  $p$ . Кроме того, прологарифмировав, можно нанести или значения логарифма множителей, стоящих за  $p$  в правой части уравнений (13) или (14), как функций  $a$  в качестве ординат, нанося значения  $a$  по оси абсцисс, и подобрать при помощи циркуля ординату, равную  $\frac{K_p}{p}$ , абсцисса которой есть искомое значение  $a$ .

Или же можно, как выше, выбрать функцию для разбавленных продуктов сгорания с теоретическим количеством воздуха и на кривую этих значений, построенную на фиг. 117, нанести еще поправочные кривые. Тогда будет найдено, что в разбавленных продуктах сгорания избыток  $O_2$  или  $CO$  также понижает степень диссоциации.

## 61. Температура сгорания с учетом диссоциации продуктов сгорания

Основы расчета температуры сгорания для любого топлива при сгорании без диссоциации изложены в т. I, гл. 19. Находят значение неизвестной наивысшей температуры, причем предполагается, что совершенно сгоревшая смесь (т. е. продукты сгорания) при постоянном давлении или объеме отдала свое теплосодержание путем теплоотдачи и опять достигла температур  $t_0$  несгоревшей смеси. В конце этого охлаждения продукты сгорания находятся тогда в таком же состоянии, как в калориметре к концу процесса определения теплопроизводительности. Пусть  $t_0$  равно температуре калориметра, при которой определялась теплопроизводительность топлива (следовательно,  $15-25^\circ$ ), тогда количество тепла, отнятое от газа при предполагаемом охла-

ждении, равно теплу сгорания, образовавшемуся в калориметре из соответствующего количества топлива. Пусть  $V_g$  — количество продуктов сгорания в  $\text{н.м}^3$  на одну объемную или весовую единицу топлива,  $H$  — теплотворная способность топлива, тогда количество тепла, образовавшееся при сгорании и содержащееся в  $1 \text{ н.м}^3$  продуктов сгорания, равно  $\frac{H}{V_g}$ . Если, однако, начальная температура  $t_0$  значительно отличается от обычной температуры воды в калориметре (между  $15 - 25^\circ \text{C}$ ), например, при смеси газа с воздухом, нагретой до  $1000^\circ$ , то определение температуры должно быть произведено с учетом теплопроизводительности при этой температуре, так как эта теплопроизводительность согласно гл. 23 может отличаться в большей или меньшей степени от теплопроизводительности при  $15^\circ$ . Важнее, чем это обстоятельство, является то положение, что при высокой начальной температуре приходится вводить в расчет высшую теплопроизводительность даже для топлив, содержащих водород, вместо обычной низшей, так как в этом случае водяной пар не теряет при охлаждении до  $t_0$  свою скрытую теплоту ( $600 \text{ кал/кг}$ ).

С другой стороны, тепло, отнятое от продуктов сгорания при предполагаемом охлаждении, может быть выражено посредством уже известной средней удельной теплоемкости и значения  $t - t_0$ ; тогда получаем известную выведенную ранее зависимость

$$\frac{H}{V_g} = (C_{pm})'_{t_0} \cdot (t - t_0), \quad (1)$$

или

$$\frac{H}{V_g} = (C_{pm})'_0 \cdot t - (C_{pm})^t_0 \cdot t_0, \quad (1a)$$

откуда определяется  $t$  либо подсчетом, либо графическим путем.

Эта формула сохраняет свою справедливость относительно значения  $\frac{H}{V_g}$  и тогда, когда вследствие очень высокой конечной температуры сгорания  $t$  углекислота и водяной пар каждый в отдельности или оба вместе диссоциируют, так как для диссоциирующих составных частей следует принять, что они при охлаждении до  $t_0$  практически опять соединяются, так что в конце охлаждения продукты сгорания находятся в таком точно состоянии, как будто бы они не были диссоциированы<sup>1</sup>.

Левая часть уравнения (1) или (1a) сохраняет, следовательно, свое значение. Иначе обстоит дело с правой частью. Если газ при температуре  $t$  частично диссоциирован, а именно, согласно химическому состоянию равновесия, соответствующему этой температуре и давлению  $p$ , то у газа при охлаждении его от  $t$  до  $t_0$ , происходящем при химическом и термическом равновесии, будет отнято не только его

<sup>1</sup> Известное явление, заключающееся в том, что диссоциированные составные части при быстром охлаждении при некоторых обстоятельствах вновь не соединяются, не оказывает влияния на вышеприведенный ход расчета.

физическое тепло, выраженное через теплоемкости, но, кроме того, также и теплота сгорания, возникающая при уменьшении степени диссоциации вследствие воссоединения диссоциировавших частей. В то время как первое количество тепла может быть опять выражено через  $(C_{pm})_{t_0}^t \cdot (t - t_0)$  (причем, конечно,  $C_{pm}$  согласно гл. 54, есть не только функция температуры, но также и степени диссоциации  $\alpha$ ), последнее количество тепла может быть принято равным  $\alpha \cdot G \cdot W$ . Величина  $G$  есть вес способных диссоциировать составных частей ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ), содержащихся в 1 м<sup>3</sup> холодных продуктов сгорания, а  $W$  — теплота диссоциации 1 кг этих составных частей, при этом ради простоты можно не учитывать изменчивость  $W$  в зависимости от температуры. Тогда получается равенство

$$\frac{H}{V_g} = (C_{pm})_{t_0}^t \cdot (t - t_0) + \alpha \cdot G \cdot W. \quad (2)$$

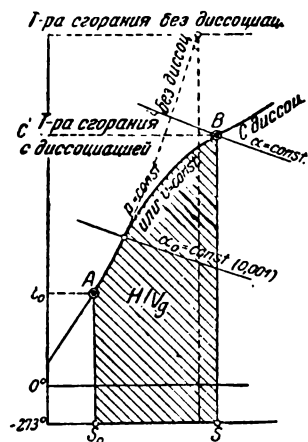
Повышение температуры при сгорании может быть выражено

$$t - t_0 = \frac{\frac{H}{V_g} - \alpha G W}{(C_{pm})_{t_0}^t}, \quad (3)$$

и эта разность температур, во всяком случае, меньше, чем для сгорания без диссоциации, т. е. при  $\alpha = 0$ .

При сгорании в постоянном объеме (газовые двигатели) на место  $C_{pm}$  вступает  $C_{vm}$  и, строго говоря,  $H_p$  при постоянном давлении меняется на  $H_v$  при постоянном объеме.

Определение численной величины  $t$  из уравнений (2) или (3) невозможно, главным образом, потому, что  $\alpha$  есть сложная функция  $t$  и  $p$  и потому, что  $C_{pm}$  также зависит от  $\alpha$ , благодаря изменяющемуся из-за степени диссоциации состоянию продуктов сгорания. Однако, если в пределах диссоциации имеется  $TS'$ -диаграмма для продуктов сгорания, как, например, на фиг. 114 для чистой углекислоты и на диаграмме V для разбавленной углекислоты, то можно согласно фиг. 122 определить  $t$  графически, делая площадь под линией  $AB$  фиг. 122 эквивалентной



Фиг. 122.

теплу  $\frac{H}{V_g}$ . Точка  $B$  дает кроме температуры также степень диссоциации, имеющую место в конце сгорания.

**Пример 1.** Сгорание  $\text{CO}$  с чистым кислородом при постоянном давлении в 1 *атм*. Начальная температура 20°.

Согласно уравнению  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2.68\ 000$ ; в  $2.22,4\ \text{м}^3$  недиссоциирующих продуктов сгорания содержится  $2.68\ 000$  кал тепла, следовательно, на  $1\ \text{м}^3$

$$\frac{H}{V_g} = \frac{2.68\ 000}{2.22,4} = 3\ 035\ \text{кал.}$$

При температуре в  $1\ 300^\circ\text{C}$  и  $1\ \text{атм}$  в углекислоте имеет место диссоциация лишь в  $0,1\%$ . До тех пор диссоциацией можно пренебречь и найти тепло-содержание углекислоты по диаграмме IV в приложении IV (для продуктов сгорания) между  $1\ 300$  и  $20^\circ$ . Оно равно  $675$  кал. Следовательно, при охлаждении газа от неизвестной температуры  $t$  до  $1\ 300^\circ$  должно быть отнято  $3\ 035 - 675 = 2\ 360$  кал. До температуры  $2\ 560$  энтропия соответственно линия  $p = 1\ \text{атм}$  на фиг. 114 возрастает на  $0,984$  единицы. Таким образом прямоугольный участок площади ниже  $1\ 300$  на фиг. 123 соответствует  $(1\ 300 +$



Фиг. 123.

**Пример 2.** Сгорание угольной пыли в кислороде.

По уравнению термохимии  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 97\ 640$  возникает теплота в  $97\ 640$  кал на  $22,4\ \text{м}^3\ \text{CO}_2$ . На  $1\ \text{н.м}^3$  приходится теплота сгорания

$$\frac{H}{V_g} = \frac{97\ 640}{22,4} = 4\ 359\ \text{кал.}$$

Это количество тепла значительно больше, чем в примере 1, и соответственно должна быть более высокой температура сгорания. Из тепловой диаграммы таким же путем, как и в примере 1, получается  $t = 2\ 960^\circ\text{C}$  и степень диссоциации больше чем  $70\%$ .

**Примечание.** Этот случай нельзя смешивать со случаем сгорания кускового угля в кислороде в присутствии раскаленного слоя угля на колосниковой решетке.

При этом углекислота может не диссоциировать, если только имеется достаточный доступ кислорода (гл. 46), и свободный кислород может появиться в заметных количествах лишь при очень высокой температуре. Вследствие этого здесь также будет более высокая температура сгорания, чем при сгорании угольной пыли с теоретическим количеством воздуха.

**Пример 3.** Сгорание угольной пыли с теоретическим количеством воздуха: а) при постоянном давлении в 1 *ата*, б) при постоянном объеме.

При сгорании угля с воздухом вместо чистого кислорода на каждый *н.м.<sup>3</sup>* углекислоты в продуктах сгорания приходится  $\frac{79}{21}$  *н.м.<sup>3</sup>* N<sub>2</sub>, так что тепло сгорания для 1 *н.м.<sup>3</sup>* CO<sub>2</sub> распределяется на  $1 + \frac{79}{21}$  *н.м.<sup>3</sup>* продуктов сгорания.

Имеем, следовательно,  $\frac{H}{V_g} = \frac{4\ 359}{1 + \frac{79}{21}} = 0,21 \cdot 4\ 359 = 915$  *кал.*

а) при начальной температуре 20° по диаграмме IV в 1 *н.м.<sup>3</sup>* продуктов сгорания угольной пыли с воздухом при 1 300° содержится 480 *кал.* Остаются, следовательно, для области диссоциации еще 915 — 480 = 435 *кал.* Теперь должна быть применена TS-диаграмма V для CO<sub>2</sub>, разбавленного 79 объемными частями N<sub>2</sub>. Она дает (тем же путем, как в первом примере, по линии *p* = const) температуру в конце сгорания *t* = 2 120° и при этом степень диссоциации в 15%. Без диссоциации *t* было бы равно 2 255° (т. I, гл. 15а).

б) Начальному давлению *p*<sub>0</sub> = 1,1 *ата* соответствует по уравнению состояния для 1 *н.м.<sup>3</sup>* в недиссоциированном состоянии при температуре *t*<sub>0</sub> = 18°C, *T*<sub>0</sub> = 291 — объем *V* = 1, для которого в диаграмме V имеется кривая постоянного объема. Спрашивается, как повысится давление, температура и степень диссоциации, если в данных условиях при постоянном объеме сгорает смесь из угольного порошка и теоретического количества воздуха?

При 1 300° согласно диаграмме фиг. 114 степень диссоциации равна 0,10%, следовательно, ничтожна. Количество тепла продуктов сгорания по диаграмме IV от 18 до 1 300° может быть принято равным 368 *кал.* На область диссоциации приходится 915 — 368 = 547 *кал.* С 1 300 до 2 480° энтропия возрастает по кривой *V* = 1 на 0,255 единиц, и площадь, эквивалентная теплу, лежащая под этой кривой, содержит 547 *кал.* Температура сгорания, следовательно, равна 2 480° С и степень диссоциации 20%. Повышение давления согласно уравнению (3а) гл. 55:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{2 + 0,2}{2} \cdot \frac{2\ 480 + 273}{291} = 10,4, \text{ следовательно, } p = 11,5 \text{ ат.}$$

**Пример 4.** Сгорание „воздушного генераторного газа“ из углерода с теоретическим количеством воздуха:

а) при постоянном давлении 1 *ата* и при начальной температуре газа и воздуха 20°;

б) при постоянном давлении 1 *ата* и при начальной температуре газа и воздуха 800°;

с) при постоянном объеме (газовой смеси), начальном давлении 5 *ата*, начальной температуре 387°;

д) то же при начальном давлении 1,1 *ат* и при начальной температуре 18°.

Генераторный газ согласно примеру 3 в гл. 21 содержит 34,8 объемных частей CO и 65,2 объемных частей N<sub>2</sub>. При его сгорании с теоретическим количеством воздуха образуются продукты сгорания из 21 объемной части CO<sub>2</sub> и 79 частей N<sub>2</sub> в недиссоциирующем состоянии. К этим продуктам сгорания в области диссоциации может быть применена диаграмма V (в приложении).

Теплота сгорания, развиваемая 1 *н.м.<sup>3</sup>* CO<sub>2</sub>, содержит согласно уравнению



$$\frac{2 \cdot 68\ 000}{2 \cdot 22,4} = 3\ 035 \text{ кал. Так как на } 1 \text{ н.м.}^3 \text{ CO}_2 \text{ приходится количество продуктов}$$

сгорания  $\frac{1}{0,21}$  *м.<sup>3</sup>*, то на 1 *м.<sup>3</sup>* продуктов сгорания приходится 0,21 · 3 035 = 638 *кал* теплоты сгорания.

а) При постоянном давлении согласно диаграмме IV между 20 и 1 300° С от продуктов сгорания отнимается 480 *кал* без диссоциации. Следовательно,



на область диссоциации приходится еще  $638 - 480 = 158$  кал. Определяя в диаграмме V на кривой  $p = 1$  ат дугу, под которой лежит площадь, эквивалентная теплу  $158$  кал, получают конечную температуру  $1620^\circ$  и степень диссоциации  $1,50\%$ . В этом случае диссоциация, следовательно, не имеет большого влияния.

б) При постоянном давлении с подогревом до  $800^\circ$  между  $800$  и  $1300^\circ$  согласно диаграмме IV отнимается без диссоциации только  $156$  кал. На область диссоциации приходится еще  $638 - 156 = 482$  кал. Это соответствует на кривой  $p = 1$  ата в диаграмме V конечной температуре  $2190^\circ$  со степенью диссоциации  $180\%$ .

с) Давлению  $5$  ата и температуре  $387^\circ$  соответствует объем  $1$  л<sup>м</sup>

$$V = \frac{848}{22,4} \cdot \frac{660}{5 \cdot 10\,000} = 0,50.$$

При постоянном объеме продукты сгорания теряют между  $387$  и  $1300^\circ$  (диаграмма IV)  $270$  кал без диссоциации. На область диссоциации приходится еще  $638 - 270 = 368$  кал. Под кривой  $V = 0,5$  диаграммы V между  $1300$  и  $2400^\circ$  лежит площадка, эквивалентная этому теплу. Температура сгорания, следовательно, равна  $2400^\circ$  при степени диссоциации  $17,50\%$ . Давление возрастает в отношении

$$\frac{p}{p_0} = \frac{2400 + 273}{387 + 273} \cdot \frac{2 + 0,175}{2} = 4,4,$$

следовательно, с  $5$  до  $22,0$  ата. (Несгоревшая смесь должна была бы из-за наступившего во время сгорания уменьшения объема уплотниться до  $5 \cdot 1,1 = 5,5$  ата.)

д) Если при начальной температуре  $18^\circ$  и начальном давлении  $p = 1,1$  ата ( $V = 1$ ) достигается температура сгорания  $2000^\circ$ , то степень диссоциации равна  $50\%$  и давление повышается в восемь раз.

Из примеров следует, что при сгорании углерода (угольной пыли), окиси углерода и генераторного газа с теоретическим количеством воздуха или кислорода, конечные состояния продуктов сгорания глубоко заходят в область диссоциации. Следовательно, не может быть и речи о том, что при технических процессах сгорания можно пренебречь влиянием диссоциации углекислоты. В случаях, приведенных выше в примерах 1, 2, 3а и б и 4б и с, если пренебречь диссоциацией (при учете только теплоемкости), получатся значительно более высокие температуры сгорания. С другой стороны, бывают случаи, когда диссоциация может быть не принята во внимание, как в примере 4а.

Вообще степень диссоциации снижается также благодаря избытку воздуха (гл. 60).

Обычно наблюдающаяся потеря части тепла сгорания в окружающую среду может иметь следствием то, что температура и вместе с ней влияние диссоциации снижаются и практически устраниются.

Для определения температур и других параметров при сгорании горючих с содержанием водорода требуется особое исследование с применением уравнения константы химического равновесия диссоциирующих смесей углекислоты и водяного пара.

## V. ПОСТРОЕНИЕ ЭНТРОПИЙНЫХ ДИАГРАММ ДЛЯ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ И ВОДЯНОГО ПАРА

### 62. Энтропийная диаграмма и кривые тепла для воздуха, двухатомных газов, углекислоты, водяного пара ( $H_2O_{газ}$ ) и для продуктов сгорания при температурах между 0 и 3000°

Основными линиями на энтропийных диаграммах являются линии постоянного давления и постоянного объема. В процессе при постоянном давлении для всех видов веществ справедливо равенство

$$TdS_p = c_p dT_p \quad (1)$$

или

$$dS_p = \frac{c_p}{T} dT_p,$$

где  $dS_p$  есть бесконечно малое изменение энтропии в процессе при постоянном давлении ( $p = \text{const}$ ) при бесконечно малом изменении температуры  $dT_p$ .

Интегрируя, получаем

$$S_p - S_{0p} = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT_p,$$

Если принять, что при 0°  $S_{0p} = 0$ , то, опустив индекс  $p$  при  $dT$ , получим

$$S_p = \int_{273}^T \frac{c_p}{T} dT. \quad (2)$$

Если  $c_p$  известно как функция  $T$  (для определенного давления  $p$ ), то  $S_p$  может быть определено аналитически или графически.

Точно таким же образом может быть получено изменение энтропии при постоянном объеме (начиная с 0°):

$$S_v = \int_{273}^T \frac{c_v}{T} dT. \quad (3)$$

В дальнейшем речь идет только о газах, подчиняющихся характеристическому уравнению

$$pv = RT. \quad (4)$$

Исходя из этого, как  $c_p$ , так и  $c_v$  зависят только от температуры и не зависят ни от объема, ни от давления; далее,

$$c_p - c_v = AR$$

и

$$mc_p - m\epsilon_v = mAR = 1,985 \text{ кал}, \quad (5)$$

т. е. разность молекулярных теплоемкостей ( $m$  — молекулярный вес) одинакова для всех газов.

Так как давление и объем не оказывают никакого влияния на  $c_p$  и  $c_v$ , то изменение энтропий между одинаковыми абсолютными температурами будет одинаково. В  $TS$ -диаграмме кривые  $p = \text{const}$  для различных значений  $p$  или  $v = \text{const}$  для различных значений  $v$  будут сдвинуты по отношению друг к другу, так как и при постоянной температуре энтропия изменяется, если изменяется давление или объем.

Из уравнения тепла для идеальных газов

$$dQ = c_v dT + Ap dv$$

при постоянной температуре, т. е.  $dT = 0$  следует, что

$$dQ = Ap dv,$$

т. е. сообщенное тепло равно тепловому эквиваленту произведенной работы расширения, независимо от того, изменяется ли  $c_v$  (или  $c_p$ ) с температурой или нет. Вследствие того, что

$$dQ = TdS, \quad dS = \frac{dQ}{T},$$

изменение энтропии при изотермическом расширении или сжатии

$$dS_T = \frac{Ap dv}{T},$$

или вследствие уравнения (4)

$$dS_T = \frac{AR dv}{v}.$$

Интегрируя, имеем

$$S_T - S_{0T} = AR \ln \frac{v}{v_0} \quad (6)$$

или, принимая во внимание уравнение (4),

$$S_T - S_{0T} = -AR \ln \frac{p}{p_0}. \quad (7)$$

Если, имея кривую  $p_0 = \text{const}$ , которую при  $0^\circ$  проводят через нулевую точку энтропии, требуется провести еще кривую любого давления  $p$ , то надлежит следить за тем, чтобы при какой-либо температуре энтропии обеих кривых отличались друг от друга на величину, даваемую уравнением (7) и не зависящую от величины температуры. Кривая  $p = \text{const}$  оказывается, следовательно, смещенной по отношению к кривой  $p_0 = \text{const}$  в направлении уменьшающейся энтропии на отрезок, определяемый из уравнения (7). Любые кривые  $p = \text{const}$  могут быть начерчены по тому же шаблону, что и  $p_0 = \text{const}$ , так как эти кривые конгруэнтны. То же самое справедливо и в отношении кривых  $v = \text{const}$ , смещенных по отношению друг к другу на отрезок, определяемый уравнением (6).

Таким образом для одного какого-либо газа достаточно нанести только по одной кривой  $p_0 = \text{const}$  и  $v_0 = \text{const}$ , а на оси абсцисс иметь масштаб, дающий смещение кривых, например, для целых значений  $\frac{p_0}{p}$  и  $\frac{v}{v_0}$ .

Этот способ применим в особенности в том случае, когда на одной и той же диаграмме должны быть изображены не только воздух и двухатомные газы, но и  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также и их смеси.

По уравнению (7) для каждого газа необходимо иметь особый масштаб, так как каждый газ имеет свою собственную постоянную  $R$ , но это затруднение преодолевается тем, что диаграмму строят не для 1 кг, а для 1 моля.

В этом случае смещение линий одинакового давления дается уравнением (7) при умножении обеих его частей на  $m$ :

$$m(S_T - S_{0T}) = -mAR \ln \frac{p}{p_0}; \quad (8)$$

смещение же линий одинакового объема — уравнением (6):

$$m(S_T - S_{0T})_v = mAR \ln \frac{v}{v_0}.$$

При помощи уравнения (5), следовательно, для одинаковой температуры при давлении  $p$  имеем

$$m(S_T - S_{0T})_p = 1,985 \ln \frac{p}{p_0}, \quad (9)$$

при объеме  $v$

$$m(S_T - S_{0T})_v = 1,985 \ln \frac{v}{v_0}. \quad (10)$$

Как видим, в этом случае достаточно иметь один общий масштаб для всех газов и их смесей.

Если предположить далее, что  $m$  кг любого газа при одинаковом давлении и температуре принимают одинаковый объем (например, при  $0^\circ$  и 760 мм рт. ст. — объем 22,4 м<sup>3</sup>), то общий масштаб смещения также применим и в том случае, если вообще берутся одинаковые объемы газа, например, 1 м<sup>3</sup> при  $0^\circ$  и 760 мм рт. ст. Вес этого количества газа равен  $\frac{m}{22,4}$  кг или  $\gamma_0$  кг/м<sup>3</sup> (удельный вес).

Изменение энтропии для этого количества газа согласно уравнению (2) при постоянном давлении

$$\frac{m}{22,4} S_p = \frac{1}{22,4} \int_{273}^T \frac{mc_p}{T} dT = S'_p \quad (11)$$

и при постоянном объеме

$$\frac{m}{22,4} S_v = \frac{1}{22,4} \int_{273}^T \frac{mc_v}{T} dT = S'_v. \quad (12)$$

Смещение получим при делении уравнения (9) и (10) на 22,4

$$\frac{m(S_T - S_{0T})_p}{22,4} = -\frac{1,985}{22,4} \cdot 2,3026 \lg \frac{p}{p_0} = -0,20405 \lg \frac{p}{p_0} \quad (13)$$

или

$$\frac{m(S_T - S_{0T})_v}{22,4} = 0,20405 \lg \frac{v}{v_0}. \quad (14)$$

На этих основах построена энтропийная диаграмма IV. Она действительна, следовательно, для такого весового количества отдельного газа, которое при  $0^\circ$  и 760 мм рт. ст. давления имеет объем 1 м<sup>3</sup>.

Числовые значения теплоемкостей для отдельных газов следующие:

1. Воздух и двухатомные газы (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO) (согласно т. I)

$$mc_p = 6,86 + 0,00106 t$$

или

$$mc_p = 6,57 + 0,00106 T. \quad (15)$$

Поэтому для 1 м<sup>3</sup>

$$\frac{mc_p}{22,4} = C_p = 0,2933 + \frac{0,4732}{10\,000} T, \quad (16)$$

и вследствие того, что

$$C_p - C_v = \frac{1,985}{22,4} = 0,0886,$$

$$C_v = 0,2047 + \frac{0,4732}{10\,000} T. \quad (17)$$

Поэтому

$$S'_p = \int_{273}^T \frac{C_p}{T} dT = \int_{273}^T \frac{0,2933}{T} dT + \frac{0,4732}{10\,000} \int_{273}^T dT$$

или

$$S'_p = 0,6754 \lg \frac{T}{273} + \frac{0,4732}{10\,000} t. \quad (18)$$

Таким же образом

$$S'_v = 0,4713 \lg \frac{T}{273} + \frac{0,4732}{10\,000} t. \quad (19)$$

Следовательно, для этих газов может быть получена одна кривая для  $p = \text{const}$  и одна для  $v = \text{const}$ .

2. Технические продукты сгорания без избытка и с избытком воздуха („чистый“ и „разбавленный“ продукты сгорания).

Под „чистым“ продуктом сгорания понимается такой, который образуется при сгорании горючего с теоретическим количеством воздуха, следовательно, смесь, содержащая  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2$ , а при неполном сгорании также и  $\text{CO}$ .

„Разбавленный“ продукт сгорания — это смесь „чистого“ продукта сгорания с избыточным количеством воздуха  $(\alpha - 1)L_{\min}$ . Между объемной частью  $r_e$  избытка воздуха в разбавленном продукте сгорания и коэффициентом избытка воздуха  $\alpha$  существует определенное соотношение, зависящее от свойств горючего. Эти значения для наиболее важных технических групп горючего приведены в табл. IV (т. I, 14а).

Согласно т. I для всех чистых технических продуктов сгорания применимы с достаточной точностью следующие уравнения:

$$C_p = 0,3259 + \frac{0,7143}{10\,000} t \quad (20)$$

или

$$C_p = 0,3064 + \frac{0,7143}{10\,000} T,$$

а также

$$C_v = 0,2178 + \frac{0,7143}{10\,000} T. \quad (21)$$

Поэтому будет

$$S'_p = 0,3064 \ln \frac{T}{273} + \frac{0,7143}{10\,000} t$$

или

$$S'_p = 0,7055 \lg \frac{T}{273} + \frac{0,7143}{10\,000} t \quad (22)$$

и соответственно

$$S'_v = 0,5015 \lg \frac{T}{273} + \frac{0,7143}{10\,000} t. \quad (23)$$

Если нанесены кривые  $S'_p$  для воздуха и чистого продукта сгорания, то из них могут быть получены кривые разбавленного продукта сгорания с любым содержанием воздуха  $r_e$ , беря пропорциональные части абсцисс  $r_e$ , лежащие между двумя точками. Ряд кривых продуктов сгорания с круглыми значениями  $r_e$  образуется делением промежуточных отрезков приблизительно на десять равных частей, как на диаграмме, следовательно,  $r_e = 0,1, 0,2, 0,3, \dots, 0,9, 1,0$ . Обосновывается это следующим образом: обозначим молекулярные теплоемкости для чистого продукта сгорания  $m_g c_g$ , для избыточного воздуха в разбавленном продукте сгорания —  $m_e c_e$ . Тогда молекулярная теплоемкость смеси

$$mc = r_g m_g c_g + r_e m_e c_e.$$

Поэтому изменение энтропии смеси

$$dS' = \frac{mcdT}{22,4 T} = r_g \frac{m_g c_g}{22,4 T} dT + r_e \frac{m_e c_e}{22,4 T} dT.$$

Интегрируя, получим

$$S' = r_g S'_g + r_e S'_e$$

и при

$$r_g = 1 - r_e$$

$$S' = S'_g - r_e (S'_g - S'_e)$$

имеем уравнение, справедливое как для  $p = \text{const}$ , так и для  $v = \text{const}$ .

Пусть  $S'_g - S'_e$  есть горизонтальный отрезок между кривыми для чистого продукта сгорания и воздуха. Для того чтобы получить разбавленный продукт сгорания с содержанием воздуха  $r_e$ , надо отнять от этого отрезка части  $r_e$ , начиная от кривой чистого продукта сгорания. Это справедливо и в том случае, если теплоемкости не имеют линейной зависимости от температуры.

### Энтропия углекислоты и водяного пара

Для газообразной углекислоты и водяного пара действительны также уравнения (11) и (12) вида

$$S'_p = \frac{1}{22,4} \int_{273}^T \frac{mc_p}{T} dT. \quad (11a)$$

Однако  $mc_p$  ни для  $\text{CO}_2$ , ни для  $\text{H}_2\text{O}$  не следует простому аналитически выводимому закону, и менее всего линейному, как для двухатомных газов. Вместо применения сложных формул для построения кривых и для подсчета значений энтропий проще в этом случае применить графический метод, при помощи которого можно весьма точно учесть любой характер изменения теплоемкости. Наиболее целесообразен следующий способ. В уравнении (11a) можно принять, что

$$\frac{dT}{T} = d(\ln T)$$

и отсюда получить

$$S'_p = \frac{1}{22,4} \int_{273}^T mc_p d(\ln T)$$

или

$$S'_p = \frac{2,3026}{22,4} \int_{273}^T mc_p d(\lg T). \quad (24)$$

Если отложить по оси абсцисс (фиг. 124) логарифмы температур  $T$ , а по оси ординат — молекулярные теплоемкости  $mc_p$ , то изменение энтропии между температурами  $T$  и  $T + dT$  равно элементарной полоске шириной  $d(\lg T)$  и длиной, равной длине ординаты  $mc_p$  в соот-

ветствующем месте; тогда изменение энтропии между  $0^\circ$  и  $T$  равно всей площади под кривой между ординатами при  $0^\circ\text{C}$  (273 абс.) и  $T$ , умноженной на  $\frac{2,3026}{22,4}$ . Величину  $S'_v$  определяем по  $S'_p$ .

А именно, так как

$$S'_p - S'_v = \frac{1}{22,4} \int_{273}^T \left( \frac{mc_p}{T} - \frac{mc_v}{T} \right) dT$$

и вследствие

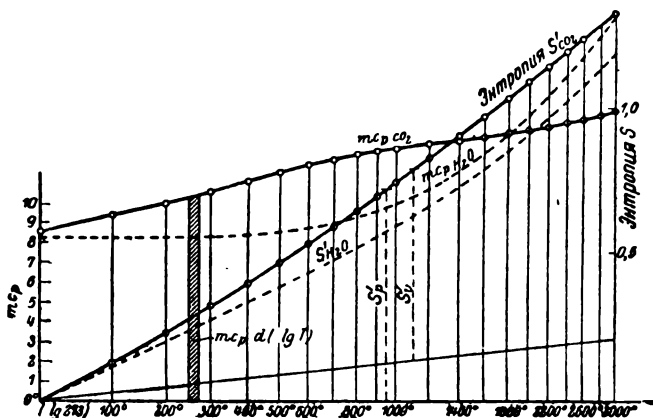
$$mc_p - mc_v = 1,985,$$

имеем

$$S'_p - S'_v = \frac{1,985}{22,4} \int_{273}^T \frac{dT}{T} = \frac{1,985 \cdot 2,3026}{22,4} \lg \frac{T}{273},$$

откуда

$$S'_v = S'_p - 0,20405 \lg \frac{T}{273}. \quad (25)$$



Фиг. 124.

Если теперь  $\lg \frac{T}{273}$  отложить по оси абсцисс, а значения  $0,20405 \lg \frac{T}{273}$  по оси ординат, то получится прямая, проходящая через точку  $\lg 1 = 0$  (т. е.  $T = 273$ ,  $t = 0^\circ$ ). Вычитая ординаты этой прямой из ординат до кривых  $S'_p \text{ CO}_2$  и  $S'_p \text{ H}_2\text{O}$ , получим значения  $S'_v \text{ CO}_2$  и  $S'_v \text{ H}_2\text{O}$ .

На основании этих цифр, а также соответствующих значений теплоемкостей воздуха и чистого продукта сгорания построена диаграмма IV. По этим данным могут быть начерчены не только кривые энтропий каждого отдельного газа (для  $p = \text{const}$  и  $v = \text{const}$ ), но также и кривые энтропий смеси любого объемного состава, причем для каждой составной части смеси берется доля табличного значения, равная объемной доле данного газа в смеси.



## Описание диаграммы IV

(приложена в конце книги)

По оси ординат<sup>1</sup> отложены температуры от 0 до 2 300° для всех кривых, начинающихся на оси абсцисс. Для продолжения этих кривых выше 2 300°, например, до 3 000°, нужно представить себе верхнюю точку при 2 300° смещенной по вертикальной линии на 700° вниз и от этой точки строить обычным порядком продолжение линий, благодаря чему участки кривых выше 2 300° еще попадают на лист. Общие участки кривых выше и ниже 2 300 обозначены вертикальными пунктирными линиями с кружками в конечных точках.

В левом нижнем углу начинаются кривые постоянного давления для воздуха, чистых и разбавленных продуктов сгорания (последние начерчены пунктиром) для H<sub>2</sub>O и для CO<sub>2</sub>. Наименьшим наклоном обладают, следовательно, линии для воздуха, несколько большим — разбавленные и чистые продукты сгорания, еще больше наклон у линий для H<sub>2</sub>O и самый большой наклон — для CO<sub>2</sub>.

Энтропия 1 м<sup>3</sup> при постоянном давлении ( $S'_p$ ) и постоянном объеме ( $S'_v$ ) приведена в таблице на стр. 330.

Для кривых изменения энтропии при  $v = \text{const}$  ось ординат смещена и начало координат находится правее. Последовательность кривых и их вид между 2 300 и 3 000° одинаковы, как и для  $p = \text{const}$ . Только у кривой  $S'_{v, \text{CO}_2}$  для температур от 2 300 до 3 000°, в большинстве случаев выходящей справа за пределы листа, абсциссы уменьшены до 0,4 их действительной величины.

Масштаб давления и объема согласно уравнениям (13) и (14) изображен вправо от начала кривых  $p = \text{const}$  внизу. Так как он опре-

деляется значениями отношений  $\lg \frac{p}{p_0}$  и  $\lg \frac{v}{v_0}$ , то для одинаковых

$\frac{p}{p_0}$  и  $\frac{v}{v_0}$  он идентичен, т. е. написанная цифра, например, 20, может

обозначать как сжатие (на 20-кратное давление), так и расширение (на 20-кратный объем). Так как далее  $\lg \frac{p}{p_0} = - \lg \frac{p_0}{p}$  и абсолютные

значения для  $\frac{p}{p_0} = 20$  и  $\frac{1}{20}$ , следовательно, равны, то цифра 20 может

также обозначать  $\frac{1}{20}$  давления или объема. Для того чтобы простые

дроби  $\frac{1}{20}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{7}$  переводить в десятичные, нижняя сторона масштаба,

равнозначая с верхней, снабжена особыми десятичными делениями.

Эти масштабы действительны для энтропийных кривых постоянного давления и постоянного объема. О практическом применении будет сказано ниже.

<sup>1</sup> VDI, 1916, стр. 630. Schüle, Die thermische Eigenschaften der einfachen Gase und der technischen Feurgase zwischen 0 und 3 000° C. Диаграмма IV построена в значительно большем масштабе, чем в вышеуказанной статье.

Температура $t$ °C	Воздух и двух- атомные газы		Чистый продукт сгорания		Водяной пар		Углекислота	
	$S'_p$	$S'_v$	$S'_p$	$S'_v$	$S'_p$	$S'_v$	$S'_p$	$S'_v$
- 100	0,1291	0,0885	0,1326	0,0922				
- 50	0,0570	0,0394	0,0584	0,0405				
0	0	0	0	0	0	0	0	0
100	0,0963	0,0685	0,1025	0,0751	0,117	0,089	0,127	0,099
200	0,1707	0,1220	0,1827	0,1340	0,206	0,157	0,232	0,183
300	0,2317	0,1660	0,2486	0,1829	0,277	0,211	0,322	0,256
400	0,2836	0,2036	0,3050	0,2251	0,338	0,258	0,398	0,318
500	0,3290	0,2367	0,3546	0,2624	0,319	0,299	0,468	0,376
600	0,3694	0,2663	0,3990	0,2960	0,438	0,335	0,533	0,430
700	0,4059	0,2933	0,4394	0,3268	0,482	0,369	0,590	0,479
800	0,4393	0,3180	0,4765	0,3552	0,522	0,401	0,645	0,524
900	0,4702	0,3410	0,5110	0,3818	0,559	0,430	0,696	0,567
1 000	0,4989	0,3625	0,5432	0,4068	0,595	0,458	0,742	0,605
1 100	0,5258	0,3827	0,5735	0,4304	0,628	0,485	0,785	0,642
1 200	0,5512	0,4018	0,6022	0,4528	0,662	0,513	0,826	0,677
1 300	0,5746	0,4196	0,6289	0,4739	0,695	0,540	0,866	0,711
1 400	0,5980	0,4373	0,6555	0,4948	0,726	0,565	0,903	0,742
1 500	0,6198	0,4539	0,6804	0,5146	0,757	0,591	0,937	0,771
1 600	0,6420	0,4700	0,7040	0,5330	0,788	0,617	0,970	0,799
1 700	0,6606	0,4853	0,7274	0,5522	0,818	0,643	1,003	0,828
1 800	0,6798	0,5001	0,7497	0,5701	0,847	0,667	1,031	0,854
1 900	0,6984	0,5145	0,7713	0,5875	0,876	0,692	1,063	0,879
2 000	0,7163	0,5284	0,7922	0,6045	0,906	0,718	1,091	0,903
2 100	0,7337	0,5420	0,8126	0,6210	0,935	0,743	1,118	0,926
2 200	0,7505	0,5552	0,8324	0,6371	0,964	0,769	1,143	0,948
2 400	0,7828	0,5806	0,8705	0,6683	1,021	0,819	1,194	0,992
2 600	0,8134	0,6048	0,9069	0,6983	1,076	0,867	1,240	1,031
2 800	0,8424	0,6279	0,9413	0,7271	1,132	0,917	1,285	1,070
3 000	0,8706	0,6504	0,9756	0,7555	1,187	0,967	1,327	1,107

**Теплосодержание.** Кроме того, слева на диаграмме имеются более крутые кривые, выражающие зависимость между температурой  $t_0$  (ось ординат) и количеством тепла  $Q_p$ , необходимым для нагревания при постоянном давлении от  $0^\circ$  до  $t_0$ . Эти количества тепла идентичны с теплосодержаниями  $I$  для постоянного давления, подсчитанными от  $0^\circ$ . Изменение теплосодержания дает также работу при адиабатическом сжатии или расширении. Пользуясь этими же кривыми, если вести по ним отсчет не до оси ординат, а до наклонных прямых, можно получить и количество тепла  $Q_v$ , сообщенное при постоянном объеме. Эти количества тепла идентичны изменению внутренней энергии  $U$ , подсчитанному от  $0^\circ$ . Изменения  $U$  также изображают абсолютную работу расширения или сжатия при адиабатическом изменении состояния. Масштаб для количества тепла нанесен в калориях для  $1 \text{ м}^3$  и находится на верхнем краю листа. На диаграмму нанесены полностью значения количеств тепла для воздуха, а также для чистых и разбавленных продуктов сгорания. Для лучшей обзорности диаграммы для  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  нанесены 0,4 значений количеств тепла, т. е., например,  $0,4 Q_p \text{ со}$ .

Для последних кривых поэтому должна быть нанесена особая наклонная прямая с 0,4 длины абсцисс, для того чтобы также иметь возможность непосредственно получить 0,4  $Q_{\sigma} \text{CO}_2$  и 0,4  $Q_{\sigma} \text{H}_2\text{O}$ .

Кривые изменения энтропии для  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в связи с кривыми для двухатомных газов позволяют легко изобразить кривые энтропий для совершенно произвольных смесей этих газов на основании значений истинных теплоемкостей до  $3000^\circ$ . Поэтому достаточно только, если дан состав смеси в объемных частях, следовательно,

$$r(\text{CO}_2) + r(\text{H}_2\text{O}) + r(\text{двухатомных газов}) = 1,$$

определить

$$r(\text{CO}_2) S'_{p \text{ CO}_2}, \quad r(\text{H}_2\text{O}) S'_{p \text{ H}_2\text{O}}, \quad r(2 \text{ атом}) S'_{p \text{ 2 атом}}$$

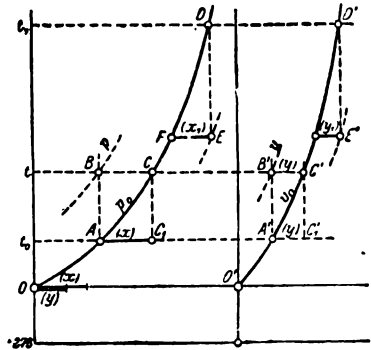
и сложить эти значения.

Для технических продуктов сгорания можно воспользоваться также этим приемом, но проще воспользоваться кривыми разбавленных продуктов сгорания, выбирая их соответственно топливу и условиям горения. Этот способ дает возможность легко контролировать это ценное упрощение и получить точное решение и для таких смесей, которые отличаются от обычных.

#### ПРИМЕНЕНИЕ ДИАГРАММЫ IV

##### 1. Определить изменение температуры и объема при адиабатическом сжатии до давления $x$

Пусть  $A$  — точка, соответствующая начальной температуре на кривой постоянного давления (фиг. 125). Конечная точка  $B$  сжатия лежит на перпендикуляре, проходящем через  $A$  и на кривой (на диаграмме не изображенной) давления  $p = xp_0 = \text{const}$ . Горизонтальное смещение  $x$  этой кривой может быть получено при помощи масштаба сжатия и расширения. Тогда точка  $C$  лежит на кривой  $p_0 = \text{const}$  на расстоянии  $x$  от отвесной линии, проходящей через  $A$ . Точка  $C$  может быть найдена или при помощи циркуля или отложив  $AC_1 = x$  и проводя через  $C_1$  отвесную линию до точки  $C$  кривой диаграммы. Таким образом найдем и конечную температуру  $t$ . Изменение объема может быть найдено, если на кривой постоянного объема отметить точку  $A'$  на высоте  $t_0$  и провести через  $A'$  отвесную линию до ее пересечения с горизонтальной линией, проходящей через  $C$ ; точку пересечения обозначим  $B'$ . Отрезок  $B'C' = y$



Фиг. 125.

и будет изменение объема  $\frac{v}{v_0}$ ; его

можно измерить циркулем и определить масштаб расширения и сжатия.

**Пример 1.** Как высока будет температура при адиабатическом сжатии в 40 раз для воздуха, чистого технического продукта сгорания, водяного пара и углекислоты

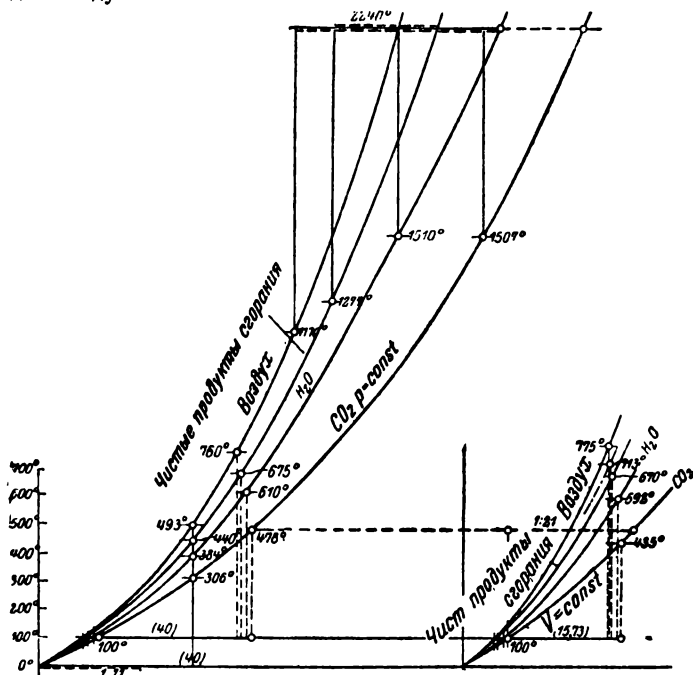
- при начальной температуре  $0^\circ$
- ..... .. .. .. ..  $100^\circ$

Диаграмма дает (фиг. 126) температуру

- a) 493°, 440°, 384°, 306°
- b) 760°, 675°, 610°, 478°

Таким образом между воздухом (двухатомными газами) и продуктами сгорания  $H_2O$  и  $CO_2$  существует значительная разница. Продукты сгорания дают по существу меньшие изменения температур; наименьшее изменение дает  $CO_2$ .

Для изменения объема диаграмма дает (см. фиг. 126, справа) 1:21 для  $CO_2$ , и 1:15 для воздуха.



Фиг. 126.

**Пример 2.** Каково повышение температуры и давления при адиабатическом сжатии, если степень сжатия 15,73 для тех же четырех газов при начальной температуре 100°.

Из кривых постоянного объема следует (фиг. 126 справа)

- 775° — для воздуха;
- 713° — для разбавленного 50 объемными частями продукта сгорания;
- 670° — для чистого продукта сгорания;
- 592° — для  $H_2O$ ;
- 435° — для  $CO_2$ .

Для воздуха давление возрастает примерно в 44 раза, для  $CO_2$  в 30 раз.

## 2. Адиабатическое расширение

На кривых постоянного давления и постоянного объема отмечают точки  $D$  и  $D'$  с начальной температурой  $t_1$  (фиг. 125). Далее, если дано отношение давлений при расширении  $x_1$ , так что конечное давление  $p = \frac{1}{x_1} p_0$ , то по

масштабу для расширения находят соответствующий отрезок  $x_1$  или  $\frac{1}{x_1}$ , ищут на кривой постоянного давления точку  $F$  с расстоянием  $x_1$  от отвесной линии, проходящей через  $D$ . Таким образом температура  $t_2$  будет известна. Соотношение объемов  $u_1$  определяется величиной отрезка  $u_1$  на кривой постоянного объема, пользуясь масштабом расширения.

Если, наоборот, дано  $u_1$ , то соотношение объемов определяется по тому же способу, по кривой постоянного объема.

**Пример 3.** Какова температура в конце расширения, если начальное давление уменьшается в 11 раз и начальная температура была  $2240^\circ$ .

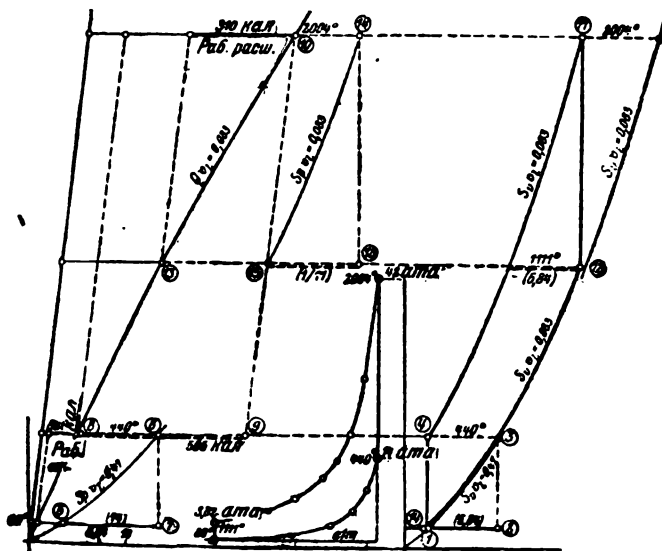
По фиг. 126 находим:

- 1170° — для воздуха;
- 1277° — для чистого продукта сгорания;
- 1510° — для водяного пара;
- 1507° — для углекислоты.

При более низких температурах нет большой разницы между  $H_2O$  и  $CO_2$ , так как кривые  $p = \text{const}$  на  $TS$ -диаграмме в этой области проходят почти эквидистантно.

### 3. Исследование цикла Отто в энтропийной диаграмме (фиг. 127)

Двигатель работает на силовом газе по циклу Отто при степени сжатия 6,84. Пусть теплотворная способность газа равна 1300 кал на 1 м<sup>3</sup>. Коэффициент избытка воздуха 1,2.



Фиг. 127.

Теоретически необходимое количество воздуха пусть будет  $L_{\min} = 1,0 \text{ м}^3/\text{м}^3$ . Объем 1 м<sup>3</sup> продуктов сгорания при  $0^\circ$  и 760 мм рт. ст., образовавшихся при сгорании с теоретическим количеством воздуха, пусть будет 1,83 м<sup>3</sup>.

Так как объем камеры сгорания в 6,84 — 1 = 5,84 раз меньше рабочего объема, то к объему свежего газа, полученного при ходе всасывания, при-

соединяется еще остаток отработавшего газа, равный  $\frac{1}{5,84}$  этого количества. Таким образом на 1 м<sup>3</sup> горючего газа приходится общий объем в

$$1 + 1,2L_{\min} + \frac{1}{5,84} (1 + 1,2L_{\min}) = 1,17 \cdot (1 + 1,2L_{\min}) = 2,57 \text{ м}^3.$$

Теплотворная способность, этого количества горючей смеси, равна 1300 кал, следовательно, теплотворная способность 1 м<sup>3</sup> смеси, содержащейся в цилиндре, в конце хода всасывания будет

$$H_g = \frac{1300}{2,57} = 506 \text{ кал/м}^3.$$

Объемная часть воздуха в этой смеси

$$r_b = \frac{1,2L_{\min}}{2,57} = 0,47.$$

После сгорания содержимое цилиндра состоит из 1,83 м<sup>3</sup> чистого продукта сгорания, 0,2 · 1 = 0,2 м<sup>3</sup> избыточного воздуха и  $\frac{(1 + 1,2L_{\min})}{5,84} = 0,38$  м<sup>3</sup> отработавшего газа, следовательно, всего из 1,83 + 0,20 + 0,38 = 2,41 м<sup>3</sup> (на 1 м<sup>3</sup> горючего газа). Следовательно, уменьшение объема после сгорания

$$\frac{2,41}{2,57} = 0,938.$$

Объемная часть избыточного воздуха после сгорания

$$r_b = \frac{0,2}{2,41} = 0,083.$$

**Сжатие.** Содержимое цилиндра в конце хода всасывания благодаря смешиванию с остаточными газами и нагреванию от стенок цилиндра имеет температуру около 80°. Тогда по энтропийной диаграмме (кривая  $v = \text{const}$  для  $r_e = 0,47$ ) конечная температура сжатия будет равна 440° (точки в кружках — 1, 2, 3, 4), конечное давление увеличилось в 14 раз против начального (точки 5, 6 и 7 фиг. 127), следовательно, при начальном давлении в 1 ата конечное давление сжатия

$$p_c = 14 \text{ ата}.$$

**Сгорание.** Начальная температура сгорания равна 440°. Конечная температура может быть определена (отрезок 8-9-10) на кривой тепла при содержании воздуха в продукте сгорания  $r_e = 0,083$ , на той абсциссе, которая на 506 кал длиннее, чем абсцисса при 444°. В качестве оси ординат надлежит взять наклонную ось, так как дело идет о подводе тепла при постоянном объеме. Наивысшая температура сгорания выражается цифрой 2004°. Наивысшее давление  $p_s$  сгорания следует из соотношения

$$\frac{p_s}{p_c} = 0,938 \frac{T_s}{T_c},$$

$$p_s = 0,938 \cdot \frac{273 + 2004}{273 + 440} p_c = 3,0 p_c$$

И при  $p_c = 14 \text{ ата}$   $p_s = 42 \text{ ата}$ .

**Расширение.** Начальное состояние изображается точкой II, лежащей на высоте 2004° абс. на линии постоянного объема при  $r_e = 0,083$  (линия сгорания). Эта линия образуется благодаря горизонтальному смещению кривой на  $r_e = 0,083$  (нужно сместить кальку в горизонтальном направлении до тех пор, пока кривая не пройдет через точку 4, или отложить горизонтальные отрезки, равные расстоянию между кривой и точкой 4, в нескольких местах, в особенности в наивысшей точке II).

Конечный объем при расширении в 6,84 раза больше начального объема. Поэтому, чтобы найти конечную точку 12 адиабатического расширения, нужно провести к вертикальной линии, проходящей через точку 11 (адиабата), по масштабу горизонтальную линию на расстоянии (6,84), которая пересечет кривую сгорания в точке, соответствующей температуре конца расширения 1111°. Отношение давлений определяется из кривой  $S'_p$  при  $r_e = 0,083$  (точки 14, 15 и 16), измеряя отрезок 15-16 по масштабу расширения. Это отношение равно  $\frac{1}{11}$ , так что конечное давление расширения равно  $\frac{42}{11} = 3,82 \text{ ага}$ .

Диаграмму в координатах  $p\nu$  дает чертеж в середине на фиг. 127. Линии расширения и сжатия определяются по точкам. Например, исходя из округленных значений степени расширения и сжатия, определяют при помощи масштаба расширения и кривой  $S'_\sigma$  соответствующие температуры и из  $S'_p$  соответствующие отношения давлений (пользуясь циркулем).

Работа цикла и термический к. п. д. Абсолютная работа сжатия для 1 м<sup>3</sup> равна разности теплотосодержаний  $Q_c$  в конце и начале сжатия. Согласно фиг. 127 она равна 88 кал.

Абсолютная работа расширения равна разности значений  $Q_\sigma$  в начале и конце расширения; согласно фиг. 127 она равна 310 кал.

Полезная работа в кдж равна площади цикла  $p\nu$ -диаграммы или равна разности теплот по энтропийной диаграмме, следовательно, в тепловых единицах

$$310 - 88 = 222 \text{ кал.}$$

Расход тепла при сгорании равен 506 кал. Термический к. п. д. процесса.

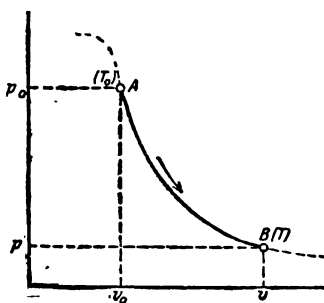
$$\eta_t = \frac{222}{506} = 0,438.$$

#### 4. Перенос цикла из диаграммы $p\nu$ в диаграмму $TS$

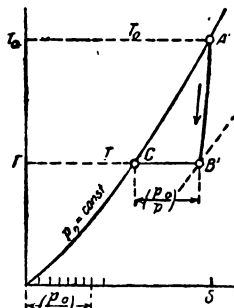
Пусть в диаграмме  $p\nu$  (фиг. 128) дана кривая  $AB$ , например, кривая расширения или сжатия для газового двигателя или двигателя Дизеля. Для переноса на энтропийную диаграмму у кривой должна быть известна температура для какой-либо точки, например, для точки  $A$ . Если она равна  $T_0$ , то для любой другой точки, например, для  $B$ ,

$$T = T_0 \frac{p\nu}{p_0\nu_0}.$$

Пусть давление в  $A$  будет  $p_0$ , в  $B$  —  $p$ . Теперь находим точку  $A'$  на энтропийной диаграмме на высоте  $T_0$  (фиг. 129). Далее отрезок  $\frac{p_0}{p}$ , соответствующий известному соотношению объемов  $\frac{p_0}{p}$ , берется по масштабу расширения, а  $B'$  определяется через  $T$  так, что  $CB' = \frac{p_0}{p}$ . Тем самым точка  $B$



Фиг. 128.



Фиг. 129.

оказывается перенесенной. Таким же образом могут быть перенесены и промежуточные точки между *A* и *B*.

О применении энтропийной диаграммы к рабочему процессу газовой турбины см. гл. 82.

### 63. Построение энтропийных диаграмм для водяного пара до критического состояния

Желание исследовать поведение пара в паровых машинах и турбинах при значительно более высоких давлениях, чем это было сделано до сих пор, послужило поводом автору к новой основательной проработке таблиц для пара<sup>1</sup>. Нужно сказать, что, начиная с 1905 г., был уже проведен ряд плодотворных опытов с насыщенным и перегретым водяным паром, в особенности в Мюнхенской лаборатории технической физики и в Государственной физико-технической лаборатории. Для практических целей едва ли было необходимо вновь пересматривать область давлений пара ниже 20 *ama*, так как в 1906 г. последняя была всесторонне рассмотрена и проработана Молье (Mollier).

Однако, учитывая затрату большой научно-исследовательской работы, было бы вполне желательно на основании одних только опытов построить вновь картину поведения водяного пара в исследованных областях даже в тех случаях, когда заранее ясно, что для обычных применяемых в технике давлений не получится бы существенной разницы с данными Цейнера (Zeuner) и Молье. Новое исследование области до 20 *ama* послужило большой помощью опытам для высоких давлений, где опытный материал не настолько полон и в большинстве случаев ненадежен, в отличие от области обычных давлений.

Для области до 25 *ama* и 220° в т. I имеются новые таблицы; к нему также приложена диаграмма энтропий, температур и объемов, выполненная в большом масштабе и охватывающая всю область насыщенного пара до критической точки, а также диаграмма *IS* до 20 *ama* и температуры перегрева 450°. К т. II также приложена еще одна диаграмма *IS*, охватывающая критическую область (приложение, табл. III), и две таблицы для пара от 20 до 224 *ama* и температуры насыщения от 0 до 374°.

Составление таблицы и построение энтропийной диаграммы даже при большом количестве опытов требуют интерполирования соответствующих табличных величин для круглых значений давления и температуры. Там, где имелась формула, которая внутри области опыта удовлетворяется цифрами, взятыми в пределах точности данного опыта, интерполяция не представляет трудности. Однако этот удобный способ для большинства опытов является неподходящим. На этом основании, чтобы избежать введения в результаты опытов произвола, было отдано предпочтение графической интерполяции. Кроме того, было применено уравнение Клапейрон-Клаузиуса, для которого хорошо известны опытные точки — абсолютный нуль температуры и механи-

<sup>1</sup> VDI, 1911, стр. 1506, Schüle W., Die Eigenschaften des Wasserdampfes nach den neusten Versuchen.



ческий эквивалент тепла. Объемы перегретого пара подсчитаны по формуле Р. Линде, которая вполне сходится с данными мюнхенских опытов.

Эта формула не применялась у предела насыщения и при наивысших температурах за пределом насыщения.

В дальнейшем приведен ряд использованных опытов с объяснениями, необходимыми для оценки табличных данных. Также приведены некоторые пояснения, относящиеся к водяному пару и другим парам и имеющие важное термодинамическое значение.

### 1. Соотношение между давлением $p$ и температурой $t$ насыщенного пара („кривая упругости пара“)

а) в области от 0 до 50° С в основу положены опыты Шеля и Хаузе, произведенные в Государственной физико-технической лаборатории 1;

б) в области от 50 до 200° С — опыты Гольборна и Хеннинга в той же лаборатории 2.

Давления, обозначенные пп. „а“ и „б“, даны в мм рт. ст. и должны были быть пересчитаны в  $кг/см^2$ .

Интерполяция температур для одинаковых интервалов давления (табл. I) осуществлялась аналитически, так как интервалы, данные в цифровых таблицах, расположенных по температурам, были достаточно малы, чтобы произвести подсчет с ошибкой, меньшей чем 0,1° С.

с) В области от 200 до 374° (критическая температура) использованы опыты Хольборна и Баумана (Baumann) в Физико-технической государственной лаборатории 3.

Из таблиц, расположенных по температурам, можно было непосредственно получить давления, выраженные в  $кг/см^2$ . Интерполяция температур для круглых значений давлений (табл. I) осуществлялась аналитически, как и в пп. „а“ и „б“.

Были сравнены с новыми опытами прежние опыты Рамзая и Юнга (до 270°), а также Кайльгета, Баттели и де-Лавала (Cailletet, Battelli и de-Laval).

Лучше всего с последними совпадают опыты Рамзая и Юнга. В отношении критического давления и критической температуры наблюдаются значительные расхождения. Наименее верными оказываются опыты Баттели. При появлении опытов Хольборна и Баумана я остановился на протекании кривой, более близком к протеканию, указанному Кайльтетом, чем Баттели, для которого уже Ван-дер-Ваальсом, а позднее и Дитеричи 4 была установлена формула с несколько измененными постоянными.

После опубликования новейших опытов они были учтены в том виде, как они приведены в указанных источниках, так как эти опыты значительно превосходят по точности старые опыты, в особенности в отношении изменения температур и давлений.

Критическая температура была установлена Кайльтетом в 365°, Баттели в 364,3°, Дюар (Dewar) и Штраусом (Strauss) в 370°, в то время как Хольборн и Бауман, а также Фраубе (Fraube) и Тейхнер (Teichner), которые вели опыты совершенно различными путями, нашли ее равной 374°. До появления опытов Хольборна и Баумана я полагал на основании кривой удельного веса наиболее вероятной цифру 370° (фиг. 130). Так как критическая температура в 374° также хорошо увязывается с этой кривой и так как не было

<sup>1</sup> Annalen der Physik, № 4, 1910. Bestimmung des Sättigungsdruckes von Wasserdampf zwischen 0° und 50°.

<sup>2</sup> Z. VDI, 1909, стр. 302. Eine neue Bestimmung des Sättigungsdruckes von Wasserdampf zwischen 50 und 200° C.

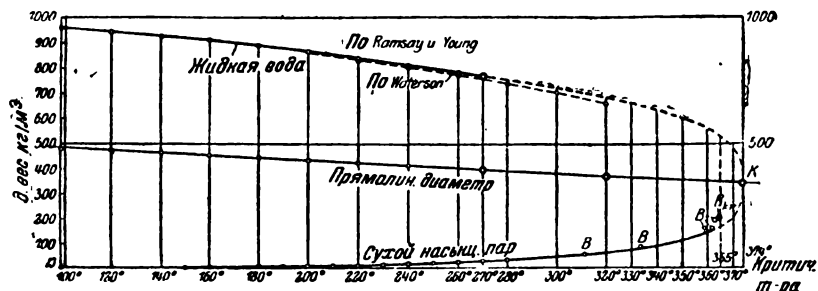
<sup>3</sup> Annalen der Physik, № 5, 1910. Über den Sättigungsdruck des Wasserdampfes oberhalb 200°.

<sup>4</sup> Z. VDI, 1905, стр. 364.

оснований считать ее менее верной <sup>1</sup>, то 374° и было принято за критическую температуру.

## 2. Удельный объем насыщенного пара

а) В пределах между 100 и 180° в основу положены опыты Кноблауха, Линде и Клебе (Klebe), произведенные в лаборатории технической физики Высшего технического училища в Мюнхене. Интерполяция для одинаковых разностей температур осуществлялась графическим путем по нанесенным опытным кривым.



Фиг. 130.

Сравнение с интерполяционными значениями, приведенными на стр. 53 указанной работы, дает почти полное совпадение, что и видно из табл. I (столбцы 2 и 3). Интерполяция объемов была также произведена для круглых значений давления, при этом температуры, соответствующие давлениям, были введены, согласно п. I, б\*. Объемы Хольборна и Хеннинг <sup>2</sup> подсчитали из теплоты парообразования и кривой упругости пара. Сравнение с мюнхенскими опытными данными, отсутствующими в вышеупомянутой работе, дает табл. I.

Т а б л и ц а I

Температура в °С	Объем по мюнхенским данным м³/кг	Объем по мюнхенским данным (интерполяция) м³/кг	Объем по данным Хольборна и Хеннинга м³/кг
100	1,674	1,674	1,673
105	1,420	1,420	
110	1,211	1,210	1,210
115	1,037	1,030	
120	0,8922	0,891	0,8912
125	0,7707	0,771	
130	0,6690	0,669	0,6675
135	0,5822	0,5821	
140	0,5091	0,5090	0,5078
145	0,4466	0,4460	
150	0,3921	0,3926	0,3921
155	0,3470	0,3470	
160	0,3073	0,3074	0,3071
165	0,2729	0,2725	
170	0,2430	0,2431	0,2430
175	0,2170	0,2170	
180	0,1943	0,1945	0,1947

<sup>1</sup> Незначительное отклонение от действительного значения возможно, как это указывается в приводимом источнике, благодаря тому, что вода при высоких температурах действует растворяюще на стальные стенки сосуда и тем самым загрязняется. О порядке величин этого влияния пока ничего нельзя сказать.

<sup>2</sup> Z. VDI, 1909, стр. 1769, табл. 2.

Совпадение цифр великоленно, в особенности если принять во внимание совершенное различие в способах проведения опытов.

Цифры в таблицах для пара соответствуют третьему столбцу табл. I с незначительной поправкой в области от 130 до 140° по четвертому столбцу.

б) Между 50 и 100° объемы получены следующим образом: опытные цифры Баттели, Файрберна (Fairbairn) и Тате (Tate), Вюльнера (Wüllner) и Гротриана (Grotjan), частью по „Руководству по физике“ Винкельмана (Winkelmann), частью по Хвольсону, „Учебник физики“, а также цифры, подсчитанные Хольборном и Хеннингом, были нанесены графически на этой фигуре для круглых значений давления и температуры и графически интерполированы объемы, причем зависимость между давлением и температурой была опять принята согласно п. I „b“. Ряд четырех отдельных опытов совпадает хорошо, в особенности между 77 и 80°.

с) Между 0 и 50° объем был подсчитан различными путями.

а) Объемы были подсчитаны по теплоте парообразования по Хеннингу (начиная с 30°) и по Дитеричи (0°) интерполяцией промежуточных цифр и кривой упругости пара Шеля (см. выше п. I „a“) посредством уравнения

Клапейрона. Значения  $\frac{dp}{dt}$  были получены по разности давлений и температур из данных в таблице Шеля, исключая область, близкую к 0°, где они были определены графически.

б) Объемы были определены по уравнению Р. Линде (см. ниже), давления и температуры насыщенного пара были взяты по Шелю. Так как отклонение от закона о газах при низких температурах у предела насыщения незначительно, то следовало ожидать хорошего совпадения результатов тем более, что уравнение Линде построено на законе о газах и само по себе дает для состояния насыщения превосходное совпадение с опытными значениями объемов.

γ) Значения по Баттели были нанесены графически.

Для сравнения дается табл. II.

Т а б л и ц а II

Температура °C	Объем α м <sup>3</sup> /кг	β м <sup>3</sup> /кг	Объем по Хеннингу
0	190,1	206,47	
5	146,6	147,12	
10	105,95	106,38	
15	77,68	77,95	
20	57,62	57,81	
25	43,27	43,38	
30	32,93	32,92	33,01
35	25,19	25,24	
40	19,52	19,54	19,60
45	15,27	15,28	

За исключением 0° совпадение хорошее. При 0°, с одной стороны, определение отношения  $\frac{dp}{dt}$  менее надежно, с другой стороны, кривая Шеля

для отношения  $\frac{dp}{dt}$  по мере приближения к нулю давала большую кривизну, чем при более высоких температурах. Этим и объясняется меньший объем при 0° по п. а. Трудно решить, что вернее. В цифровых таблицах приняты значения п. б).

Для круглых значений давления объемы были подсчитаны по уравнению Р. Линде, при температурах насыщения по Шелю и Хаузе.

д) В пределах между 180 и 270° объем был определен на основании опытов Рамзая и Юнга<sup>1</sup>.

При этом надлежало обратить внимание на следующее: опыты, при которых пар в длинной трубке водомерного стекла, начиная с состояния перегрева, подвергался сжатию при постоянной температуре, до тех пор пока не достигалось насыщение, показали, что вблизи предела насыщения наблюдается значительно более медленное увеличение давления при уменьшающемся объеме, чем в отдалении от пограничной кривой. Вследствие этого явления, которое Рамзай и Юнг попутно объяснили влиянием поверхности стекла на пар, объемы насыщения не могут непосредственно быть взяты из опыта. Рамзай и Юнг подсчитали объем насыщения при помощи своих кривых давления пара и величины теплоты парообразования по Ренью (поскольку последних хватает — именно до 230°), внесли их в свой график и после этого сделали поправку в последней (ненадежной) части изотермы. Выше 230 до 270°, где этот способ не применим, объем насыщения был определен при помощи повторного графического выравнивания результатов опыта.

Принимая во внимание эти обстоятельства, при которых цифры Рамзая не являлись для объема непосредственными опытными данными, я сам построил графически результаты опытов и при помощи объемов насыщения Рамзая провел сперва выравнивающую верхнюю пограничную кривую, соответствующую температуре и давлению насыщения по п. I „с“. При помощи так называемого объема насыщения была определена теплота парообразования  $r'$  и построена графически теплота парообразования по Хенningу. Имеющие здесь место отклонения от непрерывности были графически выравнены, и при помощи этих выравненных значений  $r'$  были вновь обратным порядком определены объемы. Когда эти величины были нанесены на изотерму Рамзая, стало видно, что они так же непрерывно присоединяются к области перегрева, как и объемы Рамзая. Это имело место для всех опытных давлений, вследствие чего образовалась новая предельная кривая в диаграмме  $p-v$ . Из этой окончательной кривой были графическим путем получены объемы для одинаковых интервалов давления и температуры.

е) Более тяжелыми были условия в пределах от 270° до критической температуры. Во всяком случае здесь имелось в виду измерение объемов такого же рода, как у Рамзая и Баттели. Однако эти опыты вблизи насыщения встречают то же затруднение, что и опыты Рамзая, с той разницей, что Баттели ищет причину знакомого уже явления не во влиянии поверхности сосуда, а в самой природе пара. В действительности же, как это принимается в последнее время, причина, указанная Рамзаем, верна. Следовательно, объемы насыщения, предложенные Баттели, во всяком случае не могут соответствовать действительности. Однако и в давлениях насыщения наблюдаются значительные отклонения от новых опытов. Противоречия становятся особенно заметными вблизи критической точки. Изотерма Баттели при 371,6° дает совершенно типичное протекание чистой изотермы перегрева, как это, например, известно для углекислоты, в то время как критическая температура согласно опытам Хольборна и Баумана должна наступить лишь при 374°. Если сделать предположение, что при опытах Баттели давления замерены верно, то из кривой давления пара Хольборна следует, что высокие температуры у Баттели замерены в среднем на 3,5° ниже. Согласно этому упомянутая изотерма должна была бы иметь температуру  $371,6 + 3,5 = 375,1^\circ$ , следовательно, в действительности протекать в области перегрева. Теперь можно было бы поступить только, как в п. „d“; однако в критической области совершенно не имеется опытных данных теплоты парообразования, и последняя в этой области также очень быстро изменяется с температурой. Я не мог решиться произвести произвольное графическое (или при помощи формулы) экстраполирование  $r'$  до критической точки.

Существует, однако, еще способ определения объемов в критической области с большей степенью вероятности, в особенности для определения самого критического объема. Если отложить обратные значения  $v_c$  удельных

<sup>1</sup> Philas. Transactions of the Royal Society of London T. 182, 1892; On some of the propertiss of water and steam.

объемов и  $\sigma$  насыщенного пара и жидкости в состоянии кипения (следовательно, удельные веса) по оси ординат, а температуры кипения по оси абсцисс (фиг. 130), то образуются две ветви кривых, которые, идя непрерывно, будут сходиться в критической точке  $K$ . Так как критическая температура известна, то известно также положение крайней касательной в  $K$ . Кривая для многих веществ обладает тем свойством, что середины ее хорд, лежащих в направлении оси ординат, расположены точно на одной прямой или очень близко к ней. [Закон прямолинейного диаметра Матюаса (Mathias) и Кайльтета].

На фиг. 130 сначала была нанесена ветвь кривой в том виде, как это позволяли предыдущие подсчеты, следовательно, до значения обратной величины объема пара  $1:0,2$  при  $270^\circ$ . Значения, данные Баттели до  $365^\circ$ , были нанесены также. Согласно предыдущим разъяснениям эти точки не будут лежать на действительной кривой.

Верхняя ветвь кривой для жидкости была нанесена согласно опытам с удельным объемом воды, произведенным Рамзаем и Юнгом; эти опыты просирируются до температуры  $270^\circ$  и могут считаться надежными. До температуры  $200^\circ$  использованы были опыты Гирна (Hirn), дающие хорошее совпадение с данными Рамзая, как это видно из табл. III.

Т а б л и ц а III

Температура в $^\circ\text{C}$	Удельные объемы жидкой воды			Температура в $^\circ\text{C}$	Удельные объемы жидкой воды		
	По Рамзаю и Юнгу $1/\text{кг}$	По Гирну $1/\text{кг}$	По Ватер- сону $1/\text{кг}$		По Рамзаю и Юнгу $1/\text{кг}$	По Гирну $1/\text{кг}$	По Ватер- сону $1/\text{кг}$
100	1,0432	1,04315	1,0433	210	1,1733		
110	1,0513			220	1,1914		1,1986
120	1,0592	1,05992		230	1,2112		
130	1,0678			240	1,2320		1,2397
140	1,0772	1,07949	1,0813	250	1,2533		
150	1,0878			260	1,2755		1,2896
160	1,0995	1,10149		270	1,2985		
170	1,1124			280			1,3479
180	1,1260	1,12678	1,1309	300			1,4181
190	1,1407			320			1,5098
200	1,1566	1,15777	1,1612				

Дальнейший ряд опытов Ватерсона (Waterson) по Хвольсону, Курс фивки, распространяется до температуры  $320^\circ$ . Они дают несколько большие объемы, т. е. меньшие ординаты кривой, чем по другим опытам. Согласно вышеуказанному источнику опыты Ватерсона менее надежны. Несмотря на это, они нанесены на фиг. 130. Они так или иначе дают направление кривой и за пределами опытов Рамзая (сверх  $270^\circ$ ) или указывают, по крайней мере, путь дальнейшего изменения. Используя пунктирную кривую по опытам Ватерсона, возможно продолжение кривой Рамзая с большей вероятностью, приблизительно до  $320^\circ$ . Если провести среднюю линию в области между  $100$  и  $270^\circ$ , то видно, что, кроме как при  $100$  и  $120^\circ$ , она почти вовсе не отклоняется от прямой. Если продлить эту прямую до  $320^\circ$  и дополнить нижнюю ветвь кривой между  $270$  и  $320^\circ$  так, чтобы концы ординат ее лежали на равном расстоянии от средней линии, то кривая пройдет близко к значениям, данным Баттели.

Поэтому не будет большой ошибки, если по аналогии с другими веществами сделать предположение, что и на конечном расстоянии в пределах от  $320$  до  $374^\circ$  средняя линия не будет давать значительного отклонения от прямой. Продолжение до  $374^\circ$  тогда дает критический удельный вес  $0,845 \text{ кг/л}$ .

или критический объем в 2,9 л/кг (по сравнению с 4,812 л/кг по Баттели). Из фиг. 130 следует, что критические объемы по Баттели ( $V_{кр}$ ) не могут быть верными, так как нельзя ожидать такого сильного искривления средней линии в пределах от 320 до 374°, после того как до 320° она была прямой.

Кривая, начиная с 270° и до критической точки, подробно описывается в другом месте. Здесь только следует упомянуть, что в этой области неизвестна и теплота парообразования и что она должна определяться в соответствии с величиной объема.

После некоторых опытов удалось достигнуть необходимого взаимного совпадения величин, непрерывности протекания различных закономерностей и хорошего совпадения с имеющимися опытными данными. Благодаря этому произвольность интерполяции между 320 и 374° была сильно уменьшена.

Следует еще заметить, что объем жидкости ниже 100° был подсчитан по значениям плотности воды, данным Тисеном (Thiesen), которые являлись конечными результатами всех опытов, произведенных в Физико-технической государственной лаборатории.

### 3. Теплота парообразования $r$

В области между 30 и 180° в основу положены величины теплоты парообразования, данные Хеннингом<sup>1</sup>. Промежуточные температуры были вычислены посредством интерполяции. Интерполяция для круглых значений давления была осуществлена таким образом, что соответствующие температуры были подсчитаны согласно приведенному выше п. „b“ и затем вычислены значения теплоты парообразования. Теплота парообразования при 0° была принята по Дитеричи равной  $r = 594,8$  — величина, вполне соответствующая данным Хеннинга.

Между 180 и 270° теплота парообразования была определена с помощью изменения объема по Рамзаю и Юнгу и повторным выравниванием, как это предварительно объяснено выше в п. 2 „d“<sup>2</sup>.

В пределах между 270° и критической точкой, где  $r = 0$ , было получено согласно п. 2 „e“.

Из фиг. 130 наряду с прочим видно протекание теплоты парообразования как функции температуры в пределах от 0° до критической точки.

### 4. Теплота жидкости $q$

В пределах от 40 до 300° значения  $q$  были определены по формуле для средней теплоемкости, предложенной Дитеричи<sup>3</sup>:

$$C_m = 0,9983 - 0,00005184t + 0,0000006912t^2$$

для наивысших температур с дополнением, объясненным ниже. Для одинаковых разностей давления интерполирование было осуществлено графически.

От 0 до 40° применены были удельные теплоемкости, предложенные Дитеричи для постоянных точек, из которых графическим путем были определены значения теплоты жидкости.

Для температур сверх 300° не имеется в виду каких-либо опытов. Для определения теплоты жидкости, полной теплоты, и для продолжения диаграммы  $TS$  и  $IS$  до критической точки совершенно необходимо иметь удельную теплоемкость жидкости на нижней предельной кривой. Нужно

<sup>1</sup> Z. VDI, 1909, стр. 1768. Die Verdampfungswärme des Wassers und der spezifische Volumen seines Dampfes zwischen 30 und 180° (Сообщение Государственной физико-технической лаборатории).

<sup>2</sup> Согласно подсчетам Эйхельберга (Forsch. Arb. 220 и Z. VDI 1922, стр. 275) весьма вероятно, что в этой области теплота парообразования меньше, чем она получена предыдущими подсчетами. Однако пока не имеется такого опытного материала, который давал бы возможность установить истинное протекание  $r$ . То же самое подтверждает уравнение Клапейрона для удельного объема. См. гл. 9.

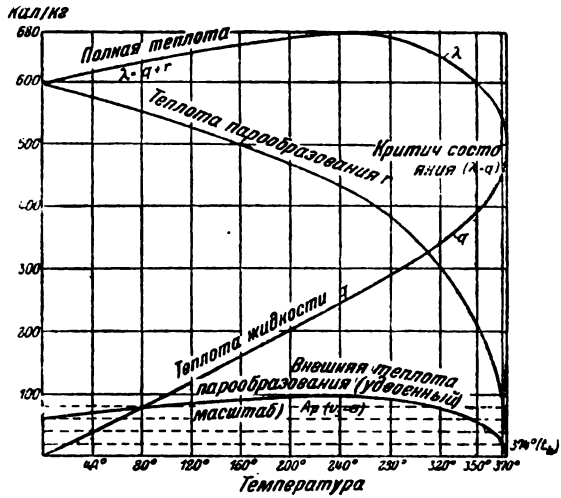
<sup>3</sup> Z. VDI, 1907, стр. 362.

сказать, что температура  $300^{\circ}$ , до которой простираются опыты Дитеричи, уже не настолько удалена от критической точки, чтобы не было возможности получить с соответствующими дополнениями результаты, хотя бы временно достаточно точные для построения диаграммы.

Вследствие близости к критической точке при этом необходимо точнее уяснить понятие о теплоте жидкости и удельной теплоемкости ее.

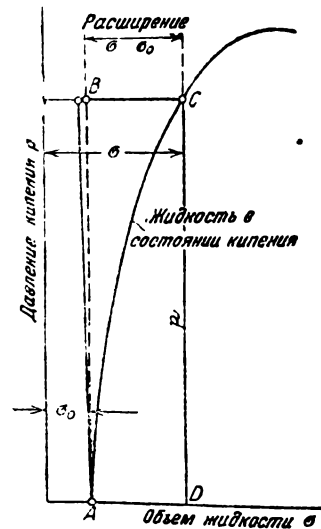
Жидкую воду при  $0^{\circ}$  можно представить себе доведенной до точки кипения двояким образом:

а) Холодная вода подвергается давлению кипения  $p$  и при неизменном давлении подогревается до температуры кипения. Этот процесс наблюдается в паровом котле, если вода подается в котел питательным насосом. Работа, потраченная для подачи 1 кг воды без побочных потерь, будет  $p_0$  кгм (расход на питание). Расход тепла, необходимый для нагревания воды при  $p = \text{const}$  от  $0^{\circ}$  до температуры кипения, назван

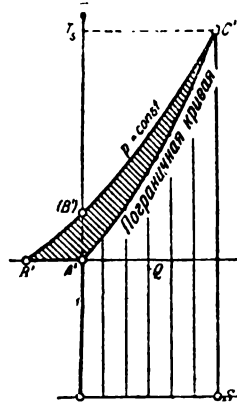


Фиг. 131.

Цейнером теплотой жидкости и обозначен  $q$ . Эта теплота расходуется на поднятие температуры и на совершение работы расширения при  $p = \text{const}$ , равной  $\frac{p}{\sigma - \sigma_0}$  (фиг. 132, площадь  $ABC$ ).



Фиг. 132.



Фиг. 133.

площади  $ABC$ . Площадь  $ABC$  на фиг. 132 эквивалентна  $A'B'C'$  на фиг. 133. В зависимости от того, как совершается переход давления жидкой воды в давление насыщения, адиабатически или изотермически, пользуются либо сплошной линией  $AB$ , либо пунктирной линией  $A'B'$ . Практически эта разница совершенно ничтожна, так как сжимаемость жидкой воды при  $0^{\circ}$  очень незначительна.

б) Холодная вода при постепенно повышающемся давлении и увеличивающемся объеме нагревается так, что она непрерывно обладает давлением, соответствующим точке кипения, причем парообразования не наблюдается. Необходимая для этого теплота  $Q$  изображается в энтропийной диаграмме площадью под предельной кривой  $A'C'$  (фиг. 133). Поэтому имеем

$$q = Q + Ap(\sigma - \sigma_0) - A \int_{\sigma_0}^{\sigma} p d\sigma,$$

причем два последних члена дают в тепловых единицах площадь  $ABC$  на фиг. 132 или  $A'B'C'$  на фиг. 133.

Теплота жидкости  $q$ , следовательно, всегда больше, чем  $Q$ . Разность  $q - Q$  при  $30 \text{ кг/см}^2$ , приблизительно равная  $0,1 \text{ кал}$ , представляет сравнительно небольшую величину, и обычно ею до этого предела пренебрегают.

В критической точке она возрастает примерно до  $2,6 \text{ кал}$ , следовательно, остается все еще величиной сравнительно очень малой.

При опытах Дитеричи вода нагревалась в закрытом сосуде, налитом не совсем полно. При этом теплота парообразования небольшой части испаренной воды вычиталась. Количества теплоты  $c_m t$  по формуле Дитеричи практически идентичны с приведенным выше  $Q$  согласно п. „b“, а не с теплотой жидкости  $q$ . Чтобы получить эту последнюю, надлежит данное выше значение прибавить к  $c_m t$ . При  $300^\circ$  это будет примерно  $0,8 \text{ кал}$ . Начиная с  $220^\circ$ , в таблицы введены поправки на эту величину. Относительно удельной теплоемкости и теплоты жидкости при температуре свыше  $300^\circ$  — см. ниже § 6 „Энтропия“.

## 5. Энергия, внешняя и внутренняя теплота парообразования, теплосодержание и общая теплота

Из изменения состояния в п. 4 „b“ может быть получена остающаяся в жидкости теплота — энергия жидкости, если из  $Q$  вычесть внешнюю работу расширения  $\int p d\sigma$ .

Следовательно, имеем

$$u_{ж} = Q - A \int_{\sigma_0}^{\sigma} p d\sigma$$

или

$$u_{ж} = q - Ap(\sigma - \sigma_0).$$

Энергия  $u_{ж}$  жидкости, следовательно, не вполне идентична с теплотой жидкости, а несколько меньше последней. Например, при  $20 \text{ атм}$  разница будет во всяком случае лишь  $0,1 \text{ кал}$ .

Энергия насыщенного пара выражается

$$u_g = u_{ж} + p,$$

где  $p$  — внутренняя теплота парообразования.

Значение  $p$  может быть получено из выражения

$$p = r - Ap(v_g - v),$$

причем второй член представляет собой внешнюю теплоту парообразования,  $p$  и  $Ap(v_g - v)$  содержатся в таблицах. Сначала были подсчитаны, вычерчены и выравнены значения  $Ap(v_g - v)$  (см. фиг. 131),  $p$  было определяемо, как разность  $r$  и этих значений. Внешняя теплота парообразования примерно при  $230^\circ$  достигает наивысшего значения, равного  $48 \text{ кал/кг}$ .

Под полной теплотой парообразования  $\lambda$  понимается количество тепла, необходимое для превращения в сухой насыщенный пар  $1 \text{ кг}$  воды, имею-



шей начальную температуру  $0^\circ$  при обстоятельствах, при которых вода находится в паровом котле (п. 4 „а“). Полная теплота

$$\lambda = q + r$$

дана также в таблице для пара и подсчитана как сумма  $q$  и  $r$ . Десятые доли при более высоких давлениях выпускаются, так как они и для  $r$  здесь уже неверны.  $\lambda$  имеет, как это видно из фиг. 131, при  $250^\circ$  или  $40,5 \text{ ата}$  наивысшее значение —  $680 \text{ кал/кг}$ . В критической точке  $\lambda = q \approx 500 \text{ кал/кг}$ , так как  $r = 0$ .

Под теплосодержанием подразумевается выражение, даваемое первым началом (т. I, гл. 90) в виде

$$i = u + A p v.$$

Для жидкости

$$i_{ж} = q - A p (\sigma - \sigma_0) + A p \sigma = q + A p \sigma_0.$$

Для сухого пара

$$i_g = u_{ж} + r + A p v_g$$

и отсюда следует

$$i_g = \lambda + A p \sigma_0.$$

Теплосодержание жидкости и пара больше соответственно теплоты жидкости или общей теплоты пара на величину теоретического расхода энергии на питание. Так как теплота пара представляет собой количество энергии, которое пар в виде теплоты должен получить от топки, то для таблицы взяты значения  $\lambda$ , а не значения  $i$ , наоборот, для диаграммы  $IS$  применялись значения  $i$ . При  $20 \text{ ата}$  разница составляет величину  $\frac{1}{427} \cdot 20 \cdot 10000 \cdot 0,001$  — примерно  $0,5 \text{ кал}$ ; при критическом давлении — примерно  $5 \text{ кал}$ .

Приращение теплосодержания в области пара, начиная от предела насыщения, было подсчитано на основании мюнхенских опытов с удельной теплоемкостью  $c_p$  перегретого пара<sup>1</sup>, причем брались весьма малые интервалы температур  $\Delta t$  при постоянном давлении. На основании результатов этого расчета в диаграмме  $IS$  нанесены теплосодержания в области<sup>1</sup> перегретого пара при  $450^\circ$  и в диаграмме  $TS$  линии постоянного давления.

## 6. Энтропия $S$

а) Энтропия жидкости  $S_{ж}$ . На нижней пограничной кривой в том виде, в каком она была дана Дитеричи, было непосредственно определено приращение энтропии из удельной теплоемкости воды. Оно выражается

$$dS_{ж} = \frac{c dT}{T}.$$

Следовательно,

$$S_{ж} = \int_0^T \frac{c dT}{T}.$$

При этом следует обратить внимание на то, что данная Дитеричи формула

$$c = 0,9983 - 0,0001037t + 0,000002073t^2$$

действительна не с  $0^\circ$ , а с  $40^\circ$ , в то время как  $c$  в пределах температур от  $0$  до  $40^\circ$  не может быть выражена простой формулой Дитеричи. При подсчете энтропии до  $40^\circ$  вычисляли значения  $c/T$  для достаточно малых разностей  $\Delta t$ . Приращение энтропии будет тогда равно  $\Delta t \cdot c/T$ . От  $40$  до  $300^\circ$   $\Delta S$  может быть подсчитано при помощи формулы из уравнения для  $c$  (т. I, гл. 48).

На основании последующих соображений были произведены попытки определения вероятных значений энтропии и теплоемкости жидкости за пределами  $300^\circ$ .

<sup>1</sup> Т. I, гл. 13.

Прежде всего дело касалось того, чтобы экстраполировать значения  $c$ , данные Дитеричи, до критической точки, которая отстоит на небольшом расстоянии. При этом можно было бы разложить  $c$  на две части, одна из которых расходует на увеличение внутренней энергии  $c_i$ , другая — на совершение работы расширения. Последняя величина выражается  $A_p \frac{d\sigma}{dT}$  и тогда имеем

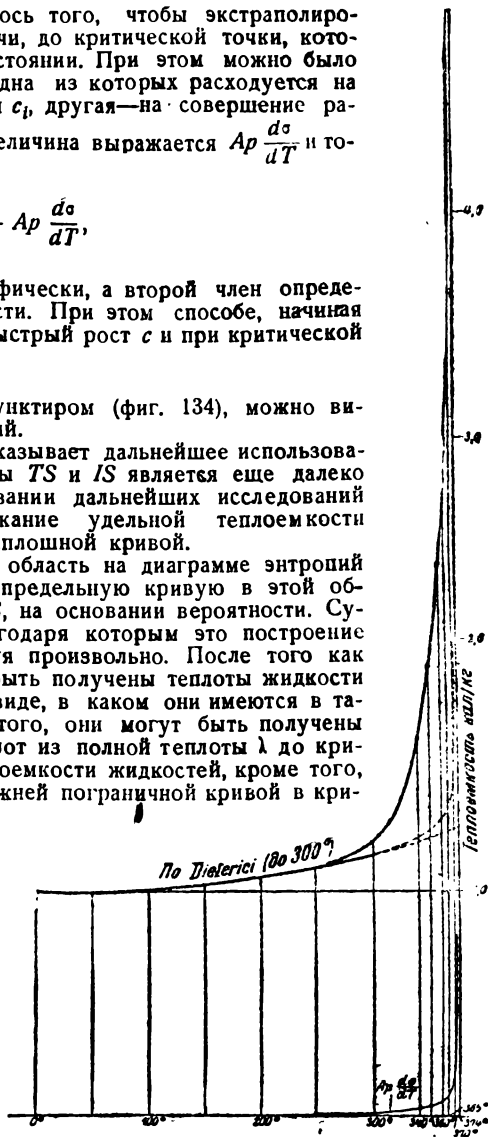
$$c = c_i + A_p \frac{d\sigma}{dT},$$

так что можно продлить  $c_i$  графически, а второй член определить по кривой объема жидкости. При этом способе, начиная примерно с  $340^\circ$ , наблюдается быстрый рост  $c$  и при критической точке  $c = \infty$ , так как  $\frac{d\sigma}{dT} = \infty$ .

На кривой, начерченной пунктиром (фиг. 134), можно видеть результаты этих построений.

Однако этот рост  $c$ , как показывает дальнейшее использование величины  $c$ , для диаграммы  $TS$  и  $IS$  является еще далеко недостаточно быстрым. На основании дальнейших исследований следовало бы принять протекание удельной теплоемкости (фиг. 134), нанесенное в виде сплошной кривой.

Поэтому, если критическая область на диаграмме энтропий не отпадает, то остается лишь предельную кривую в этой области нанести на диаграмму  $TS$ , на основании вероятности. Существует несколько точек, благодаря которым это построение можно осуществить, не действуя произвольно. После того как построение исполнено, могут быть получены теплоты жидкости в критической области в том виде, в каком они имеются в таблицах и на фиг. 131, кроме того, они могут быть получены вычитанием составляющих теплот из полной теплоты  $\lambda$  до критической точки. Удельные теплоемкости жидкостей, кроме того, определялись из протекания нижней пограничной кривой в критической области, причем было использовано то обстоятельство, что подкасабельная пограничной кривой на диаграмме  $TS$  равна удельной теплоемкости (фиг. 135). Эти значения нанесены на фиг. 134 (сплошные кривые). Сравнение с кривой в критической области обнаруживает, что рост  $c$  в этой области может быть обусловлен не только значительным приращением внешней работы. Внутренняя энергия, а вместе с ней и значение  $c_i$  в этой области растут более быстро, чем этого можно было ожидать по кривой Дитеричи. Какого-либо



Фиг. 134.

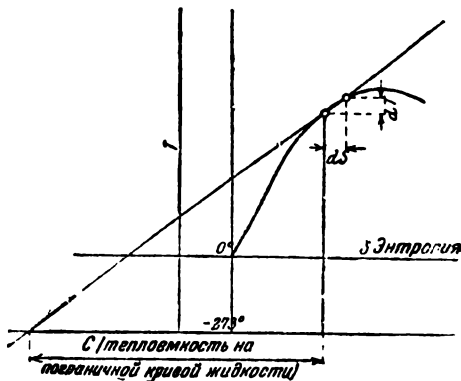
подтверждения этому из кривой почерпнуть нельзя, однако весьма вероятно, что крайние значения, даваемые Дитеричи, вблизи  $300^\circ$  слишком малы. Сами опыты дают непосредственно лишь средние удельные теплоемкости между  $40^\circ$  и конечной температурой, из которых весьма трудно подсчитать точно действительные удельные теплоемкости, в особенности при быстрых изменениях. Протекание  $c$  согласно фиг. 134, так же как и кривая объема в критической области, требует подтверждения при помощи дальнейших опытов.

Приращение энтропии при испарении, которым обуславливается протекание верхней предельной кривой на диаграмме  $TS$  и  $IS$ , равно  $r/T$ , и поэтому для круглых значений температуры и давления может быть подсчитано из величин  $r$  и  $T$ .

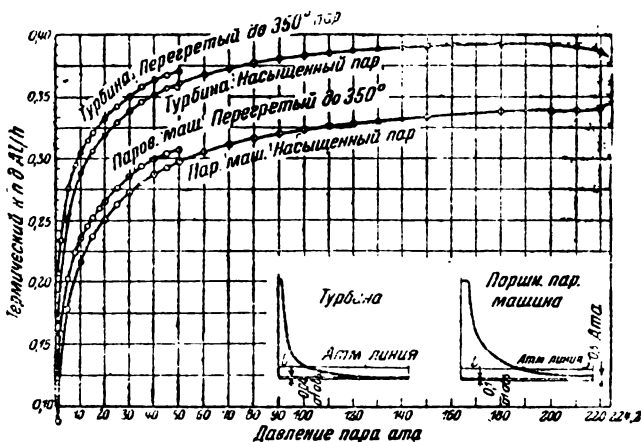
Однако в области перегретого пара приращение энтропии было определено по таблицам на основании мюнхенских опытов с удельной теплоемкостью по способу, приведенному в т. I, гл. 48.

### 7. Термический к. п. д. паровой машины и турбины при давлениях пара, доходящих до критического

На фиг. 136 показано изменение термических к. п. д. паровой машины и турбины для насыщенного и перегретого до  $350^\circ$  пара. Нижние графики показывают противодавления или конечные давления расширения — для турбины  $0,04 \text{ ата}$  и паровой машины  $0,1 \text{ ата}$ . Для перегретого пара к. п. д. у обеих машин примерно на  $20\%$  при обычном давлении и на  $10\%$  при высоком выше, чем у насыщенного. По отношению к насыщенному пару перегретый пар имеет при  $10 \text{ ата}$  к. п. д. больше на  $8,8\%$  для поршневых машин и примерно на  $6\%$  для турбин, при  $50 \text{ ата}$  — на  $3,4\%$  для поршневых машин и на  $2,8\%$  — для турбин.



Фиг. 135.



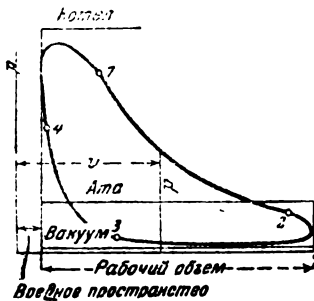
Фиг. 136.

С возрастанием давления пара к. п. д. поршневых машин возрастает до критического давления, где он достигает примерно  $35\%$ . У турбин наивысшее значение примерно в  $39\%$  достигается незадолго до критического давления. Возрастание к. п. д., в особенности при низких давлениях от  $1$  до  $5 \text{ ата}$ , весьма значительно; с повышением начального давления возрастание к. п. д. становится все медленнее. При  $50 \text{ ата}$  к. п. д. достигает примерно  $30\%$  для поршневых машин и около  $36,5\%$  для турбин.

## 64. Калориметрия паровых машин<sup>1</sup>

### а) Введение

Мощность и расход пара являются основными факторами работы паровых машин. Мощность определяется при помощи индикаторных диаграмм, расход пара определяется замером количества питательной воды, подаваемой в котел, или конденсата, полученного от отработавшего пара. Из индикаторной диаграммы выявляется давление в цилиндре и мгновенный общий объем пара, на основании чего определяется и работа. Для насыщенного пара по давлению мы можем определить и температуру. По индикаторной диаграмме мы, однако, не можем определить влажность пара, а при работе перегретым паром также и температуру. Благодаря этому из этой диаграммы для этих последних случаев не может быть (по крайней мере, точно) определен и расход пара.



Фиг. 137.

Однако если замеряется вес пара, поступающего в цилиндр, и, кроме того, определяется, сколько пара остается при каждом рабочем ходе, то по индикаторной диаграмме может быть точно установлено состояние пара, по крайней мере, в те моменты рабочего хода, когда вес пара остается неизменным, т. е. — период расширения и период сжатия (между точками 1—2 и 3—4, фиг. 137).

Тогда в этих областях могут быть определены количества тепла, отдаваемые паром стенкам цилиндра и стенками пару. Это и есть часть задачи, которая разрешается в дальнейшем. Более сложным является определение состояний пара в цилиндре в период впуска от точки 4 до 1 и выпуска (от 2 до 3) (фиг. 137). К началу впуска (точка 4) часть цилиндра и вредное пространство, вместе —  $V_4$ , заполнены сжатым паром, давление и температура ко-

<sup>1</sup> Этим вопросом уже занимались Гирн и Клаузиус, позднее преимущественно Грасгоф (Grashof), Шейнер, а в Англии Ранкин (Rankine), в настоящее время в особенности Бульвин (Boulvin), Шретер (Schröter), Краусс (Krauss).

того при правильной работе будут ниже давления и температуры свежего пара. Оставшийся мятый пар смешивается со свежим паром, и во время периода наполнения от точки 4 до 1 количество пара в цилиндре возрастает до своего конечного значения в точке 1. Промежуточные состояния между точками 4 и 1 опять-таки определяются давлением и общим объемом; влажность и температура и в этом случае не могут быть определены. Только конечное состояние в точке 1 может быть определено по величине расхода пара. Важнее учета этих промежуточных состояний знать то количество тепла, которое во время наполнения переходит от пара к стенкам, так как это обстоятельство оказывает существенное влияние на расход пара (теплообмен во время наполнения).

Более простыми являются соотношения во время выпуска (от точки 2 до 3). Состояние пара в цилиндре может быть здесь определено, по крайней мере, с известной приближенностью. Здесь также весьма важно определить количество тепла, которое в продолжение всего выпуска переходит от стенок к пару.

Определение этих двух количеств тепла, а также общего количества тепла, переходящего из машины в конденсатор, составляет вторую часть нашей задачи.

При решении аналитический подсчет производится совместно с графическим при помощи энтропийной диаграммы. О графическом анализе задачи следует предварительно заметить следующее:

Если бы количество пара, находящееся в цилиндре, в течение всего рабочего процесса было одно и то же, например, равное количеству в конце наполнения, то индикаторная диаграмма являлась бы графиком кругового процесса (см. т. I, гл. 100). Этот процесс можно было бы себе представить начинающимся или заканчивающимся в точке 1 с действительным состоянием пара — сухого, влажного или перегретого. Во время расширения (отрезок 1—2) изменение состояния этого предполагаемого кругового процесса ничем не отличается от действительного термодинамического процесса. Во время выпуска (отрезок 2—3), напротив, разница между термодинамическим<sup>1</sup> и действительным процессом получается весьма значительной. В действительном процессе в это время от пара отнимается или ему сообщается стенками относительно незначительное количество тепла, сам же пар остается либо сухим насыщенным, либо же в состоянии, довольно близком к нему.

Напротив, в предполагаемом термодинамическом круговом процессе от пара, для того чтобы он в цилиндре подвергался значительному изменению давления и объема (от точки 2 до 3) должны были быть отняты большие количества тепла, приблизительно равные количества, отнимаемым при действительном процессе охлаждения в конденсаторе. В действительности же общее количество пара, которое предполагается в цилиндре неизменным, в каждый момент

---

<sup>1</sup> В дальнейшем под „термодинамическим“ процессом будем подразумевать процесс, который изучается в общей термодинамике, с постоянным количеством рабочего вещества за все время процесса. (Прим. ред.)

совершенно различно по сравнению с тем количеством, которое было в начале выпуска.

Так же и во время сжатия действительное изменение состояния, которое часто достигает области перегрева, ни в какой степени не соответствует изменению состояния всего количества в предполагаемом круговом процессе, в котором влажность пара весьма значительна и по направлению к точке 4 скорее увеличивается, нежели уменьшается. Во время периода наполнения также не имеется сходства между действительным и термодинамическим процессом. Предполагаемый термодинамический процесс с постоянным количеством пара соответствовал бы процессу испарения с увеличением объема, на самом же деле на пути между точками 4 и 1 идет увеличение количества свежего пара благодаря его притоку из котла без существенного изменения удельного объема. В то время как в действительном процессе тепло от пара отнимается стенками, в предполагаемом термодинамическом процессе на этом же пути пару должны бы сообщаться значительные количества тепла.

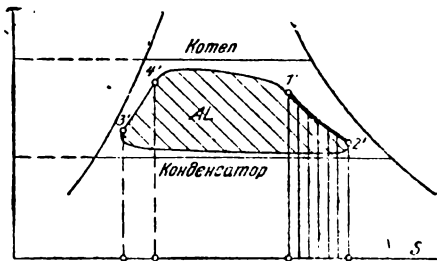
Отсюда видно, что подобный термодинамический круговой процесс верно отражает действительные состояния пара в цилиндре и его изменения только в процессе работы расширения, а также дает величины отнимаемых и сообщаемых количеств тепла только в период расширения, в остальных же случаях он оказывается неверным.

Тем не менее этот круговой процесс, который мы по Бульвину (Boullvin) кладем в основу графического исследования, приносит на деле больше пользы, чем можно предполагать согласно сказанному выше. Прежде всего, как в общем случае, так и в отдельности, работа предполагаемого процесса идентична с работой действительного процесса, так как оба имеют одинаковые индикаторные диаграммы и одинаковые абсолютные объемы рабочих тел. Кроме того, количества теплоты, сообщенные влажному пару или отнимаемые от него во время термодинамического процесса, стоят, далее, в тесной зависимости с теми количествами тепла, которые сообщаются пару в котле и пароперегревателе и отнимаются от него в конденсаторе. Нужно сказать, что в термодинамическом предполагаемом цикле все процессы, как-то: в машине, котле, перегревателе и конденсаторе, до известной степени объединены. Что касается полного сходства процессов, то об этом не может быть и речи уже потому, что действительное сообщение тепла в котле и его отдача в перегревателе и конденсаторе происходят при постоянном давлении, в то время как в круговом процессе количества тепла отнимаются и сообщаются при переменных давлениях. Зависимость между действительными и предполагаемыми термодинамическими процессами для каждого периода состояния пара приходится искать отдельно.

## **в) Энтропийная диаграмма предполагаемого термодинамического кругового процесса и процесса расширения**

Индикаторную диаграмму, поскольку она служит изображением предполагаемого кругового процесса и поскольку известны количества пара, можно при помощи значений данных в таблице энтропий

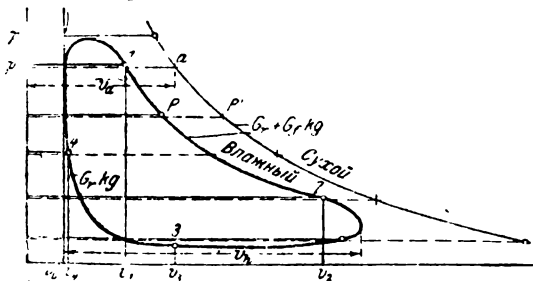
просто перенести в диаграмму  $TS$ , по которой в круговом процессе выявляются количества сообщаемого и отдаваемого тепла. Площадь этой замкнутой кривой (фиг. 138), выраженная в калориях, будет тогда равна площади индикаторной диаграммы (т. 1, гл. 100). Но отдельные площади, лежащие под линиями  $2' 3'$  или  $3' 4'$  или  $4' 1'$ , отличаются от действительных количеств тепла, сообщенных пару или отданных им в цилиндре. Также, например, не существует равенства между площадью под  $2' 3'$  и теплом, отдаваемым в конденсаторе, или между площадью под  $4' 1'$  и теплом, сообщаемым в котле.



Фиг. 138.

### Действительное состояние

**пара во время расширения.** В конце периода выпуска (точка 3, фиг. 139) в цилиндре остается некоторое количество пара  $G_r$  кг, которое можно определить с достаточной точностью, зная объем  $V_3$ , давление  $p_3$  и влажность, соответствующую точке 3. Это количество



Фиг. 139.

пара между точками 3 и 4 сжимается и потом к нему добавляется количество  $G_1$  кг пара, поступившее в цилиндр во время хода наполнения; это количество может быть подсчитано по расходу пара. В точке 1 при начале расширения в цилиндре содержится, следовательно

но (включая и вредное пространство), весовое количество пара ( $G_1 + G_r$ ) кг, которое в промежутке между точками 1 и 2 остается неизменным. В точке 1 пар может быть или влажным или же перегретым, если вновь поступивший пар был достаточно перегрет. Если общий часовой расход свежего пара машины обозначим через  $D_1$  кг, то на каждый рабочий цикл по одну сторону цилиндра приходится

$$G_1 = \frac{D_1}{120 \cdot n} \text{ кг}$$

свежего пара, где  $n$  — число оборотов в минуту. Вследствие этого вес пара в точке 1 будет равен

$$G = (G_1 + G_r) \text{ кг.}$$

Если бы этот пар был сухим насыщенным, то его объем выразился бы

$$V_a = \frac{G}{\rho},$$

где  $v_1''$  — удельный объем при давлении  $p_1$  — находится по таблицам для пара. Если известен объем цилиндра и масштаб абсцисс, то объем  $V_a$  может быть нанесен на чертеж (точка  $a$ , фиг. 139). Если теперь  $V_a > V_1$ , то пар в точке  $I$  влажен, если же  $V_a < V_1$ , то перегрет. В первом случае паросодержание  $x$  будет

$$x = \frac{V_1}{V_a}.$$

Во втором случае надлежит подсчитать удельный объем по уравнению

$$v_1'' = \frac{V_1}{G}.$$

Отсюда может быть получена и температура в точке  $I$ , она может быть подсчитана или по уравнению состояния для перегретого пара

$$T_1 = \frac{10^4 p_1 (v_1 + 0,016)}{47,1},$$

где  $p_1$  в  $\text{ата}$ , или по диаграмме (т. I, диаграмма IIIa).

Далее, через точку  $a$  (фиг. 139) проводят пограничную кривую, беря из таблиц удельные объемы  $v_s''$ , соответствующие ряду давлений, и подсчитывают отдельные объемы из выражения

$$V = V_a \frac{v_s''}{v_a}.$$

Тогда паросодержание  $x$  на линии расширения для каждой точки давления  $p$  может быть подсчитано как отношение абсцисс точек  $p$  и  $p'$ .

По этим значениям  $x$  каждую точку, лежащую на линии расширения, можно весьма просто перенести на энтропийную диаграмму (т. I, диаграмма IIIa). Площадь на энтропийной диаграмме (до линии температуры абсолютного нуля), лежащая под кривой  $a' b'$ , дает количество тепла, сообщенное или отведенное стенками во время периода расширения. Если дело касается всей этой теплоты, то ее можно получить проще путем подсчета. Согласно первому началу термодинамики имеем

$$Q_1 = U_2 - U_1 + \frac{1}{427} L \quad (1)$$

если  $L$  (на фиг. 139) есть площадь, дающая абсолютную работу в  $\text{кгм}$  процесса расширения по линии 1—2, а  $u_2$  и  $u_1$  — внутренняя энергия пара в точках 1 и 2. Для 1  $\text{кг}$  пара

$$u_1 = q_1 + x_1 p_1;$$

$$u_2 = q_2 + x_2 p_2,$$

поэтому

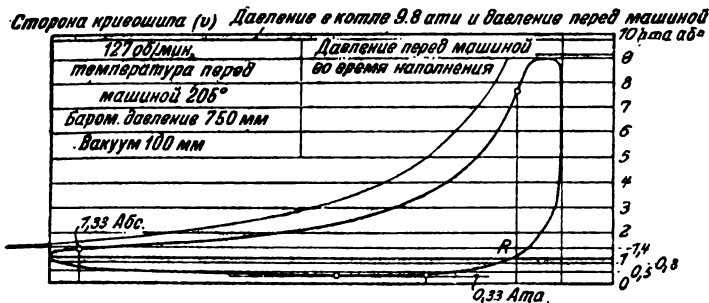
$$U_1 = G (q_1 + x_1 p_1);$$

$$U_2 = G (q_2 + x_2 p_2).$$



**Пример.** Горизонтальная одноцилиндровая паровая машина с клапанным распределением и конденсатором. Диаметр цилиндра  $D = 130$  мм, ход поршня  $S = 520$  мм, диаметр штока со стороны кривошипа  $d_1 = 55$  мм, то же со стороны крышки  $d_2 = 45$  мм.

При испытании продолжительностью около 4 час. при довольно устойчивой нагрузке и устойчивом давлении пара были получены индикаторные диаграммы, данные на фиг. 140 и 141, причем со стороны кривошипа диаграмма  $\nu$  была снята индикатором с внешней пружиной, а со стороны крыш-

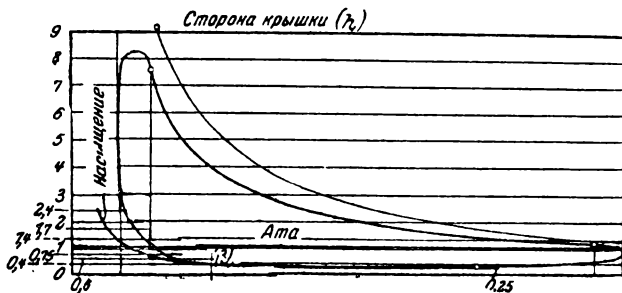


Фиг. 140.

ки  $h$  индикатором с внутренней пружиной. Масштабы пружин были перед испытанием проверены тарировкой грузом и нанесены на фиг. 140 и 141. Среднее число оборотов равнялось 126 в минуту, давление пара перед машиной — 9,8 ата, температура 200° С.

Средняя мощность машины на стороне кривошипа равнялась 26,0 и. л. с., на стороне крышки 23,6 и. л. с., часовой расход пара машины 451 кг, следовательно, 9,2 кг/и. л. с. час<sup>1</sup>. Вредное пространство с каждой стороны равно 100% рабочего объема (измерено наполнением водой).

Определить состояние пара в конце наполнения и линию процесса расширения на обеих сторонах цилиндра, а также количество тепла, участвующего в тепловом обмене между паром и стенками цилиндра.



Фиг. 141.

Страна кривошипа. Расход пара на каждую сторону цилиндра определим делением всего расхода пропорционально мощности каждой стороны и получим

$$451 \cdot \frac{26}{49,6} = 237 \text{ кг в час.}$$

<sup>1</sup> Машина старой конструкции и обладает относительно большой внутренней поверхностью охлаждения.

На один рабочий ход (одно наполнение) приходится

$$\frac{237}{60 \cdot 126} = 0,03136 \text{ кг пара.}$$

Остаток пара, который сжимается, мы можем найти по точке  $R$ , лежащей в начале линии сжатия, причем предполагаем, что пар сухой и насыщенный. Рабочий объем машины со стороны кривошипа равен

$$\left[ \pi \cdot \frac{31^2}{4} - \frac{\pi \cdot (5,5)^2}{4} \right] \cdot 52 \text{ см}^3 = 381 \text{ см}^3.$$

Объем оставшегося пара в точке  $R$ , включая вредное пространство, будет 7,34 л. Давление пара в точке  $R$  равно 1 *ата*, поэтому вес пара  $G_r = 7,34 \cdot 0,581 = 4,26$  г. Следовательно, вес всего пара, работающего во время расширения

$$G = G_r + G_f = 31,36 + 4,26 = 35,62 \text{ г.}$$

Объем сухого насыщенного пара при 9 *ата* равен

$$\frac{35,62 \cdot 0,2194}{1000} 1000 = 7,82 \text{ л,}$$

следовательно,  $\frac{7,82}{38}$  = 0,2056 от всего рабочего объема. Если эту величину взять в виде абсцисс на высоте 9 *ата*, то получится одна точка, соответствующая линии насыщения, и затем при помощи таблиц для пара можно построить всю эту линию (фиг. 140).

При делении абсцисс линий расширения индикаторной диаграммы на абсциссы линии сухого пара получаем следующие значения паросодержания:

$p = 8$	$7$	$6$	$5$	$4$	$3$	$2$	$1,4 \text{ ат}$
$x = 0,775$	$0,756$	$0,728$	$0,729$	$0,727$	$0,728$	$0,757$	$0,805$

В конце наполнения, лежащего между точкой 7 и 8 *ата*, установлено более точно при помощи диаграммы подъема клапанов  $x = 0,775$  (фиг. 151).

Следовательно, влажность пара уже в начале расширения довольно значительна, так как пар перед машиной слабо перегрет. В начале расширения влажность увеличивается и остается затем между 6 и 3 *ата* почти неизменной, что указывает на сообщение тепла пару стенками цилиндра; к концу расширения влажность опять падает.

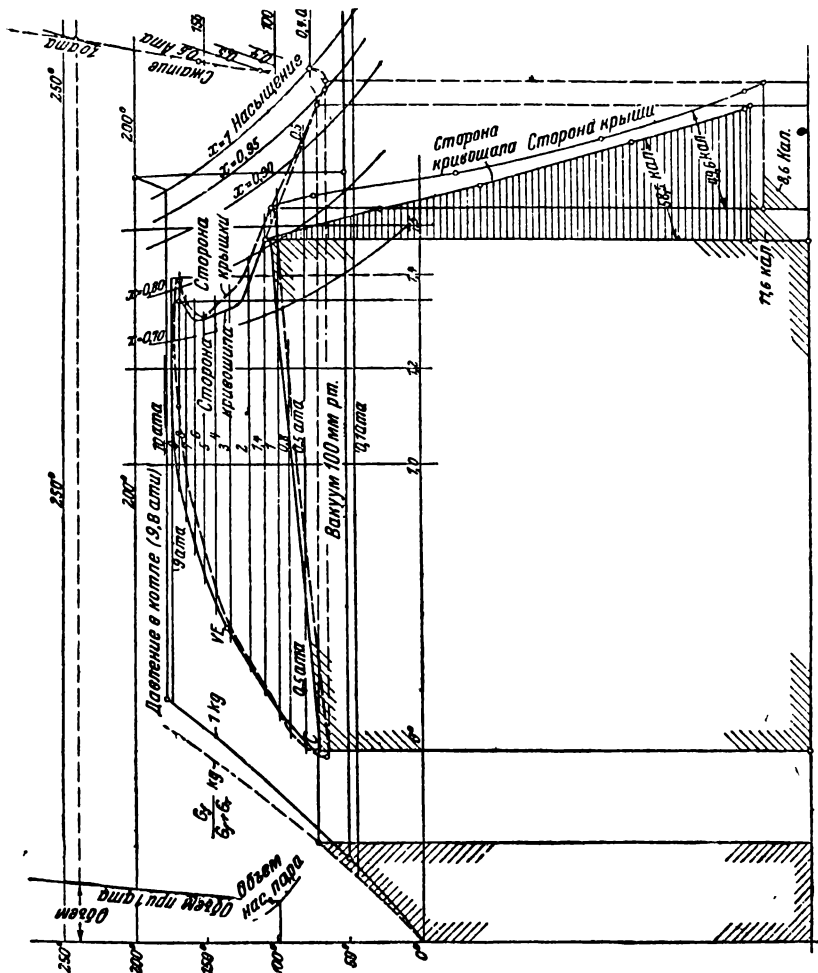
На фиг. 142 процесс расширения нанесен на энтропийную диаграмму, начиная с конца наполнения  $x = 0,775$  до предварения выпуска при  $x = 0,817$ . До 5 *ат* энтропия уменьшается, следовательно, пар отдает тепло стенкам. Далее, энтропия возрастает, пар сообщает тепло от стенок и начиная с 2,5 *ата* — весьма сильно. В общем 1 кг пара во время расширения получает от стенок количество тепла, равное площади, лежащей под кривой расширения (фиг. 142). Так как при этом энтропия 1 кг пара возрастает с 1,3425 до 1,470 (см. схему фиг. 143) и средняя ордината площадки, изображающей теплообмен, мало отличается от температуры в конце  $T \approx 109 + 273 = 382^\circ \text{ абс.}$ , следовательно, сообщенное тепло для 1 кг пара выразится

$$(1,470 - 1,3425) \cdot 382 = 48,7 \text{ кал/кг}$$

или точнее 48,1 *кал*, и для действительного имеющегося количества пара  $G = 0,03562$  кг  $48,1 \cdot 0,03562 = 1,71$  *кал*.

<sup>1</sup> Для переноса в энтропийную диаграмму лучше всего на диаграмму IIIa (т. 1) наложить прозрачную бумагу, на которой и делать соответствующие построения.

Точно таким же образом рассматривается на фиг. 141 и 142 (изображено пунктиром) линия расширения со стороны крышки. Протекание на фиг. 142

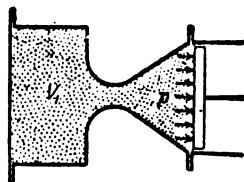


Фиг. 142.

подобно протеканию со стороны кривошипа: до 5 атм наблюдается отдача тепла стенкам, начиная отсюда — сообщение тепла от стенок пару. В общем тепло, сообщенное 1 кг пара, равно 53,3 кал, следовательно, действительное тепло на  $G = 0,0312$  кг будет равно  $0,0312 \cdot 53,5 = 1,67$  кал.

Таким образом действительно сообщенное количество тепла примерно того же порядка, как и на стороне кривошипа, в то время как тепло, содержащееся в единице веса пара, приблизительно на 10% больше.

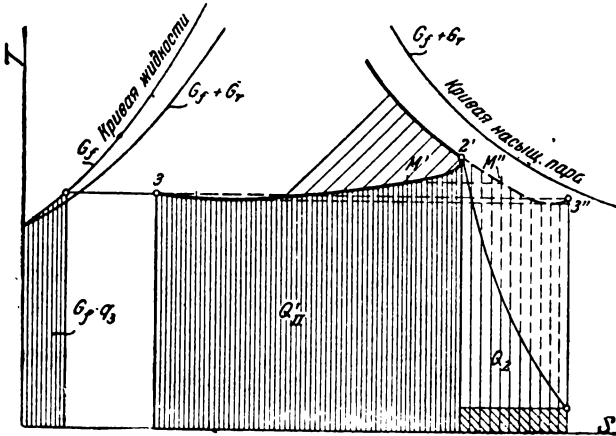
Следовательно, количество тепла, получаемое паром от стенок цилиндра, на стороне крышки заметно больше по той причине, что свежий пар подводится к клапанной коробке по каналу, отлитому вблизи крышки цилиндра.



Фиг. 143.

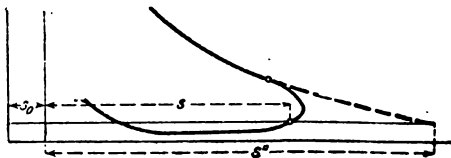
### с) Период выпуска

Изменение состояния пара в цилиндре во время выпуска аналогично таковому же во время расширения. В то время как, начиная с точки 2 (фиг. 139), пар переходит в конденсатор, остающийся в цилиндре пар расширяется, так как его давление падает. Без влияния



Фиг. 144.

теплообмена от стенок цилиндра расширение было бы адиабатическим, в действительности, как и при расширении, стенки отдают тепло все время охлаждающемуся пару. Продолжив линию расширения  $1'2'$  на энтропийной диаграмме, можно получить примерную картину дальнейшего изменения состояния. Но количество тепла, соответствующее этой линии, не идентично с действительным количеством, которое во время выпуска сообщается (мятому) пару, оставшемуся в цилиндре, так как вес пара во время изменения состояния непрерывно убывает.



Фиг. 145.

Для получения действительного количества тепла надлежит умножить каждую элементарную площадку, лежащую под кривой  $2'3''$  фиг. 144, на отношение мгновенного веса остающегося (мятого) пара  $G'$  к начальному весу (у точки 2). Если рассматривать протекание процесса  $2'3'$  как известное, то и  $G'$  в любой точке  $M''$  фиг. 144 также известно, а именно из фиг. 145 имеем

$$G' = V_h (s_0 + s) \gamma''.$$

Если представить себе линию расширения на индикаторной диаграмме (фиг. 145), продленной соответственно линии  $2'3''$  на фиг. 144

до давления у точки  $M''$ , то

$$G_r + G_f = V_h (s_0 + s'') \gamma''.$$

Поэтому

$$\frac{G'}{G_r + G_f} = \frac{s_0 + s}{s_0 + s''}.$$

При этих известных значениях можно сделать приведение линии  $2'3''$  к действительным (пропорциональным) весам и тогда получить тепло  $Q_2$  для 1 кг пара в виде площади под проведенной линией. Ввиду того что объемы  $s_0 + s''$  при низких давлениях становятся очень большими, подсчет их величин делается удобнее.

Итак,

$$s_0 + s'' = \frac{G_r + G_f}{V_h} \cdot \frac{1}{\gamma''}$$

при

$$\gamma'' = \frac{v''}{x''},$$

где  $v''$  может быть взято из таблиц для пара, а  $x''$  — из линии энтропий.

В примере (сторона кривошипа), таким образом, при

$$(G_r + G_f) V_h = \frac{35,62}{38} + 0,938$$

будем иметь для давлений

$p'' =$	1	0,8	0,5	0,33	ата
$x'' =$	0,843	0,87	0,91	0,94	
$v'' =$	1,721	2,115	3,29	4,86	м <sup>3</sup> /кг
$\gamma'' =$	0,69	0,545	0,33	0,22	кг/м <sup>3</sup>
$s_0 + s'' =$	1,36	1,72	2,84	4,26	
$s_0 + s =$	1,1	1,088	0,983	0,540	
$\frac{G'}{G_r + G_f} =$	0,81	0,632	0,346	0,127	

и приведенная кривая принимает вид, как указано на фиг. 142.  $Q_2$  для 1 кг пара будет равно 58,5 кал, поэтому для  $G_r + G_f$  кг теплота  $35,62 \cdot \frac{58,5}{1000} = 2,08$  кал при выхлопе переходит к оставшемуся мятому пару и с последним почти совершенно уходит из цилиндра.

Со стороны крышки также получаем таким же образом на 1 кг работающего пара  $Q_2 = 49,6$  кал/кг и на 1 кг свежего пара 52,6 кал; следовательно, тепло, переходящее за один ход, равно  $31,2 \cdot \frac{49,6}{1000} = 1,57$  кал.

Конечное состояние оставшегося пара в точке  $Z$  для обеих сторон цилиндра близко к сухому насыщению, так что начальные предположения, которые были сделаны при подсчете  $G_r$ , оказываются справедливыми, поскольку они касаются оценки протекания расширения мятого пара.

Известная доля  $Q_2$  остается еще в паре цилиндра. Если бы расширение мятого пара происходило адиабатически, то пар в конце был бы значительно более влажным (точка  $2''$ , фиг. 146), чем в действительности (точка  $3''$ ). Площадь, лежащая под линией  $2''3''$ , соответствовала бы той доле тепла, перешедшего от стенок к пару, которое приходится на 1 кг оставшегося пара, если бы этот пар с начала выхлопа из цилиндра не изменял бы своего веса.

Так как в действительности в конце имеются только  $\frac{G_r}{G_r + G_f}$  частей, то остающееся тепло надлежит уменьшить в этой же пропорции. На фиг. 142 эти количества тепла равны 8,6 кал для стороны крышки и 11,6 кал для стороны кривошипа.

Количество тепла  $Q_{II}$ , которое переходит в конденсатор и уходит вместе с тепловой водой, согласно первому началу термодинамики составляется из следующих величин:

1. Разность внутренней энергии пара, находящегося в цилиндре в начале и конце выпуска, т. е. величина

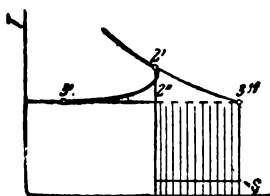
$$(G_r + G_f) u_2 - G_r u_8$$

или, если  $u_2 = q_2 + x_2 \rho_2$  и  $u_8 = q_8 + x_8 \rho_8$ ,

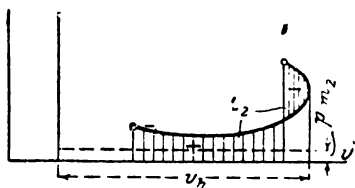
то

$$(G_r + G_f) (q_2 + x_2 \rho_2) - G_r (q_8 + x_8 \rho_8).$$

2. Работа машины  $AL_2$ , переданная пару извне на пути между точками 2—3, равная площади индикаторной диаграммы, лежащей



Фиг. 146.



Фиг. 147.

под линией 2—3 (фиг. 147). Если  $p_{m_2}$  — среднее давление, соответствующее этой площадке, отнесенное к длине диаграммы  $S$  (соответствующей ходу поршня),

то

$$L_2 = O p_{m_2} S \text{ кгм},$$

$$AL_2 = \frac{1}{427} O p_{m_2} S \text{ кал},$$

где  $O$  — площадь поршня в  $\text{см}^2$ ,

$p_{m_2}$  — в атмосферах и

$S$  — в метрах, или

$$AL_2 = \frac{1}{427} p_{m_2} V_h,$$

где  $V_h$  в  $\text{м}^3$ ,  $p_{m_2}$  в  $\text{кг/м}^2$ .

3. Количество теплоты  $GQ'_2$ , переходящее во время выпуска от стенок цилиндра к пару или обратно (см. выше). Поэтому имеем

$$Q_{II} = (G_r + G_f) (q_2 + x_2 \rho_2) - G_r (q_8 + x_8 \rho_8) + AL_2 + (G_r + G_f) Q'_2. \quad (2)$$

Если бы количество пара  $G_r$  превратилось в жидкость при постоянном давлении в конденсаторе и если бы вначале этот пар был

сухим (при том же давлении), то должно было бы существовать равенство

$$Q_{II} = G_f \lambda,$$

где  $\lambda$  — превышение общей теплоты над теплотой, соответствующей температуре конденсатора.

В приведенном выше примере все отдельные значения известны, так что и  $Q_{II}$  может быть определено.

Для стороны кривошипа имеем

$$G_f = \frac{4,26}{1\,000} \text{ кг}, \quad G_f = \frac{31,36}{1\,000} \text{ кг}, \quad p_2 = 1,33 \text{ ата}, \quad p_3 = 0,4 \text{ ата}.$$

Поэтому согласно таблицам для пара

$$q_2 = 107,2 \text{ кал}, \quad q_3 = 75,3 \text{ кал}, \quad \rho_2 = 493,7, \quad \rho_3 = 515,8.$$

Далее, согласно фиг. 142

$$x_2 = 0,817, \quad x_3 \approx 0,95.$$

Из индикаторной диаграммы находим, что  $p_{m2} = 0,213 \text{ ата}$ , поэтому

$$AL_2 = \frac{1}{427} \frac{0,213 \cdot 1\,000 \cdot 38}{1\,000} = 0,19 \text{ кал}.$$

Следовательно, имеем

$$\begin{aligned} \frac{Q_{II}}{G_f} &= (0,136 + 1) (107,2 + 0,817 \cdot 493,7) - 0,136 (75,3 + 0,95 \cdot 515,8) + \\ &+ \frac{0,19 \cdot 1\,000}{31,36} (0,136 + 1) \cdot (58,5 - 11,6) = 580 - 76,8 + 6,1 + 53,3 = 562,6 \text{ кал} \end{aligned}$$

на 1 кг свежего пара.

Для стороны крышки соответственно будет

$$\begin{aligned} \frac{Q_{II}}{G_f} &= (0,102 + 1) \cdot (103 + 0,853 \cdot 497) - 0,102 (75,3 + 0,95 \cdot 515,8) + \\ &+ \frac{0,0162 \cdot 1\,000}{28,3} + (0,102 + 1) \cdot (49,6 - 8,6) = 582 - 57,8 + 5,7 + 45,2 = 575,1 \text{ кал}. \end{aligned}$$

Количества свежего пара на стороне кривошипа и на стороне крышки находятся в соотношении  $31,36:28,3 = 1,107$ . Поэтому от 1 кг свежего пара в конденсатор попадают

$$\frac{1,107 \cdot 562,6 + 575,1}{2,107} = 568 \text{ кал}.$$

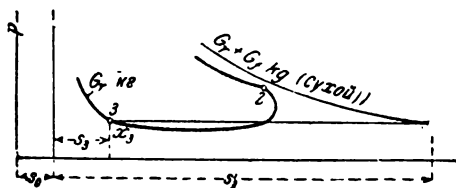
Если во время испытания замерено количество теплоты  $W_c$ , отводимое в час с водой конденсатора, то уравнение (2) может быть проверено. Теплота, отдаваемая конденсатору при рабочем процессе одной полости цилиндра, будет тогда

$$Q_{II} = \frac{W_c}{120 \cdot n},$$

в том случае если пар от цилиндра до конденсатора не потерял тепла. Если же в течение часа было потеряно количество тепла примерно  $W'_c$  (например, в случае включения подогревателя питательной воды), то

$$Q_{II} = \frac{W_c + W'_c}{120 \cdot n}.$$

Если согласно этому в уравнении (2)  $Q_{II}$  рассматривать как известное, то может быть определена какая-либо другая из величин, стоящих в этом уравнении, например,  $x_3$  или  $Q_2'$ . Что касается  $x_3$ , то при его определении нельзя ожидать большой точности, так как содержащаяся в мятом паре теплота за счет влажности (или перегрева) весьма мала по отношению к прочим количествам теплоты. Гораздо выгоднее определение  $Q_2'$ , значение которого служит проверкой при экстраполяции линии 2'—3'.



Фиг. 148.

**Пример.** В решенном выше примере было замерено количество воды, которое в течение часа выпускается вспыскивающим конденсатором, равное 14 400 кг/час, причем вспыскиваемая вода подогревалась с 9,8° до 27,8°, следовательно,  $t = 18^\circ$ .

В теплой воде содержится 451 кг конденсата (конденсированный свежий пар), следовательно, количество вспыснутой воды равно

$$14\,400 - 451 = 13\,949 \text{ кг.}$$

Для ее нагревания израсходовано и отдано паром

$$13\,949 \cdot 18 \text{ кал.}$$

следовательно, на 1 кг свежего пара приходится

$$\frac{13\,949 \cdot 18}{451} = 557 \text{ кал.}$$

На каждый килограмм самого конденсата приходится собственная теплота в 27,8 кал (сверх 0°). Так как температура питающей воды была 8,5°, то от 1 кг конденсата в конденсатор переходит еще  $27,8 - 8,5 = 19,3 \text{ кал}$ . Следовательно, 1 кг свежего пара отдает конденсатору

$$557 + 19,3 = 576,3 \text{ кал.}$$

в то время как подсчет по индикаторной и тепловой диаграмме давал 568 кал. Принимая во внимание трудность подобных опытов, можно считать, что совпадение удовлетворительное. Поэтому можно сделать заключение, что приведенный выше подсчет количеств тепла  $Q_2$ , перешедшего к пару от стенок цилиндра, достаточно точен. Если рассматривать 576,3 кал как действительное значение всей теплоты конденсата, то количество теплоты  $Q_2$  должно было бы быть приблизительно еще на 7 кал/кг больше, чем подсчитано.

Линия выпуска 2—3 (фиг. 137) на энтропийной диаграмме предполагаемого кругового процесса точно такая же, как и линия расширения, так как в этом круговом процессе вес (влажного) пара, находящегося в цилиндре, не изменяется. Паросодержание (кажущееся) подсчитывают для ряда точек линии выпуска как отношение действительного, выявленного из индикаторной диаграммы объема к объему сухого пара одинакового веса, изображенного абсциссами линии сухого насыщенного пара (фиг. 139). Эти значения вносят в энтропийную диаграмму и получают, таким образом, кривую 2'—3' (фиг. 138 и 144).

Площадь под линией 2'—3' есть количество тепла  $Q_{II}'$ , которое в круговом процессе (термодинамическом) должно быть отнято от пара на пути 2—3 (фиг. 137).



Чтобы установить связь этой теплоты с теплотой, которая должна быть отнята от пара при действительном процессе в конденсаторе, мы должны их составить из отдельных величин, каковыми являются:

1. Изменение внутренней энергии пара между точками 2—3

$$(G_r + G_f) u_2 - (G_r + G_f) u'_3,$$

где  $u'_3$  — внутренняя энергия 1 кг в точке 3 кругового процесса и где

$$u'_3 = q_3 + x'_3 \rho_3$$

при

$$x'_3 = \frac{s_0 + s_3}{s_0 + s_3}.$$

2. Внешняя работа  $AL_2$  имеет ту же величину, что и выше. Следовательно, все количество теплоты, отнимаемое при круговом процессе,

$$Q'_{II} = (G_r + G_f) u_2 - (G_r + G_f) u'_3 + AL_2.$$

В действительном процессе эта теплота была

$$Q_{II} = (G_r + G_f) u_2 - G_r u_3 + AL_2 + (G_r + G_f) Q'_2.$$

Разность этих теплот будет

$$Q_{II} - Q'_{II} = (G_r + G_f) u'_3 - G_r u_3 + (G_r + G_f) Q'_2.$$

Подставляя значения  $u'_3$  и  $u_3$ , имеем

$$\begin{aligned} Q_{II} - Q'_{II} &= (G_r + G_f) (q_3 + x'_3 \rho_3) - G_r (q_3 + x_3 \rho_3) = \\ &= G_f q_3 + \rho_3 [x'_3 (G_r + G_f) - x_3 G_r] + (G_r + G_f) Q'_2. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь

$$G_r = V_h (s_0 + s_3) \gamma_3$$

при  $\gamma_3$ , дающем действительный удельный вес остающегося мягого пара в точке 3:

$$\gamma_3 = \frac{1}{x_3 v_{s_3}},$$

следовательно,

$$G_r = V_h \frac{s_0 + s_3}{x_3 v_{s_3}}. \quad (4)$$

Далее, имеем

$$G_r + G_f = V_h (s_0 + s'_3) \frac{1}{v_{s_3}}.$$

Поэтому в уравнении (3) первый член в скобках

$$x'_3 (G_r + G_f) = V_h \frac{s_0 + s'_3}{v_{s_3}} \frac{s_0 + s_3}{s_0 - s'_3} = V_h \frac{s_0 + s_3}{v_{s_3}}$$

и согласно уравнению (4) второй член в скобках

$$x_3 G_3 = V_h \frac{s_0 + s_3}{v_{s_3}}.$$

Таким образом оба выражения в квадратных скобках уравнения (3) равны и, следовательно,

$$Q_{II} - Q'_{II} = G_f q_3 + (G_r + G_f) Q'_2. \quad (5)$$

Поэтому площадь под кривой  $2'—3'$  на энтропийной диаграмме фиг. 144, т. е. теплота, которая должна быть отнята в предполагаемом круговом процессе (во время процесса выпуска), меньше<sup>1</sup> теплоты, отдаваемой конденсатору (в действительном процессе), на величину  $G_f q_3 + (G_r + G_f) Q'_2$ . Количество теплоты  $G_f q_3$  может быть легко изображено на энтропийной диаграмме. Если нанести пограничную кривую с ординатами, сокращенными в отношении  $\frac{G_f}{G_f + G_r}$ , то площадь  $G_f q_3$  фиг. 144 и будет этой теплотой. Второй член уравнения (5), т. е. теплота, перешедшая от стенок цилиндра к пару, был рассмотрен выше.

Благодаря этому поправочному члену кругового процесса, представляющему собой довольно значительную величину, обуславливается существенная неувязка теплового баланса.

#### д) Период сжатия

Оставшийся в точке 3 пар веса  $G_r$  на пути 3—4 сжимается, причем одновременно между стенками цилиндра и паром происходит теплообмен. Поэтому сжатие происходит не по адиабате. Сообщенная по линии сжатия теплота на индикаторной диаграмме может быть определена только в том случае, если известно начальное состояние пара в точке 3 (раздел „с“). Тогда также будет известно и конечное состояние в точке 4. Согласно первому началу термодинамики изменение внутренней энергии при сжатии равно сумме работы сжатия  $AL_{III}$  и сообщенной теплоты  $G_r Q_{III}$ , следовательно,

$$G_r (u_4 - u_3) = AL_{III} + G_r Q_{III},$$

откуда

$$Q_{III} = u_4 - u_3 - \frac{AL_{III}}{G_r},$$

где

$$u_3 = q_3 + x_3 p_3 \quad \text{и} \quad u_4 = q_4 + x_4 p_4,$$

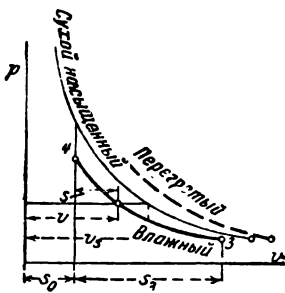
<sup>1</sup> При более пространном рассмотрении оба эти количества теплоты должны быть равны, но согласно вышесказанному это неверно. Выражение  $G_f q_3$  указывает поэтому, что в круговом процессе вода, образовавшаяся из пара, в точке 3 обладает еще температурой пара, следовательно, также и теплотой жидкости  $q_3$ , в то время как в действительном процессе и эта теплота уходит в конденсатор. Это также явствует из приведенного выше опыта с конденсационной машиной. Согласно опыту из 1 кг свежего пара конденсатором было поглощено 576 кал. Напротив, площадь под кривой  $2'—3'$  на энтропийной диаграмме фиг. 144 в примере фиг. 142 содержит лишь 394 кал, или на 1 кг свежего пара 436 кал. (Из общего изменения энтропии, равного 1,065, и средней температуры  $87^\circ \text{C} = 360^\circ \text{ абс.}$  для этой площади получается  $1,065 \cdot 360 = 394$  кал.) Нехватает, следовательно,  $576 - 436 = 140$  кал на 1 кг свежего пара. Согласно уравнению (5) эта недостающая величина составляется примерно из 73 кал для  $q_3$  и 1,14 (58,5 - 11,6) = 54 кал для второго члена выражения. (Относительно остатка см. последний абзац.)

в случае, если в точках 3 и 4 пар насыщен. Если же, как бывает в большинстве случаев, пар в точке 4 перегрет, то рекомендуется применять графический способ.

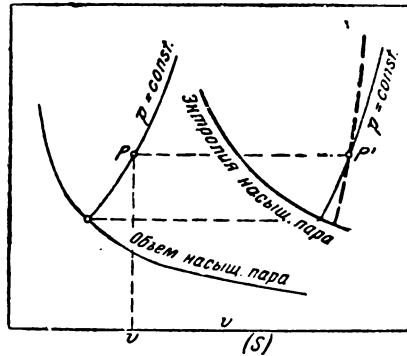
Если нанести на индикаторную диаграмму линию сухого пара, (фиг. 149), то линия сжатия проходит в области перегрева в том случае, если объемы, определенные по диаграмме, больше объемов сухого пара, как это указано на фиг. 149 пунктиром; в противном случае линия сжатия проходит в области насыщения (сплошная линия).

В последнем случае перенос линии сжатия в тепловую диаграмму весьма прост. Паросодержание  $x$  при любом давлении  $p$  равно  $\frac{v_x}{v''}$ , и соответствующая точка отмечается на энтропийной диаграмме.

Если сжатие протекает в области перегрева, то перенос в тепловую диаграмму осуществляется очень просто посредством сетки объемов диаграммы  $Tvs$  (фиг. 150). Сперва определяют для ряда



Фиг. 149



Фиг. 150.

точек линии сжатия действительные удельные объемы. Так как объем в точке 3 известен, то любой объем по линии сжатия  $v$  определяется из пропорции

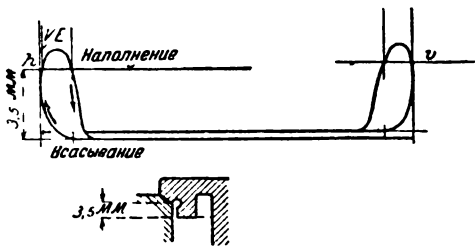
$$\frac{v}{v''} = \frac{s_0 + s}{s_0 + s_8}.$$

На линии  $p = \text{const}$  в сетке объемов диаграммы  $Tvs$  находят точку с удельным объемом  $v$ . Соответствующая точка  $P'$  на энтропийной диаграмме лежит на той же высоте фиг. 150.

Одновременно определяется соответствующая температура и посредством ряда точек проводится кривая, соответствующая изменению энтропии по линии сжатия, и получается сообщаемое или отнимаемое тепло в виде площади под этой кривой.

Если обратимся к нашему примеру (фиг. 141), то получим следующие результаты. Предположим, что в точке 3 фиг. 141 оставшийся пар сухой насыщенный, тогда линия сухого насыщения, нанесенная по таблицам для пара, имеет положение, указанное на фиг. 141. Следовательно, пар при сжатии сильно перегрет, в осо-

бенности во второй половине. В действительности это не имеет места. Крутой подъем линии сжатия, начиная приблизительно с  $0,6 \text{ ата}$ , вызывается притоком небольших количеств свежего пара. Клапан выпуска имеет форму, указанную на фиг. 151. Согласно диаграмме подъема клапанов (фиг. 151) подъем клапана начинается значительно раньше, чем в точке предварения выпуска, а именно, как раз при том положении поршня, где начинается линия сжатия. В начальный момент пар входит через очень узкую кольцевую щель между седлом и буртиком клапана, равную  $3,5 \text{ мм}$  (фиг. 151).



Фиг. 151.

При этих условиях перенос линии сжатия индикаторной диаграммы в тепловую имеет смысл лишь для отрезка линии от начала до приблизительно  $0,6 \text{ ата}$ . Фиг. 142 показывает, что в этой области, где свежий пар еще не добавляется, сжатие протекает почти адиабатически. На фиг. 142 также нанесено дальнейшее протекание

кривой. Высокие температуры не имеют здесь реального значения, но наклон кривой вправо указывает на значительное, хоть и качественное, влияние тепла, подводимого от свежего пара.

Линия, изображающая на энтропийной диаграмме сжатие, на основании сказанного раньше ни в коем случае не отражает действительного процесса, она имеет лишь значение граничной линии для площади общей полезной работы.

### е) Период впуска

Начиная от точки 4 (предварение впуска) к оставшемуся в цилиндре пару  $G_p$  в течение всего периода впуска постепенно присоединяется свежий пар веса  $G_f$ , таким образом, что в точке 1, где впуск кончается, в цилиндре находится  $G_p + G_f$  кг пара.

Свежий пар поступает из паропровода, в который он в свою очередь попадает из котла или перегревателя, давление в которых во время наполнения практически можно считать неизменным. Напротив, перед машиной, т. е. в золотниковой или клапанной коробке, давление более или менее изменяется, в нормальном случае незначительно. Паропровод, пароперегреватель и котел во внимание не принимаются. Мы производили все расчеты, как это делается обычно и на практике для определения тех или иных свойств только паровой машины, с тем состоянием, в котором пар находится непосредственно перед машиной (у пускового вентиля). Ввиду того что давление перед машиной изменяется весьма незначительно, примем некоторое постоянное среднее значение  $p$ .

При впуске в цилиндр наблюдается падение давления пара. Это падение давления, поскольку оно является следствием дросселирова-

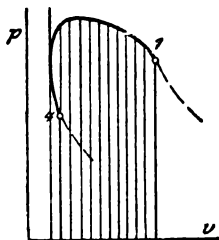
ния, в распределении не вызывает каких-либо изменений тепло-содержания (или полной теплоты  $\lambda$ ). Свежий пар, следовательно, при наполнении приносит с собой в цилиндр количество теплоты (свыше  $0^\circ$ )  $\lambda G_f$ .

Эта теплота производит следующие изменения:

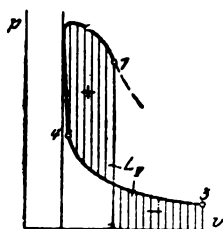
1. Увеличивает внутреннюю энергию содержавшегося в цилиндре сжатого пара. Эта величина —

$$(G_r + G_f) u_1 - G_r u_4.$$

2. Совершает внешнюю механическую работу  $AL_{IV}$  (фиг. 152, заштрихованная площадь).



Фиг. 152.



Фиг. 153.

3. Часть этой теплоты  $G_f Q_{IV}$  переходит к стенкам цилиндра. Вследствие этого будет справедливо следующее равенство:

$$\lambda G_f = (G_r + G_f) u_1 - G_r u_4 + AL_{IV} + G_f Q_{IV}. \quad (6)$$

Поэтому

$$G_f Q_{IV} = \lambda G_f - (G_r + G_f) u_1 + G_r u_4 - AL_{IV},$$

следовательно,

$$Q_{IV} = \lambda - \left(1 + \frac{G_r}{G_f}\right) u_1 + \frac{G_r}{G_f} u_4 - \frac{AL_{IV}}{G_f} \quad (7)$$

есть то количество тепла, которое при наполнении переходит от 1 кг свежего пара к стенкам цилиндра.

Все величины в правой части уравнения (7) на основании сказанного выше считаются известными.

Выявят случаи, как в вышеприведенном примере, что во время сжатия к сжимаемому пару присоединяется свежий пар в незначительном количестве. В этом случае следует рассматривать процесс на пути 3—4—1. Вместо уравнения (6) можно тогда написать аналогичное же уравнение

$$\lambda G_f = (G_r + G_f) u_1 - G_r u_3 + AL_V + G_f Q_V, \quad (8)$$

где  $L_V$  — площадь, изображающая работу на фиг. 153, а  $Q_V$  — тепло, переходящее от пара к стенкам во время сжатия и впуска. Поэтому имеем

$$Q_V = \lambda - \left(1 + \frac{G_r}{G_f}\right) u_1 + \frac{G_r}{G_f} u_3 - \frac{AL_V}{G_f}. \quad (9)$$

**Пример.** Для приведенного выше испытания определить количество тепла, которое пар сообщил стенкам цилиндра во время периодов сжатия и впуска, как со стороны кривошипа, так и со стороны крышки.

Принимая во внимание, что во время сжатия добавляется свежий пар, применим уравнение (9).

Так как давление пара перед машиной равно 9,8 *ата*, температура—200° С, то по диаграмме *IS*

$$\lambda = 677 \text{ кал/кг,}$$

далее, на основании сказанного раньше для стороны кривошипа имеем

$$G_r = 4,26 \text{ г, } G_f = 31,36 \text{ г, т. е. } \frac{G_r}{G_f} = 0,136,$$

$$u_1 = q_1 + x_1 p_1,$$

откуда  $x_1 = 0,775$  и вследствие  $p_1 = 7,7 \text{ ата}$   $q_1 = 169,5$ ;  $p_1 = 445,1 \text{ кал}$ , следовательно,  $u_1 = 169,5 + 0,775 \cdot 445,1 = 514,5 \text{ кал}$ .

$$u_8 = q_8 + x_8 p_8,$$

откуда  $x_8 \approx 0,95$ , и так как  $p_8 = 0,4 \text{ ата}$  и  $q_8 = 75,8 \text{ кал}$ ,  $p_8 = 518,8$   $u_8 = 565,3$ .

Для определения  $L_V$  находим среднее давление для двух заштрихованных площадок (фиг. 153); отнесенное к ходу оно будет равно 0,45 *ата* и при рабочем объеме в 38 *А* работа

$$AL_V = \frac{10\,000 \cdot 0,48 \cdot 38}{427 \cdot 1\,000} = 0,401 \text{ кал.}$$

Уравнение (9) дает следующее:

$$Q_V = 677 - (1 + 0,136) 514,5 + 0,136 \cdot 565,3 - \frac{0,401}{0,031 \cdot 38} = \\ = 677 - 584 + 77 - 13 = 157 \text{ кал.}$$

Для стороны крышки имеем

$$G_r = 2,91 \text{ г, } G_f = 28,3 \text{ г, } \frac{G_r}{G_f} = 0,103, \quad x_1 = 0,81, \quad q_1 = 169,5 \text{ кал,}$$

$$p_1 = 445,1 \text{ кал, } u_1 = 169,5 + 0,81 \cdot 445,1 = 530; \quad x_8 = 0,95, \quad p_8 = 0,4;$$

$u_8 = 565,3 \text{ кал}$ ; среднее давление площади работы равно 0,361 *ата*,  $AL_V = 0,305 \text{ кал}$ , поэтому

$$Q_V = 677 - (1 + 0,103) 530 + 0,103 \cdot 565,3 - \frac{0,325}{0,0283} = \\ = 677 - 585 + 58,2 - 12 = 138 \text{ кал.}$$

Как видно, со стороны крышки пар отдает стенкам меньшее количество тепла по той причине, что канал для подвода свежего пара отлит на цилиндре со стороны крышки, благодаря чему цилиндр с этой стороны нагревается сильнее.

Таким образом при впуске и сжатии свежий пар со стороны кривошипа отдает стенкам  $157 \cdot \frac{100}{677} = 23,2\%$  от содержащегося в нем тепла и  $20,4\%$  отдает со стороны крышки.

В тепловой диаграмме для кругового процесса (фиг. 138 и 154) площадь, лежащая под линией  $3' 4' 1'$ , дает количество тепла, которое сообщается 1 *кг* смеси воды и пара за время между началом сжатия и концом наполнения. Для подсчета количества тепла, которое

при круговом процессе переходит к стенкам цилиндра, составим уравнение, подобное уравнению (8), и увидим, что тепло, передаваемое стенкам при круговом процессе, на  $G\mathcal{A}_3$  больше, чем при действительном процессе.

Доказательство этого ведется точно таким же образом, как и для процесса выпуска, а потому может быть здесь опущено, так как общий тепловой баланс требует, чтобы величина  $G\mathcal{A}_8$ , на которую тепло, отнятое от пара при выпуске, оказалось меньше, появилась бы вновь в виде добавочного члена к теплу, подведенному к пару в остальной части кругового процесса.

Теплота, приносимая паром, при каждом рабочем ходе будет  $G_r\lambda$ . В 1 кг пара содержится теплота  $Q$  (фиг. 154), а при одном рабочем ходе, следовательно,

$$(G_r + G_f) Q.$$

Разность

$$G\lambda - (G_r + G_f) Q$$

есть количество тепла, передаваемое стенкам при предполагаемом круговом процессе. Но последнее на  $G\mathcal{A}_8$  больше, чем в действительном процессе, так что действительное тепло стенок на  $G\mathcal{A}_3$  меньше этой разности. Если обозначить через  $Q_v$  теплоту стенок для 1 кг свежего пара, то для одного рабочего хода имеем  $G_f Q_v$ .

Следовательно,

$$G_f Q_v = G\lambda - (G_r + G_f) Q - G\mathcal{A}_3,$$

откуда

$$Q_v = \lambda - \left(1 + \frac{G_r}{G_f}\right) Q - q_8. \quad (10)$$

Для того чтобы получить из энтропийной диаграммы кругового процесса истинное значение теплоты стенок  $Q_v$ , надлежит площадь  $Q$  умножить на  $1 + \frac{G_r}{G_f}$  и эту величину, а также теплоту жидкости для 1 кг, при состоянии в момент начала сжатия отнять от полной теплоты 1 кг свежего пара.

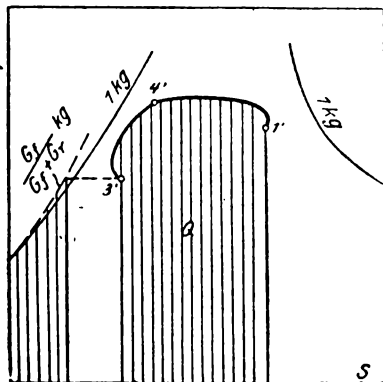
На изображенном в энтропийной диаграмме фиг. 142 примере для стороны крышки

$$Q = 418 \text{ кал/кг}$$

и по имеющимся ранее величинам  $\frac{G_r}{G_f} = 0,103$  и  $q_8 = 75,4 \text{ кал}$ ,  $\lambda = 677$  получим

$$Q_v = 677 - 1,103 \cdot 418 - 75,4 = 139,6 \text{ кал/кг.}$$

При подсчете раньше было найдено  $Q_v = 138 \text{ кал}$ , что весьма близко подходит к полученному здесь значению.



Фиг. 154.

## ф) Использование тепла в вышеразобранном примере (сторона крышки)

Тепло, превращенное в индикаторную работу, — среднее индикаторное давление со стороны крышки  $p_m = 2,14 \text{ ата}$ , рабочий объем  $38,4 \text{ л}$ , поэтому индикаторная работа со стороны крышки за один оборот будет

$$L_i = \frac{10\,000 \cdot 2,14 \cdot 38,4}{1\,000} = 822 \text{ кг} = 1,927 \text{ кал.}$$

Количество свежего пара  $28,3 \text{ г}$ . Поэтому работа, выраженная в калориях, для  $1 \text{ кг}$  свежего пара

$$AL_i = \frac{1,927 \cdot 1\,000}{28,3} = 68,2 \text{ кал.}$$

или по отношению к теплу свежего пара  $68,2 \cdot \frac{100}{677} = 10,05\%$ . Во время выпуска (и сжатия) от каждого килограмма свежего пара к стенкам переходит  $138 \text{ кал}$ , следовательно, вдвое больше того количества, которое превращается в индикаторную работу, и эта последняя цифра составляет  $20,4\%$  теплоты свежего пара.

Во время расширения от стенок возвращается к пару  $1,67 \text{ кал}$ .

Так как при одном ходе работает  $0,0312 \text{ кг}$ , из которых  $0,0283 \text{ кг}$ , или  $28,3 \text{ г}$ , свежего пара, то возвращенное количество тепла для  $1 \text{ кг}$  свежего пара

$$\frac{1,67 \cdot 1\,000}{28,3} = 591 \text{ кал.}$$

Тепло, перешедшее во время выпуска к стенкам,

$$59,1 \cdot \frac{100}{138} = 42,8 \%$$

следовательно, величина — довольно значительная. При этом нужно обратить внимание на то, что большая часть этого обратного потока имеет значительно более низкую температуру, чем свежий пар, и поэтому обладает также значительно меньшей работоспособностью, нежели то же количество свежего пара. В начале расширения стенки еще воспринимают тепло;  $59,1 \text{ кал}$  есть избыток тепла, который во время расширения отдан стенкам, по сравнению с количеством, ими воспринятым.

Во время выпуска на  $1 \text{ кг}$  свежего пара от стенок к пару переходят еще  $53 \text{ кал}$ . Вместе с теплотой, возвратившейся при расширении, это составляет  $53 + 59,1 = 112 \text{ кал}$ , так что к началу сжатия в стенках еще находятся  $138 - 112 = 26 \text{ кал}$  тепла из переданного к стенкам во время выпуска. Незвестная часть этого тепла отдается стенкам наружу радиацией и исчезает. Остаток в начале сжатия еще может возвратиться к пару, следовательно, сжатие может начинаться при сообщении тепла. Так как в нашем примере вскоре после начала сжатия свежий пар поступает неизвестными количествами, то определить этот остаток тепла невозможно. Сжатие начинается, насколько это видно, почти адиабатически, что указывает на то обстоятельство, что остаток тепла очень невелик, или на то, что тепловой обмен между паром и стенками вследствие незначительного перепада температур происходит очень медленно. С возрастающей степенью сжатия и соответственно возрастающей температурой сжатия он может вскоре вовсе прекратиться.

Из  $53 \text{ кал}$  тепла, сообщенного пару во время выпуска,  $44 \text{ кал}$  уходят вместе с выходящим паром. Это составляет  $44 \cdot \frac{100}{138} = 32\%$  от тепла, сообщенного во время выпуска стенкам; эти  $32\%$  бесполезно проходят через машину.

В общем в конденсатор поступают  $575 \text{ кал}$  теплоты свежего пара.



Так как 68,2 *кал* превращаются в индикаторную работу, то общее количество тепла можно считать равным

$$575 + 68,2 = 643,2 \text{ кал.}$$

Следовательно, невязка подсчета с опытом равна

$$677 - 643,2 = 33,8 \text{ кал.}$$

или вернее, ввиду того что пар образуется из воды температуры 8,5°, невязка будет только  $33,8 - 8,5 = 25,3 \text{ кал.}$  которые можно считать тепловой потерей вследствие теплопроводности и лучеиспускания. Это составляет  $25,3 \cdot \frac{100}{668,5} = 3,8\%$  теплоты свежего пара.

## 65. Паровые машины, работающие перегретым паром давления 60 *ата* по Шмидту (Wilhelm Schmidt)

Примерно до 1910 г. для работы в поршневых паровых машинах и паровых турбинах применялся пар давления не свыше 20—25 *ата*, ввиду того что при более высоких давлениях термический к. п. д. увеличивается с давлением сравнительно медленно (гл. 63, заключение), в то время как затруднения при выполнении конструкции машин и в особенности паровых котлов становятся значительно больше. Более высокие давления были применены в отдельных случаях только в виде опыта (т. I, гл. 54).

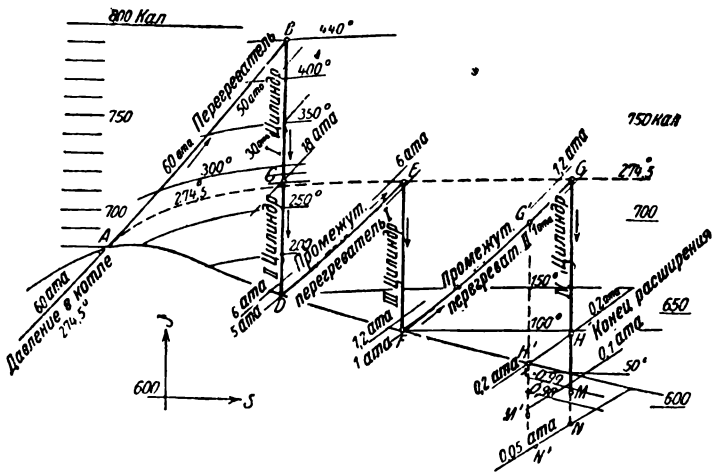
Лишь основателю современных паровых машин Шмидту после исчерпывающих опытных работ, начавшихся в 1910 г., удалось сконструировать паровую машину, работающую паром высокого давления приблизительно в 60 *ата*; эта машина оказалась надежной в работе и обладала значительно меньшим расходом тепла на единицу мощности, чем все применявшиеся ранее машины, работавшие паром низкого давления<sup>1</sup>.

Дальнейший успех в развитии конструкций паровых машин был возможен лишь благодаря применению новых принципов и открытий, постепенно появившихся в процессе опытных работ.

Можно прямо сказать, что на основании предыдущего опыта и настоящего развития термодинамики применение пара столь высокого давления без сильного перегрева не может дать существенного повышения к. п. д. Если мы имеем в начале сухой насыщенный пар при давлении 60 *ата*, то при адиабатическом расширении до одной атмосферы согласно диаграмме IIIa (т. I) или IIIa (У) пар в конце расширения будет иметь влажность примерно 22%, а при расширении до 0,1 *ата* — примерно 28%. К этому присоединяется еще повышение влажности за счет теплового обмена со стенками цилиндра. Следовательно, если также производить расширение пара в трех-четырех последовательно включенных цилиндрах, то в особенности непростоизначально работают цилиндры низкого давления, и выгода в высоком термическом к. п. д. теряется за счет начальной конденсации. Потери на начальную конденсацию уже при обычных давлениях в 9—12 *ата* послужили причиной к применению перегретого пара (т. I, глава 83); тем более необходимым является перегрев при давлении пара в 60 *ата*. Поэтому Шмидт перегревает пар при давлении в 60 *ата* от температуры насыщения 274,5° приблизительно до 440° С, следовательно, значительно выше существовавшего до сих пор предела — около 350° С. Но и в этом случае пар при 60 *ата* и 440° С при адиабатическом расширении приблизительно до 5 *ата* достигает уже предела насыщения (фиг. 155, точка D), так что вопреки высокому начальному перегреву цилиндры среднего и низкого давления работали бы насыщенным и влажным паром. Работа низких ступеней давления значительна в особенности при применении конденсаторов, и Шмидт

<sup>1</sup> VDI, 1921 г., стр. 663. O. H. Hartmann, Hochdruckdampf bis zu 60 at in der Kraft- und Wärmewirtschaft. (Доклад на собрании VDI, 1921 г.)

нашел, что заметное улучшение к. п. д. достигается только в том случае если пар перед входом в цилиндр среднего или низкого давления подвергается перегреву. Однако он не применяет в данном случае промежуточного перегревателя, омываемого продуктами сгорания того же котла или перегревателя с собственной топкой, а для перегрева применяет насыщенный пар давления, равного давлению в котле 55—60 *атм*. Так как этот пар обладает температурой в 274,5°, то при достаточно большой поверхности нагрева промежуточного пароперегревателя сухой, насыщенный пар, отходящий от цилиндра высокого давления, расширившись до 5 *атм* и имея температуру всего лишь 151°, может быть перегрет весьма значительно, т. е. до температуры 274,5 — 151 = 123,5°. Таким образом в низких ступенях давления работает пар примерно при 5 *атм* давления и 274,5° (точка *E* фиг. 155). Если теперь этот пар адиабатически расширяется в третьем цилиндре, то примерно при 1 *атм* он вновь достигает предела насыщения (точка *F* фиг. 155). Для того чтобы в четвертом цилиндре, который должен работать между 1 *атм* и давлением в кон-



Фиг. 155.

денсаторе, равном от 0,1 до 0,05 *атм*, понизить конденсационные потери, пар, выходящий из третьего цилиндра, еще раз перегревается свежим паром из котла, следовательно, в лучшем случае опять до 274,5° (точка *G* на диаграмме *IS*, фиг. 155). Если этому пару, перегретому примерно на 274,5—100,5=174°, дать возможность адиабатически расширяться до конечного давления 0,2 *атм* (в конце хода, точка *H'*, фиг. 155), то его температура падает примерно до 100°, таким образом он оказывается перегретым, так как при давлении 0,2 *атм* он имеет температуру насыщения лишь около 60°. Перегрев равен 100 — 60 = 40°. Для того чтобы в цилиндре низкого давления достигнуть предела насыщения как раз к концу хода расширения, достаточно незначительного промежуточного перегрева, а именно до точки *G'* (фиг. 155), температура в которой равна 255°.

Далее, пар обычно переходит в конденсатор, причем еще совершается работа перепада давления от 0,2 *атм* до давления в конденсаторе, равного приблизительно 0,05 *атм*. Расход тепла, подсчитанный для 1 кг пара, проходящего через паровую машину, состоит из следующих частей:

1. Теплота 1 кг перегретого пара при 440° и 60 *атм* давления, состоящая из теплоты жидкости  $q = 285,3$  *кал*, теплоты парообразования  $r = 392$  *кал*

<sup>1</sup> Согласно данным Гартмана (Hartmann) практически пар перегревается примерно только до 226°.

и теплоты перегрева от температуры насыщения до  $440^\circ$ . Так как удельные теплосемкости в этой области неизвестны, последняя величина не может быть получена подсчетом. Более надежным оказывается определение теплоты, затраченной на перегрев, графически. Из диаграммы III (т. II) видно, что она будет выражаться цифрой около  $793 \text{ кал}$  (считая от  $0^\circ \text{ C}$ ).

Если средняя температура питательной воды равна  $15^\circ \text{ C}$ , то общий расход тепла для  $1 \text{ кг}$  перегретого пара выражается  $793 - 15 = 778 \text{ кал}$ . (Теплота перегрева сама по себе составляла бы  $793 - 285,3 - 392 = 115,7 \text{ кал}$ , следовательно, средняя теплосемкость  $c_{\text{ср}} = \frac{115,7}{165,5} = 0,70$ .)

2. Теплота перегрева в первом промежуточном пароперегревателе между температурой насыщения ( $151^\circ$ ) и  $274,5^\circ$  (фиг. 155) равна примерно  $61 \text{ кал}$  (согласно новейшим мюнхенским опытам, диаграмма III в приложении,  $c_{\text{ср}} = 0,504$ , следовательно, теплота перегрева  $0,504 \cdot 123,5 = 62,2 \text{ кал}$ ).

Такое же количество теплоты отнято от пара высокого давления первым промежуточным пароперегревателем, благодаря чему  $\frac{62,2}{392} = 0,16 \text{ кг}$  пара конденсируются в воду. Если эта вода вновь подводится к котлу, то для ее вторичного испарения, в том случае если она попадает в котел, не теряя своей температуры, потребуются затратить теплоту парообразования, равную всего лишь  $392 \text{ кал}$  на  $1 \text{ кг}$ , следовательно, всего  $0,16 \cdot 392 = 62,2 \text{ кал}$ . Расход теплоты жидкости для этой части испаряющейся в котле воды мог бы возникнуть только вследствие того, что при обратном ходе имело бы место охлаждение за счет теплопроводности. Эти потери должны быть очень ограничены, в данном же теоретическом случае они должны, как и все прочие тепловые потери, отсутствовать.

3. Теплота перегрева в третьем промежуточном перегревателе. Эта последняя согласно диаграмме III составляет примерно  $83 \text{ кал}$  (согласно диаграмме III в приложении  $c_{\text{ср}} = 0,472$ , следовательно, теплота перегрева выразится  $0,472 \cdot 174 = 82,1 \text{ кал}$ ).

Если перегрев производится только до температуры  $225^\circ$ , то необходимо затратить  $0,472 \cdot 124,5 = 58,8 \text{ кал}$ . Сконденсировавшийся во втором пароперегревателе пар весом  $\frac{82,1}{392} = 0,21 \text{ кг}$  или  $\frac{58,8}{392} = 0,15 \text{ кг}$  возвращается в котел без тепловых потерь, и ему при вторичном испарении нужно сообщить теплоту парообразования, следовательно,  $82,1$  или  $58,8 \text{ кал}$ .

Таким образом общий расход тепла

$$Q = 778 + 62,2 + 82,1 = 922,3 \text{ кал}$$

или

$$Q' = 778 + 62,2 + 58,8 = 899,0 \text{ кал.}$$

Совершенная работа составляется, как это указано ниже. Падение тепла используемое при полном расширении с  $60 \text{ атм}$  и  $440^\circ$  до примерно  $5 \text{ атм}$  и линии насыщения согласно фиг. 155, будет  $136 \text{ кал}$  (отрезок  $BD$ ). В машине Шмидта это падение используется последовательно в двух цилиндрах, из которых первый работает в пределах между  $60$  и  $18 \text{ атм}$ , а второй между  $18$  и  $5 \text{ атм}$ .

В третьем цилиндре при полном расширении между  $5$  и  $1 \text{ атм}$  используется работа, равная  $80 \text{ кал}$ .

В четвертом цилиндре работа составляется из теплового перепада между  $1 \text{ атм}$  и  $0,2 \text{ атм}$ , отрезок  $GH = 83 \text{ кал}$ , или  $G'H' = 76 \text{ кал}$ , и из работы полного давления между  $0,2 \text{ атм}$  в цилиндре и  $0,05 \text{ атм}$  в конденсаторе. Удельный объем в точке  $H$  ( $0,2 \text{ атм}$ ,  $95^\circ$ ) согласно диаграмме IIIа, т. I  $v_e = 8,7 \text{ м}^3/\text{кг}$ , в точке  $H'$  он равен объему насыщенного пара для  $0,2 \text{ атм}$ , следовательно,  $v_e' = 7,8 \text{ м}^3$ . Поэтому в первом случае работа будет

$$(0,2 - 0,05) \cdot 10\,000 \cdot \frac{8,7}{427} = 30,5 \text{ кал,}$$

во втором случае

$$(0,2 - 0,059) \cdot 10\,000 \cdot \frac{7,8}{427} = 27,4 \text{ кал.}$$

Таким образом при перегреве до  $274,5^\circ$  работа четвертого цилиндра равна  $83 + 30,5 = 113,5 \text{ кал.}$ , при перегреве до  $225^\circ$  будет  $76 + 27,4 = 103,4 \text{ кал.}$

Следовательно, полная работа, совершаемая 1 кг пара, в машине

$$AL = 136 + 80 + 113,5 = 329,5 \text{ кал}$$

или

$$AL = 136 + 80 + 103,4 = 319,4 \text{ кал.}$$

Таким образом от всего затраченного тепла без учета потерь в работу пре-  
вращается часть

$$\eta_t = \frac{329,5}{922,3} = 0,357$$

или

$$\eta_t = \frac{319,4}{899,0} = 0,356.$$

Следовательно, термический к. п. д. одинаков, независимо от того, производится ли перегрев в цилиндре низкого давления до температуры воды в котле, равной  $274,5^\circ$  или только до  $225^\circ$ . Так как при расходе 1 кал тепла получается 0,357 кал. работы и на 1 л. с. ч. = 632,3 кал., то затрата тепла будет  $\frac{632,3}{0,357} = 1771 \text{ кал.}$  Если бы расширение с 60 ата и  $440^\circ$  до 0,05 ата

производилось адиабатически без промежуточного перегрева, то согласно диаграмме III должна бы получиться работа, эквивалентная 300 кал. Термический к. п. д. был бы, следовательно,  $\eta_t = \frac{300}{778} = 0,385$ , так как затрата тепла равна 778 кал. Поэтому чисто теоретически процесс с двойным промежуточным перегревом имеет мало преимуществ перед процессом без перегрева, практически же первый процесс является более выгодным, так как он уменьшает весьма значительно потери на начальную конденсацию.

В действительной машине относительный индикаторный к. п. д. (по отношению к адиабатической идеальной работе) вследствие неизбежных тепловых потерь и потерь на мятне пара не больше  $85\%$ , так что из затраченного тепла в индикаторную работу может превратиться не более

$$\eta_{oi} = 0,357 \cdot 0,85 = 0,30.$$

Это соответствует наименьшему возможному расходу тепла

$$\frac{1771}{0,85} = 2\,080 \text{ кал на и. л. с. ч.}$$

Механический к. п. д. четырехцилиндровой машины должен был бы в наимыгоднейшем случае равняться  $90\%$ , так что эффективный к. п. д. будет равен

$$\eta_e = 0,30 \cdot 0,90 = 0,27.$$

Это соответствовало бы затрате тепла в

$$\frac{2\,080}{0,90} = 2\,311 \text{ кал на э. л. с. ч.}$$

Четырехцилиндровая паровая машина Шмидта высокого давления, работающая перегретым паром с двойным перегревом, имеет у цилиндров высокого давления диаметры 135 и 240 мм, ход поршня 400 мм (оба цилиндра простого действия); диаметры цилиндров низкого давления 285 и 650 мм, ход

поршня 600 мм (двойного действия) при числе оборотов 150 в минуту. При испытаниях этой машины (19 мая 1921 г.) Гартман, получил следующие данные:

	V	I	II	III	IV цилиндре
Давление впуска пара		55	17,8	4,9	0,8 <i>ата</i>
Температура впуска пара		435°	297°	260°	226° C
Температура выпуска пара		300°	185°	100°	—
Индикаторная мощность		35,2	27,7	36,75	47,75 <i>и. л. с.</i>

Следовательно, общая мощность равнялась 147,4 *и. л. с.* при среднем числе оборотов 147,8 в минуту, давление в конденсаторе было 0,05 *ата*. Расход тепла оказался равным 2070 *кал/и. л. с. ч.*<sup>1</sup>

С подобной же машины проф. Франке (Franke) (15 июня 1921 г.) при 57,5 *ата* давления в котле и 55,5 *ата* в цилиндре высокого давления, при температуре в первом цилиндре 465°, во втором—298°, в третьем—263,3° и в четвертом—229° и давлении в конденсаторе 0,039 *ата* получил мощность 149,6 *и. л. с.* при 146,6 об/мин, расход тепла при этом равнялся 2065 *кал/и. л. с. ч.*<sup>2</sup>, а абсолютный индикаторный к. п. д.  $\eta_i = 0,306$ .

На основании этих данных можно считать, что паровая машина Шмидта имеет расход тепла приблизительно на 20% меньше, чем существовавшие до сих пор поршневые машины и турбины<sup>3</sup>.

## 66. Истечение из резервуаров ограниченной емкости

**Обзор возможных случаев и оснований для расчета.** Если резервуар, наполненный газом или паром давления  $p_0$ , соединен трубкой с другим резервуаром, в котором находится газ при более низком давлении  $p_a$ , то произойдет истечение газа из первого резервуара во второй. При этом начальное давление в первом постепенно падает, и когда оно сделается равным давлению  $p_a$  во втором резервуаре, то истечение прекращается. Задача состоит в определении времени, по истечении которого давление в первом резервуаре примет некоторое значение, находящееся по величине между  $p_0$  и  $p_a$ , а также определения всего времени, потребного для истечения, или обратно, подсчета падения давления в заданное время.

1. Наиболее простой случай — это случай, когда резервуар обладает постоянной емкостью  $V$  и имеет отверстие постоянного сечения  $F$ , соединенное с очень большим пространством, давление в котором  $p_a$  не изменяется, несмотря на приток газа или пара. Если предположить, что открытие (вначале закрытого) отверстия обуславливает некоторую затрату времени, то практически этот случай имеет значение только тогда, когда отверстие по отношению к объему первого резервуара весьма мало, так что временем открытия по сравнению со всем временем истечения можно пренебречь.

<sup>1</sup> Тепло, потребное для промежуточных перегревателей, здесь учтено. Тепловые потери с охлаждающей водой, повидимому, не были замерены.

<sup>2</sup> Согласно VDI, 1921 г., стр. 1045. Гейльман (Heilmann) на локомотиве в 350 *л. с.* с прямоточной машиной компаунд Вольфа (R. Wolf) при 15,1 *ата* давления и 338° температуры пара установил расход тепла в машине в 2830 *кал/и. л. с. ч.*

<sup>3</sup> Кроме того, см. VDI, 1922 г., стр. 345. Die Wärme der Kolbendampfmaschine (von Heilmann u. Hartmann).

Этот случай и будет точно соответствовать действительности для той части времени истечения, когда отверстие совершенно открыто.

2. Задача оказывается более сложной, если живое сечение отверстия во время истечения меняется приблизительно так, что вначале  $f=0$ , а потом постепенно увеличивается до  $F$ , при этом приходится еще принимать во внимание закон изменения живого сечения в зависимости от времени. Это, например, имеет место при истечении из цилиндра паровых машин и двигателей внутреннего сгорания. Здесь время постепенного открытия (или закрытия) составляет значительную часть от всего времени распределения выпуска или впуска газа. Весьма часто случается, что орган выпуска в момент достижения максимального открытия тотчас же вновь начинает закрываться. К этому присоединяется еще то обстоятельство, что как раз время постепенного открытия является наиболее важным для выравнивания давления (предварение выпуска).

3. В обоих предшествующих случаях объем резервуара во время истечения оставался неизменным. Однако если этим резервуаром является цилиндр, с одной стороны которого находится подвижной поршень, то это условие изменяется. Тогда изменение объема обуславливается не только величиной открытия живого сечения, а также и изменением объема цилиндра вследствие движения поршня.

Наиболее важным случаем подобного рода является истечение из цилиндров паровых машин и двигателей внутреннего сгорания во время обратного хода поршня.

В каждом из трех случаев объем  $V_2$ , в который происходит истечение, может быть также сравнительно мал, например, величины порядка объема  $V_1$ , из которого происходит истечение. Тогда во время истечения меняется не только  $p_i$ , а также  $p_0$ . При этом и  $V_2$  может быть переменной величиной. Этот случай может быть, например, при истечении из цилиндра при одновременном его наполнении.

Для всех трех указанных случаев существуют следующие общие точки зрения:

а) Мгновенный расход определяют по обычным формулам истечения из отверстий (т. I, гл. 64 и 70), следовательно, в том предположении, что отверстие по сравнению с поперечным сечением резервуара относительно очень мало. Сжатие (уменьшение объема) струи и сопротивления течению в отверстии определяются коэффициентом истечения  $\mu$ ; согласно этому

$$G_{сек} = \mu G_{0сек}, \quad (1)$$

где  $G_{0сек}$  — вес, вытекающий в секунду без учета потерь от сжатия и сопротивлений течению (т. I, гл. 70).

б) По мере истечения газ, оставшийся в резервуаре, испытывает изменения состояния (расширение или при некоторых условиях сжатие) закон которых может быть различен и может зависеть от разных причин, например, от теплообмена со стенками.

Если опораживание идет очень быстро, т. е. если отверстие по отношению к объему сосуда велико, то тепловой обмен во время

истечения будет незначителен и поэтому остаток газа будет расширяться адиабатически<sup>1</sup>.

Тогда остатки газов и паров подчиняются закону

$$p_i v_i^k = p_0 v_0^k, \quad (2)$$

где  $k$  — показатель адиабаты (т. I, гл. 12, 24, 26, 50).

Если опораживание происходит медленно само по себе, как, например, первое время при предварении выпуска или при обратном ходе поршня в цилиндрах паровых машин и двигателей внутреннего сгорания, то наблюдается значительная теплоотдача от стенок пару или остаточным газам, в особенности если последние находятся еще в вихревом движении, что имеет весьма существенное значение для теплопередачи.

В этом случае не остается ничего другого, как применить к данному изменению состояния закон политропы

$$p_i v_i^m = p_0 v_0^m, \quad (3)$$

где  $m < k$ . Об изотермическом изменении состояния остаточных газов в двигателях внутреннего сгорания, конечно, не может быть и речи. Значение  $m$  будет всегда больше 1 и вследствие плохой теплопроводности газов будет ближе к  $k$ , чем к 1. Напротив, в случае насыщенного пара  $m$  может быть равно 1, как, например, в период расширения в паровых машинах. Значительного влияния на выравнивание давления это изменение состояния не имеет, так что выбор приблизительного значения  $m$  может быть не вполне строгим. Точный закон ни в одном из вышеуказанных случаев до сих пор не установлен, но несомненно то, что и  $m$  является величиной переменной.

γ) Величина коэффициента истечения  $\mu$  согласно гл. 70 т. I, зависит от многих обстоятельств. Наиболее важным обстоятельством является остроугольная или закругленная форма продольного профиля входа. В данном же случае особое значение имеет зависимость значения  $\mu$  от отношения давления  $\frac{p_i}{p_a}$ . Вообще согласно т. I, гл. 70, для коротких отверстий в тонких стенках с острыми краями  $\mu$  возрастает с возрастающими отношениями  $\frac{p_i}{p_a}$ , например, с  $\mu = 0,55$  при значениях  $\frac{p_i}{p_a}$ , близких 1, примерно до  $\mu = 0,85$  при  $\frac{p_i}{p_a} = 4$ . В начале процесса опораживания  $\mu$ , следовательно, всегда больше, чем в конце.

Это создает большое затруднение для точного решения нашей задачи, в особенности исходя из тех соображений, что закон зависимости  $\mu$  от отношения давлений мало выяснен и для различных форм отверстий, вероятно, различен.

В общем не остается ничего другого, как придать  $\mu$  некоторое неизменное среднее значение.

<sup>1</sup> Этим воспользовался, например, Гирн (Hign) при опытах с изменением температуры при адиабатическом расширении перегретых паров.

д) Закон, по которому определяется зависимость секундного расхода пара или газа от внутреннего и внешнего давления, зависит от отношения  $\frac{p_i}{p_a}$ , которое может быть больше или меньше критического отношения.

$$\left(\frac{p_i}{p_a}\right)_{кр} = \left(\frac{k+1}{2}\right)^{\frac{k}{k-1}}.$$

Величина  $\left(\frac{k+1}{2}\right)^{\frac{k}{k-1}}$  для сухого насыщенного водяного пара 1,73, для перегретого водяного пара 1,83 и для двухатомных газов 1,89.

Если начальное давление  $p_0$  в резервуаре меньше критического значения, соответствующего внешнему давлению  $p_a$ , следовательно,

$$p_0 < \left(\frac{k+1}{2}\right)^{\frac{k}{k-1}} p_a, \quad (4)$$

то для секундного расхода будем иметь

$$G_{сек} = \mu f \sqrt{2g \frac{k}{k-1} \frac{p_i}{v_i} \left[ \left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{k+1}{k}} \right]}, \quad (5)$$

или обозначая для сокращения, что

$$\psi^1 = \sqrt{2g \frac{k}{k-1} \left[ \left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{k+1}{k}} \right]}, \quad (6)$$

получим

$$G_{сек} = \mu \psi f \sqrt{\frac{p_i}{v_i}}. \quad (5a)$$

Таким образом  $G_{сек}$  зависит от мгновенного (во время опорожнения всегда убывающего) соотношения давления  $\frac{p_i}{p_a}$ .

Если же, наоборот, начальное давление

$$p_0 > \left(\frac{k+1}{2}\right)^{\frac{k}{k-1}} p_a, \quad (7)$$

то согласно т. I, гл. 64

$$G_{сек} = \mu \psi_{\max} f \sqrt{\frac{p_i}{v_i}}, \quad (8)$$

где  $\psi_{\max}$  — постоянная величина, не зависящая от абсолютного значения давления  $p_0$ , а именно, наивысшее значение  $\psi_{\max}$  согласно уравнению (6)

$$\psi_{\max} = \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{1}{k-1}} \sqrt{\frac{2gk}{k+1}},$$

<sup>1</sup> В т. I, гл. 62 член  $\sqrt{2g}$  не вводится в выражение  $\psi$ .



$$\left. \begin{array}{l} \text{для насыщенного водяного пара} \\ \text{для перегретого водяного пара} \\ \text{для двухатомных газов при обычной температуре} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \phi_{\max} = 2,0 \\ \phi_{\max} = 2,1 \\ \phi_{\max} = 2,15 \end{array} \quad (9)$$

Следовательно, поскольку при опоражнении давление внутри еще не достигло критического значения

$$p_{i \text{ кр}} = \left( \frac{k+1}{2} \right)^{\frac{k}{k-1}} p_a \quad (10)$$

от внешнего давления  $p_a$ ,  $G_{\text{сек}}$  изменяется значительно проще, чем после этого.

Если истечение происходит из сопла Лаваля, то уравнение (8) остается действительным до более высокого давления внутри резервуара, чем при истечении через обычные насадки.

Для простого различия назовем только что упомянутую область низких давлений областью подкритических соотношений давлений, а область высоких давлений — областью надкритических соотношений давлений.

Следовательно, при каждом процессе опораживания, начавшемся в надкритической области (области высоких давлений), и секундный расход испытывает при прохождении давления внутри резервуара через критическое значение весьма значительные изменения. Поэтому при аналитическом рассмотрении этой задачи отдельно должны быть подсчитаны оба промежутка времени от начала опораживания до достижения критического давления (надкритическая область, область высоких давлений) и, начиная отсюда, до достижения противодавления (подкритическая область, область низких давлений).

## 67. Общее основное уравнение истечения из резервуара ограниченной емкости

В течение  $dt$  секунд согласно уравнению (5а) или (8) гл. 66 вытекает весовое количество

$$dG_{\text{сек}} = \mu \phi f \sqrt{\frac{p_i}{v_i}} dt. \quad (1)$$

Здесь согласно уравнению (3)

$$p_i v_i^m = p_0 v_0^m,$$

следовательно,

$$v_i = v_0 \left( \frac{p_0}{p_i} \right)^{\frac{1}{m}},$$

откуда

$$\frac{p_i}{v_i} = \frac{p_i}{v_0} \left( \frac{p_i}{p_0} \right)^{\frac{1}{m}} = \frac{p_0}{v_0} \left( \frac{p_i}{p_0} \right)^{1 + \frac{1}{m}}.$$

Благодаря этому уравнение (1) принимает вид

$$dG = \mu \phi f \sqrt{\frac{p_0}{v_0}} \left( \frac{p_l}{p_0} \right)^{\frac{1}{2} + \frac{1}{2m}} dt. \quad (2)$$

Этот бесконечно малый расход должен быть равен убыванию содержимого резервуара за тот же промежуток времени, т. е. за  $dt$  секунд. Поэтому если  $G_0$  — начальный вес вещества в резервуаре,  $G_t$  — вес его, оставшийся там после  $t$  секунд истечения, то в течение  $t$  секунд вытекло

$$G = (G_0 - G_t) \text{ кг.}$$

Далее, если  $V_0$  — начальный объем резервуара,  $V_t$  — объем его через  $t$  секунд, то

$$G_0 = \frac{V_0}{v_0} \quad \text{и} \quad G_t = \frac{V_t}{v_t},$$

поэтому

$$G = \frac{V_0}{v_0} - \frac{V_t}{v_t},$$

и следовательно, дифференциал расхода

$$dG = -d \frac{V_t}{v_t}. \quad (3)$$

Здесь, как и выше,

$$v_t = v_0 \left( \frac{p_0}{p_t} \right)^{\frac{1}{m}}, \quad (4)$$

$$dG = -\frac{1}{v_0} d \left[ \left( \frac{p_t}{p_0} \right)^{\frac{1}{m}} V_t \right].$$

Сравнение этого выражения с уравнением (2) дает

$$\mu \phi f \sqrt{\frac{p_0}{v_0}} \left( \frac{p_t}{p_0} \right)^{\frac{1}{2} + \frac{1}{2m}} dt = -\frac{\lambda}{v_0} d \left[ \left( \frac{p_t}{p_0} \right)^{\frac{1}{m}} V_t \right]$$

или

$$\frac{d \left[ \left( \frac{p_t}{p_0} \right)^{\frac{1}{m}} V_t \right]}{dt} = -\mu \phi f \sqrt{p_0 v_0} \left( \frac{p_t}{p_0} \right)^{\frac{1}{2} + \frac{1}{2m}}. \quad (5)$$

Вычислив дифференциал левой части и разделив на  $V_t \left( \frac{p_t}{p_0} \right)^{\frac{1}{m}}$ , имеем

$$\frac{1}{m} \frac{1}{p_t} \frac{d(p_t)}{p_0} = \frac{\mu \phi f}{V_t} \sqrt{p_0 v_0} \left( \frac{p_t}{p_0} \right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}} dt - \frac{dV_t}{V_t}. \quad (5a)$$

Переменными в этом уравнении являются  $\frac{p_t}{p_0}$ ;  $V_t$ ;  $f$ ;  $\phi$  и  $t$ . Изменение  $V_t$  по времени в зависимости от условий может быть весьма

различно, так же как и изменение  $f$ . Если объем резервуара  $V_i$  неизменен, то  $dV_i = 0$  и второй член правой части отпадает. Уравнение получаем значительно проще, если  $m = 1$ . Тогда  $\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}} = 1$ , и при истечении в надкритической области первый член правой части содержит только известные функции времени, и уравнение может быть просто интегрировано<sup>1</sup>. Для каждого частного случая решение дифференциального уравнения (5а) должно производиться особым путем. Трудности встречаются, в особенности при истечении в подкритической области, вследствие сложной зависимости значения  $\psi$  от отношения  $\frac{p_i}{p_0}$ <sup>2</sup>. В дальнейшем будет рассмотрен ряд отдельных случаев истечения, имеющих важное практическое значение.

## 68. Опорожнение резервуара постоянной емкости через отверстие постоянного сечения $F$

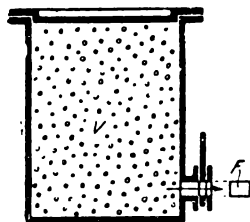
Основное уравнение (5а) предыдущей главы вследствие допущения, что  $V_i = V = \text{const}$ ,  $dV_i = 0$  и  $f = F = \text{const}$ , дает следующее:

$$\frac{1}{m} \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{-1} d\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = -\frac{\mu \psi F}{V} \sqrt{p_0 v_0} dt$$

или

$$\frac{1}{m} \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2m} - \frac{3}{2}} d\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = -\frac{\mu \psi F}{V} \sqrt{p_0 v_0} dt. \quad (1)$$

Решение уравнения будет весьма различно в зависимости от того, происходит ли истечение в области надкритической, следовательно, для  $\psi = \text{const} = \psi_{\text{max}}$ , или области подкритической, где  $\psi$  постепенно убывает до нуля.



Фиг. 156.

### А. Надкритическая область

В надкритической области уравнение (1) легко интегрируется. Имеем

$$\frac{1}{m} \frac{1}{\frac{1}{2m} - \frac{3}{2} + 1} \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2m} - \frac{3}{2} + 1} = -\frac{\mu \psi_{\text{max}} F}{V} \sqrt{p_0 v_0} t + C$$

или для начала истечения

$$p_i = p_0 \quad \text{и} \quad t = 0 \quad C = \frac{2}{m-1},$$

<sup>1</sup> См. VDI, 1906 г., W. Schüle, „Zur Dynamik der Dampfströmung in der Kolbendampfmaschine“.

<sup>2</sup> Уравнение (5а) проинтегрировано весьма просто и в общем виде проф. Б. С. Стечкиным. *Прим. ред.*

и уравнение принимает вид

$$\frac{2}{m-1} \left[ \left( \frac{p_l}{p_0} \right)^{-\frac{1}{2} \frac{m-1}{m}} - 1 \right] = \frac{\mu_{\text{max}}^{\downarrow} F}{V} \sqrt{p_0 v_0} t,$$

следовательно,

$$t = \frac{2}{m-1} \frac{V}{\mu_{\text{max}}^{\downarrow} F} \frac{1}{V p_0 v_0} \left[ \left( \frac{p_0}{p_l} \right)^{\frac{m-1}{2m}} - 1 \right]. \quad (2)$$

Однако  $p_l$  должно оставаться здесь большим, чем критическое давление  $p_{кр}$ , следовательно,

$$p_l \geq \left( \frac{k+1}{2} \right)^{\frac{k}{k-1}} p_a.$$

Если обозначить через  $t_{кр}$  время, к которому как раз достигается критическое давление, то

$$t_{кр} = \frac{2}{m-1} \frac{V}{\mu_{\text{max}}^{\downarrow} F} \frac{1}{V p_0 v_0} \left[ \left( \frac{p_0}{p_a} \right)^{\frac{m-1}{2m}} \left( \frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1} \cdot \frac{m-1}{2m}} - 1 \right] \quad (3)$$

или

$$t_{кр} = \frac{2}{m-1} \frac{V}{\mu_{\text{max}}^{\downarrow} F} \frac{1}{V p_0 v_0} \left\{ \left[ \frac{p_0}{p_a} \left( \frac{p_a}{p_l} \right)_{кр} \right]^{\frac{m-1}{2m}} - 1 \right\}, \quad (3a)$$

где  $\mu_{\text{max}}^{\downarrow}$  и  $\left( \frac{p_a}{p_l} \right)_{кр}$  имеют значения, выведенные в гл. 6б.

В частном случае при  $m=1$  решение будет неопределенным —  $t = \frac{0}{0}$ . Вместо раскрытия этой неопределенности значительно проще проинтегрировать уравнение (1) при  $m=1$ . В этом случае оно примет вид

$$\frac{1}{\frac{p_l}{p_0}} d \left( \frac{p_l}{p_0} \right) = - \frac{\mu_{\text{max}}^{\downarrow} F}{V} \sqrt{p_0 v_0} dt,$$

интеграл его будет

$$\ln \frac{p_l}{p_0} = - \frac{\mu_{\text{max}}^{\downarrow} F}{V} \sqrt{p_0 v_0} t + C$$

при

$$t = 0, \quad p_l = p_0 \quad \text{и} \quad C = 0.$$

Следовательно,

$$t = \frac{2,303V}{\mu_{\text{max}}^{\downarrow} F} \frac{1}{V p_0 v_0} \lg \frac{p_0}{p_l} \quad (4)$$

и

$$t_{кр} = \frac{2,303V}{\mu_{\text{max}}^{\downarrow} F} \frac{1}{V p_0 v_0} \lg \left[ \frac{p_0}{p_a} \left( \frac{p_a}{p_l} \right)_{кр} \right]. \quad (5)$$

**Пример 1.** Баллон с сжатым воздухом вместимостью 1 000 л содержит воздух при 8 *атм* и 20°С. Баллон должен быть опорожнен в атмосферу через кран с отверстием диаметром 10 мм. Сколько пройдет времени, пока давление в баллоне упадет до 6, 4, 2, 1 *атм*. Коэффициент истечения может быть принят  $\mu = 0,6$  и  $\mu_{\text{max}}^{\downarrow} = 2,15$ .

а) Примем, что изменение состояния воздуха, остающегося в баллоне, следует уравнению  $p_v^{1,25} = \text{const}$ . Это предположение соответствует незначительной теплоотдаче от стенок баллона воздуху. Падение температуры воздуха в баллоне определится из выражения

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1,25-1}{1,25}} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{5}},$$

следовательно, для  $p_2 = 2 \text{ атм}$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{9}{2} \right)^{\frac{1}{5}} = 1,35,$$

откуда

$$T_2 = \frac{273 + 20}{1,35} = 217^\circ \text{ К} \quad \text{или} \quad -56^\circ \text{ С.}$$

По уравнению (2) при

$$p_0 v_0 = RT_0 = 29,26 \cdot 293,$$

откуда

$$\sqrt{p_0 v_0} = 92,6,$$

имеем

$$t = \frac{2}{(1,25-1)} \cdot \frac{1 \cdot 10^4}{0,6 \cdot 2,15 \cdot 0,785} \cdot \frac{1}{92,6} \left[ \left( \frac{p_0}{p_l} \right)^{\frac{0,25}{2,5}} - 1 \right] = 854 \left[ \left( \frac{9}{p_l} \right)^{0,1} - 1 \right].$$

При

$$p_l = \begin{matrix} 7 & 5 & 3 & 2 \\ 6 & 4 & 2 & 1 \end{matrix} \text{ атм}$$

имеем

$$\left( \frac{9}{p_l} \right)^{0,1} = 1,0255 \quad 1,0605 \quad 1,1172 \quad 1,1623$$

$$t = 21,8 \quad 51,7 \quad 99,4 \quad 138,8 \text{ сек.}$$

б) Допустим, что температура воздуха, остающегося в баллоне, падает лишь весьма незначительно или не падает вовсе. В этом случае можно считать  $m \approx 1$ .

Согласно этому предположению на основании уравнения (4) имеем

$$t = \frac{2 \cdot 303,1 \cdot 10 \cdot 000}{0,6 \cdot 2,15 \cdot 0,785 \cdot 92,6} \lg \frac{p_0}{p_l} = 246 \lg \frac{p_0}{p_l}.$$

При

$$p_l = 7 \quad 5 \quad 3 \quad 2$$

получаем

$$\lg \frac{p_0}{p_l} = 0,1091 \quad 0,2533 \quad 0,4771 \quad 0,6532$$

$$t = 26,8 \quad 62,8 \quad 117,2 \quad 160,7 \text{ сек.}$$

Следовательно, при постоянной температуре ( $m = 1$ ) промежутки времени опораживания, как это также изображено на фиг. 160, несколько больше.

Следует заметить, что практически при истечении с падением температуры в момент, когда давление в баллоне понизится до желаемого значения, опораживание его еще не закончено, так как при закрытии крана давление возрастает вновь до тех пор, пока температура внутри баллона не сравняется с внешней. В примере, разобранным в пункте "а", при опораживании до 2 атм давление при закрытии крана повысилось бы пропорционально отношению

$$\frac{273 + 20}{273 - 56} = 1,35,$$

т. е. с 2 до 2,7 атм.

Поэтому если при наличии падения температуры желательнее достигнуть конечного давления в 2 *ата*, то следует опоражнивание вести до несколько меньшего давления, а значит, увеличить дополнительное время опоражнения.

На фиг. 160 нанесены результаты подсчетов разобранного примера по пунктам „а“ и „б“; давления отложены по оси ординат, а время по оси абсцисс.

**Пример 2.** Баллон, приведенный в первом примере, имеет утечку через отверстие в 0,5 мм<sup>2</sup>. Сколько потребуется времени на то, чтобы давление в нем упало с 8 до 7 *ата*.

В этом случае ввиду крайне медленного опоражнения можно считать  $m = 1$ . Согласно уравнению (4) при  $\mu = 0,6$  имеем

$$t = \frac{2,303 \cdot 1 \cdot 1000 \cdot 1000}{0,6 \cdot 2,15 \cdot 0,5 \cdot 92,6} 0,6532 = 25\,200 \text{ сек., или } 7 \text{ час.}$$

## В. Подкритическая область

В подкритической области величина  $\psi$  в основном уравнении (1), приведенном выше, не является постоянной, а представляет собой сложную функцию отношения давлений  $\frac{P_i}{P_a}$ , а именно

$$\psi = \sqrt{2g \frac{k}{k-1} \left[ \left( \frac{P_a}{P_i} \right)^{\frac{2}{k}} - \left( \frac{P_a}{P_i} \right)^{\frac{k+1}{k}} \right]}. \quad (6)$$

Поэтому и решение будет совсем иным, чем в надкритической области. Если написать уравнение (1) в виде

$$dt = - \frac{1}{m} \frac{V}{\mu F} \frac{1}{\sqrt{P_0 v_0}} \frac{\left( \frac{P_i}{P_0} \right)^{\frac{1}{2m} - \frac{3}{2}}}{\psi} d \left( \frac{P_i}{P_0} \right), \quad (7)$$

то при интегрировании обеих частей получим

$$t = - \frac{1}{m} \frac{V}{\mu F} \frac{1}{\sqrt{P_0 v_0}} \int_{P_0}^{P_i} \frac{\left( \frac{P_i}{P_0} \right)^{\frac{1}{2m} - \frac{3}{2}}}{\psi} d \left( \frac{P_i}{P_0} \right). \quad (8)$$

Тем самым задача является принципиально решенной. Однако ввиду сложной формы функции интегрирование в общем виде невозможно<sup>1</sup>. Есть два пути, которыми возможно определение значения интеграла: либо методом графического интегрирования, либо путем принятия более простой, приближенной функции для  $\psi$  или для всего подинтегрального выражения.

<sup>1</sup> Это интегрирование произведено профессором Московского механико-машиностроительного института Г. Г. Калиш и С. И. Алексеевым (Г. Г. Калиш и С. И. Алексеев „Выхлоп и продувка двигателей внутреннего сгорания“). *Прим. ред.*

Для обоих случаев целесообразно привести последнее выражение к такому виду, чтобы заменить  $\frac{P_i}{P_0}$  через соотношение  $\frac{P_a}{P_i}$ , как в выражении для  $\psi$ . Имеем

$$\frac{P_i}{P_0} = \frac{P_i P_a}{P_a P_0} = \left(\frac{P_a}{P_i}\right)^{-1} \frac{P_a}{P_0}$$

и поэтому

$$d\left(\frac{P_i}{P_0}\right) = -\left(\frac{P_a}{P_i}\right)^{-2} \left(\frac{P_a}{P_0}\right) d\left(\frac{P_0}{P_i}\right).$$

Вследствие этого будет

$$\left(\frac{P_i}{P_0}\right)^{\frac{1}{2m} - \frac{3}{2}} \frac{1}{\psi} d\left(\frac{P_i}{P_0}\right) = -\frac{1}{\psi} \left(\frac{P_a}{P_0}\right)^{\frac{1}{2m} - \frac{1}{2}} \left(\frac{P_a}{P_i}\right)^{-\frac{1}{2m} - \frac{1}{2}} d\left(\frac{P_0}{P_i}\right).$$

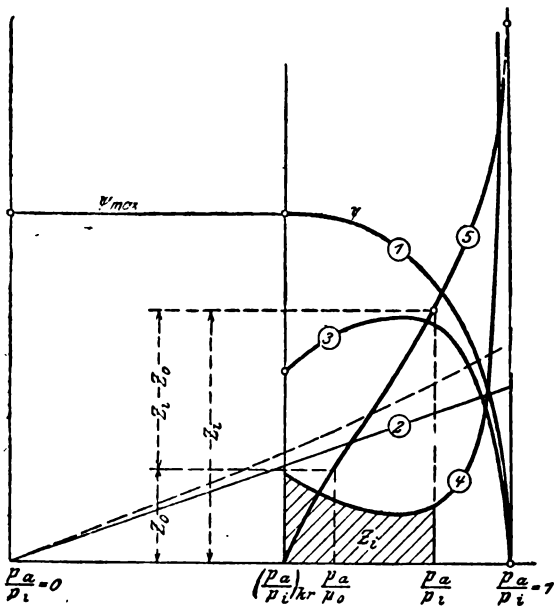
Отсюда уравнение (8) преобразуется в уравнение вида

$$t = \frac{1}{m} \frac{V}{\mu F} \frac{1}{V P_0 v_0} \left(\frac{P_0}{P_a}\right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}} \int_{P_0}^{P_i} \frac{1}{\left(\frac{P_a}{P_i}\right)^{\frac{1}{2m} + \frac{1}{2}} \psi} d\left(\frac{P_a}{P_i}\right). \quad (9)$$

**Графическое решение.** По оси абсцисс откладываются значения  $\frac{P_a}{P_i}$ , по оси ординат — соответствующие согласно уравнению (6) значения  $\psi$  (фиг. 157). Подкритическая область лежит между  $\left(\frac{P_a}{P_i}\right)_{кр}$  и  $\left(\frac{P_a}{P_i}\right) = 1$ , надкритическая область между  $\left(\frac{P_a}{P_i}\right) = 0$  и критическим отношением. В подкритической области  $\psi$  изображается кривой 1 фиг. 157 (см. также т. I, гл. 64). Далее, на том же чертеже по оси ординат отложены значения  $\left(\frac{P_a}{P_i}\right)^{\frac{1}{2m} + \frac{1}{2}}$ . Для  $m = 1$  эти значения равны  $\frac{P_a}{P_i}$  и изображаются прямой 2, проходящей через начало, при  $m > 1$  получается пологая кривая, расположенная несколько выше, например, при  $m = 1,25$  — парабола с показателем 0,9.

Перемножение значений ординат кривой  $\psi$  на соответственные значения ординат прямой (или параболы) даст значения знаменателя в подинтегральном выражении. На чертеже эти произведения представлены кривой 3. Величины, обратные этим произведениям, т. е. обратные значения ординат кривой 3, будучи отложены по соответственным ординатам, дадут кривую 4, изображающую изменение подинтегрального выражения. Сам интеграл в любых пределах  $P_0$  и  $P_i$  изображается площадью под этой кривой между абсциссами  $\frac{P_a}{P_0}$  и  $\frac{P_a}{P_i}$ . Производя планиметрирование площадей от критического от-

ношения давлений  $\left(\frac{p_a}{p_l}\right)_{кр}$  до любых заданных значений этого отношения  $\left(\frac{p_a}{p_l}\right)$  и откладывая в масштабе по собственным ординатам (справа) найденные величины, получаем кривую 5. Ординаты этой кривой являются значениями определенного интеграла в уравнении (9) в пределах между критическим отношением давлений  $\left(\frac{p_a}{p_l}\right)_{кр}$  и любым значением этого отношения  $\left(\frac{p_a}{p_l}\right)$ . Поэтому



Фиг. 157.

при процессе опораживания в подкритической области при условии падения давления в пределах от  $p_0$  до  $p_l$  и при внешнем давлении  $p_a$  значение интеграла в уравнении (9) представится отрезком  $z_i - z_0$  на фиг. 157. Этот отрезок является разностью ординат кривой 5 при значениях абсцисс  $\frac{p_a}{p_l}$  и  $\frac{p_a}{p_0}$ .

Если опораживание в подкритической области идет от критического давления, как это бывает всегда, когда начало опораживания

лежит в надкритической области, то значения интеграла изображаются ординатами  $z_i$  самой кривой 5. Если фиг. 157 построить в масштабе, так что значения  $z_i$  могут быть найдены по чертежу, то время, потребное в подкритической области для произвольного понижения давления, может быть подсчитано по уравнению:

$$t = \frac{1}{m} \frac{V}{\mu F} \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}} (z_i - z_0). \quad (10)$$

Для  $m=1$ , как, например, в случае влажного пара, время определится по уравнению

$$t = \frac{V}{\mu F} \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} (z_i - z_0). \quad (11)$$

На фиг. 158 изображено в масштабе протекание кривой  $z_i$  для двухатомных газов ( $k=1,4$ ) и для сухого насыщенного водяного пара ( $k=1,135$ ). Для газов различаются два случая, а именно:  $m=1$ , весьма медленное и поэтому изотермическое опораживание,

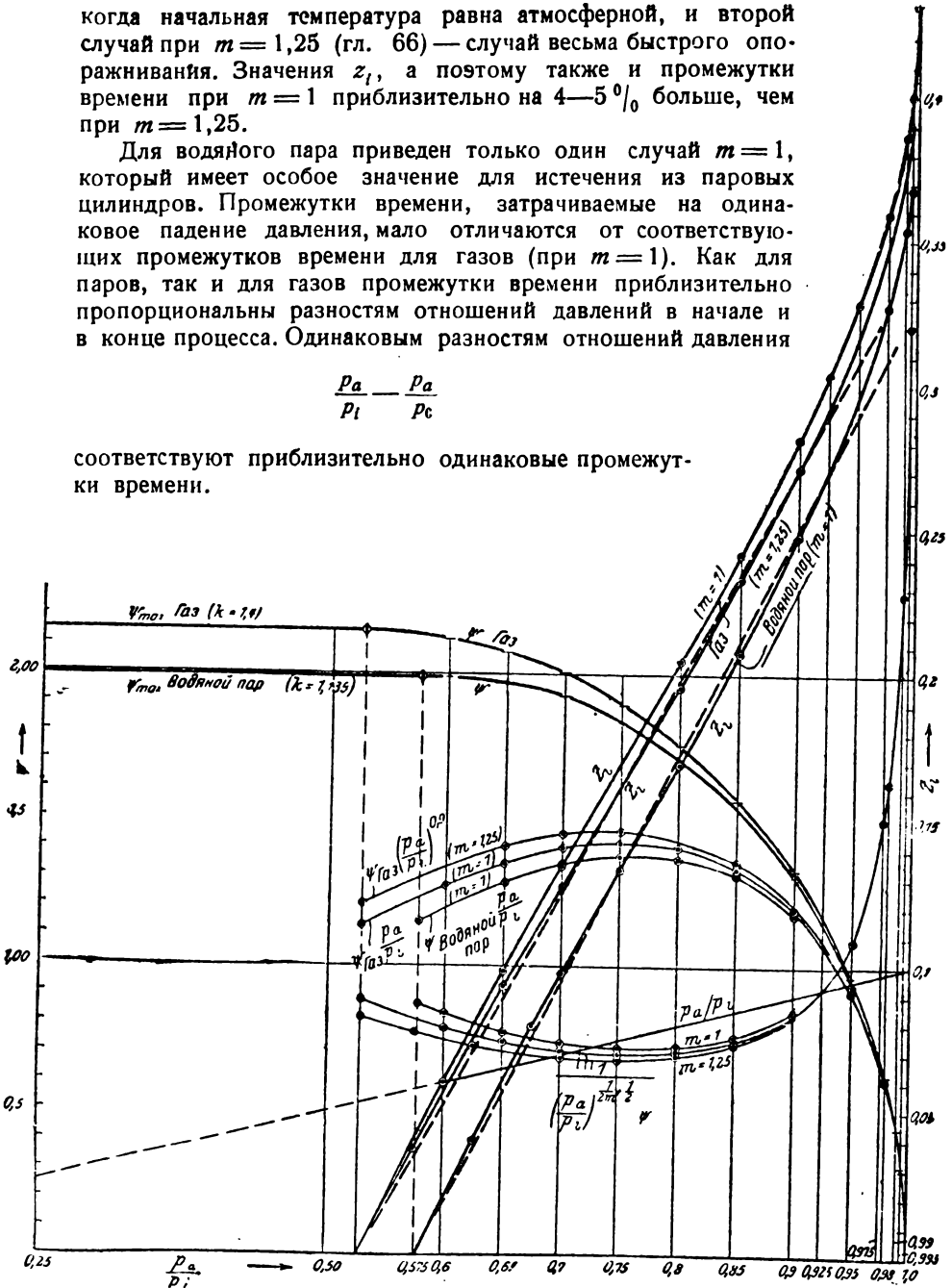


когда начальная температура равна атмосферной, и второй случай при  $m = 1,25$  (гл. 66) — случай весьма быстро опораживания. Значения  $z_1$ , а поэтому также и промежутки времени при  $m = 1$  приблизительно на 4—5% больше, чем при  $m = 1,25$ .

Для водяного пара приведен только один случай  $m = 1$ , который имеет особое значение для истечения из паровых цилиндров. Промежутки времени, затрачиваемые на одинаковое падение давления, мало отличаются от соответствующих промежутков времени для газов (при  $m = 1$ ). Как для паров, так и для газов промежутки времени приблизительно пропорциональны разностям отношений давлений в начале и в конце процесса. Одинаковым разностям отношений давления

$$\frac{p_a}{p_l} - \frac{p_a}{p_c}$$

соответствуют приблизительно одинаковые промежутки времени.



Фиг. 158.

В следующей, далее, таблице сопоставлены значения  $z_i$  для всех трех случаев.

$$\text{Значение } z_i = \int_{p_{кр}}^{p_i} \frac{1}{\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{1}{2m} - \frac{1}{2}} \psi} d\left(\frac{p_a}{p_i}\right);$$

$p_a/p_i$	Г а з ы		Насыщенный во- дяной пар $m = 1$
	$m = 1$	$m = 1,25$	
0,528	0	0	
0,550	0,019	0,0175	
0,575	0,040	0,0375	
0,577			0
0,600	0,060	0,056	0,0185
0,625	0,079	0,074	0,0400
0,650	0,098	0,093	0,0600
0,675	0,1168	0,110	0,0796
0,700	0,1345	0,1270	0,0976
0,725	0,1520	0,1430	0,1152
0,750	0,1696	0,1617	0,1330
0,775	0,1880	0,1788	0,1515
0,800	0,2050	0,1956	0,1693
0,825	0,2228	0,2138	0,1886
0,850	0,2416	0,2330	0,2075
0,875	0,2600	0,2515	0,2276
0,900	0,2810	0,2710	0,2480
0,925	0,3030	0,2925	0,2700
0,950	0,3280	0,3180	0,2955
0,975	0,3590	0,3490	0,3268
0,990	0,3865	0,3765	0,3540
0,995	0,4000	0,3900	0,3678
1,000	0,4320	0,4220	0,3998

**Пример 3.** Сколько потребуется времени на то, чтобы в рассмотренном в пункте А примере 1 (баллон емкостью в 1000 л) давление в баллоне понизилось от его критического значения до 0,6, 0,3, 0,1, 0,05, 0,01 *ата*. Внешнее давление воздуха 1,03 *ата*, начальная температура 20°.

$$F = 0,785 \text{ см}^2, \quad \mu = 0,6, \quad m = 1,25.$$

При  $p_a = 1,03$  и критическом отношении давлений 0,528 получим

$$p_0 = \frac{1,03}{0,528} = 1,95 \text{ ата}.$$

Далее

$p_i = 1,63$	1,33	1,13	1,08	1,04
$\frac{p_a}{p_i} = 0,632$	0,775	0,912	0,954	0,990
$z_1 = 0,079$	0,1788	0,281	0,392	0,3765

В уравнении (10)  $\left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{0,1} = 1,89^{0,1} = 1,066$  и  $\sqrt{p_0 v_0} = \sqrt{RT_0} = 92,6$ .

Вследствие этого из уравнения (10) при  $z_0 = 0$

$$t = \frac{1}{1,25} \frac{1 \cdot 10\,000}{0,6 \cdot 0,785 \cdot 92,6} 1,066 \cdot z_i = 195,6 z_i,$$

откуда

$$t = 15,48 \quad 35 \quad 55,1 \quad 63,2 \quad 73,8 \text{ сек.}$$

Эти значения нанесены на фиг. 159.

В гл. 64. т. I были выведены приближенные формулы для скорости истечения  $w$  и расхода  $G_{сек}$ , которые без дробных показателей могут быть применены с большой точностью для газов и паров во всей области низких давлений, следовательно, и до критического давления. Согласно этому имеем

$$\phi = \frac{\frac{p_a}{p_i}}{1 - a \left(1 - \frac{p_a}{p_i}\right)} \sqrt{2g \left(1 - \frac{p_a}{p_i}\right) \frac{2 - a \left(1 - \frac{p_a}{p_i}\right)}{1 + \frac{p_a}{p_i}}} \quad (12)$$

при  $a = 0,1493$  для насыщенного пара ( $k = 1,135$ ) и  $a = 0,353$  для газов ( $k = 1,4$ ).

При помощи этого выражения общее интегрирование уравнения (9) делается возможным, по крайней мере, для  $m = 1$ . Однако ввиду получения при этом слишком сложных формул от этого интегрирования следует отказаться, так как метод решения, приведенный выше, проще приводит к цели.

Для весьма малых разностей давления согласно гл. 61 т. I имеем

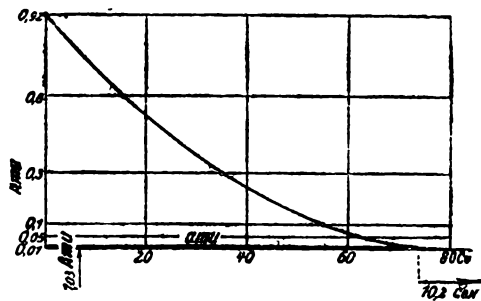
$$G_{сек} = \mu f \sqrt{2g \frac{p_i - p_a}{v_i}} = \mu f \sqrt{\frac{p_i}{v_i}} \sqrt{2g \frac{p_i - p_a}{p_i}}, \quad (13)$$

следовательно,

$$\phi = \sqrt{2g \left(1 - \frac{p_0}{p_i}\right)}. \quad (14)$$

Поэтому при  $m = 1$  уравнение (9) принимает вид

$$t = \frac{V}{\mu f \sqrt{2g p_0 v_0}} \int_{\frac{p_0}{p_i}}^{\frac{p_1}{p_i}} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{p_a}{p_i}}} d\left(\frac{p_0}{p_i}\right), \quad (15)$$



Фиг. 159.

вследствие чего при

$$\int \frac{1}{\frac{p_a}{p_l} \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_l}}} = \ln \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_l}}}{1 + \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_l}}} + C$$

имеем

$$t = \frac{2,303V}{\mu FV \sqrt{2gp_0v_0}} \lg \left[ \frac{\left(1 - \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_l}}\right) \left(1 + \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}}\right)}{\left(1 - \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}}\right) \left(1 + \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_l}}\right)} \right] \quad (16)$$

и при полном выравнивании давления, следовательно, при  $p_l = p_a$

$$t = \frac{2,303V}{\mu FV \sqrt{2gp_0v_0}} \lg \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}}} \quad (17)$$

для значений  $\frac{p_0}{p_a} = 1$  до  $\frac{p_0}{p_a} = 1,05$  или  $\frac{p_a}{p_0} = 0,95$ .

Так как при этих малых значениях  $\left(1 - \frac{p_a}{p_0}\right)$  с достаточной точностью можно полагать, что

$$\ln \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}}} = 2 \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}},$$

то для уравнения (17) имеем также

$$t = \frac{2V}{\mu FV \sqrt{2gp_0v_0}} \sqrt{1 - \frac{p_a}{p_0}}. \quad (17a)$$

**Пример 4.** Определить время, необходимое для полного выравнивания давления в резервуаре емкостью в 1 000 л, наполненном воздухом при 0,01 ати и 20°, если отверстие для истечения имеет сечение  $F = 0,785 \text{ см}^2$  (диаметр 10 мм) при  $\mu = 0,6$ . Внешнее давление равно 1,03 ати.

Согласно уравнению (17a) (см. также пример 3) имеем

$$t = \frac{2 \cdot 1 \cdot 10\ 000}{0,6 \cdot 0,785 \cdot 4,43 \cdot 92,6} \sqrt{\frac{0,01}{1,03}} = 10,2 \text{ сек.}$$

### С. Полное время опораживания от начала истечения в надкритической области до его окончания в области подкритической

Пусть начальное давление в сосуде больше критического давления  $p_{кр}$ , соответствующего внешнему давлению  $p_a$ , и истечение продолжается до тех пор, пока давление  $p_{кр}$  в сосуде почти или совершенно не достигает внешнего. В этом случае надлежит определить

время истечения  $t'_{кр}$  до достижения критического давления по уравнению (3а) пункта „А“ и время  $t''_{кр}$ , начиная с этого момента до конца по уравнению (10) пункта „В“. Общее время истечения тогда выразится

$$t = t'_{кр} + t''_{кр},$$

следовательно,

$$t = \frac{2V}{(m-1) \mu_1 \phi_{\max} F \sqrt{p_0 v_0}} \left[ \left( \frac{p_0}{p_{l \text{ кр}}} \right)^{\frac{m-1}{2m}} - 1 \right] + \frac{1}{m} \frac{V}{\mu_2 F \sqrt{p_{l \text{ кр}} v_{l \text{ кр}}}} = \left( \frac{p_{l \text{ кр}}}{p_a} \right)^{\frac{m-1}{2m}} z_1.$$

Здесь  $p_{l \text{ кр}} \cdot v_{l \text{ кр}}$  — произведение давления на удельный объем в сосуде в тот момент, когда внутреннее давление достигнет критического. Потому справедливо равенство

$$p_0 v_0^m = p_{l \text{ кр}} v_{l \text{ кр}}^m,$$

следовательно,

$$p_{l \text{ кр}} v_{l \text{ кр}} = p_0 v_0 \left( \frac{p_{l \text{ кр}}}{p_0} \right)^{1 - \frac{1}{m}}$$

или

$$\sqrt{p_{l \text{ кр}} v_{l \text{ кр}}} = \sqrt{p_0 v_0} \left( \frac{p_{l \text{ кр}}}{p_0} \right)^{\frac{m-1}{2m}}.$$

Поэтому значение второго члена будет

$$\frac{1}{\sqrt{p_{l \text{ кр}} v_{l \text{ кр}}}} \left( \frac{p_{l \text{ кр}}}{p_a} \right)^{\frac{m-1}{2m}} = \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \left( \frac{p_0}{p_{l \text{ кр}}} \right)^{\frac{m-1}{2m}},$$

откуда для полного времени истечения имеем:

$$t = \frac{V}{F \sqrt{p_0 v_0}} \left\{ \frac{2}{m-1} \frac{1}{\mu_1 \phi_{\max}} \left[ \left( \frac{p_0}{p_{l \text{ кр}}} \right)^{\frac{m-1}{2m}} - 1 \right] + \frac{1}{m \mu_2} \left( \frac{p_0}{p_a} \right)^{\frac{m-1}{2m}} z_1 \right\}. \quad (22)$$

Коэффициенты истечения  $\mu$ , введенные здесь для областей надкритической  $\mu_1$  и подкритической  $\mu_2$ , в общем случае различны. Однако можно производить подсчеты и при общем среднем значении  $\mu$ . В частном случае для  $m=1$  в области высоких давлений надлежит ввести время  $t'_{кр}$  согласно уравнению (5), и тогда получаем для общего времени истечения следующее выражение:

$$t = \frac{F}{V \sqrt{p_0 v_0}} \left[ \frac{2,303}{\mu_1 \phi_{\max}} \lg \frac{p_0}{p_{l \text{ кр}}} + \frac{1}{\mu_2} z_1 \right]. \quad (23)$$

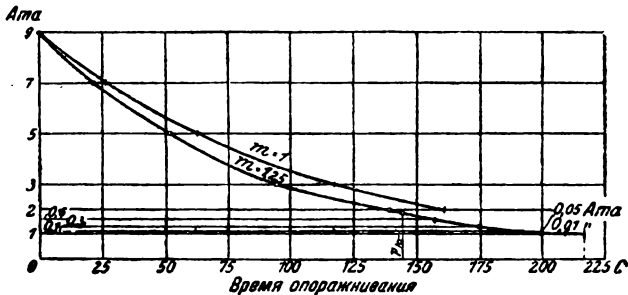
**Пример 5.** Определить промежутки времени, в течение которых в случае, приведенном в первом примере пункта „А“, начальное давление в 8 *ати* упадет до 0,6; 0,3; 0,1; 0,05; 0,01 и 0 *ати*. Внешнее давление  $p_a = 1,0 \text{ ата}$  ( $\mu_1 = 0,6$ ;  $\mu_2 = 0,8$ ). Получаем при

$$V = 1 \text{ м}^3, \quad F = \frac{0,785}{10\,000} \text{ м}^2, \quad V\sqrt{p_0 v_0} = 92,6; \quad m = 1,25;$$

$$\phi_{\max} = 2,15; \quad \frac{(m-1)}{2m} = 0,1; \quad p_{i\text{кр}} = \frac{1}{0,528} = 1,89; \quad \frac{p_a}{p_{i\text{кр}}} = 0,528;$$

$$t = \frac{1 \cdot 10^4}{0,786 \cdot 92,6} \left\{ \frac{2}{0,25} \frac{1}{0,6 \cdot 2,15} \left[ \left( \frac{9}{1,89} \right)^{0,1} - 1 \right] + \frac{1}{1,25 \cdot 0,8} {}^{90,1}z_1 \right\} = \\ = 137,5 [1,047 + 1,25z_1] = 144 + 172z_1.$$

Здесь 144 сек. обозначают время, в течение которого при истечении будет достигнуто внутри баллона критическое давление 1,89 *ата*, а  $172z_1$  — про-



Фиг. 160.

межутки времени, начиная с этого момента необходимые для достижения любых давлений  $p_i$  уже в подкритической области. Избыточным давлениям в 0,6; 0,3; 0,1; 0,05; 0,01; 0 *ати* соответствуют абсолютные давления

$$p_i = 1,6 \quad 1,3 \quad 1,1 \quad 1,05 \quad 1,01 \quad 1,0 \text{ ата}$$

и отношения давлений

$$\frac{p_a}{p_i} = 0,625 \quad 0,769 \quad 0,909 \quad 0,925 \quad 0,990 \quad 1.$$

и по таблице; для  $z_1$  значения их

$$z_1 = 0,074 \quad 0,1747 \quad 0,2787 \quad 0,3205 \quad 0,3765 \quad 0,4220.$$

Таким образом имеем

$$172 z_1 = 12,7 \quad 30 \quad 48 \quad 55,1 \quad 64,8 \quad 72,6 \\ t = 156,7 \quad 174 \quad 192 \quad 199,1 \quad 208,8 \quad 216 \text{ сек.}$$

Эти значения нанесены на фиг. 160. Они составляют для подкритической области продолжение кривой, подсчитанной выше.

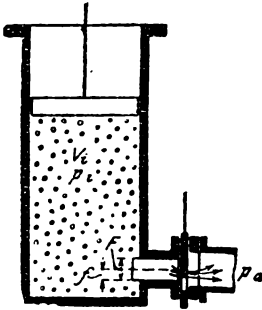
## 69. Опораживание цилиндра постоянной емкости через отверстие переменного сечения $f$

Пусть сечение выходного отверстия (фиг. 161) изменяется с течением времени по любому закону, который можно выразить аналитически или же представить в виде кривой открытия (фиг. 162). Сюда

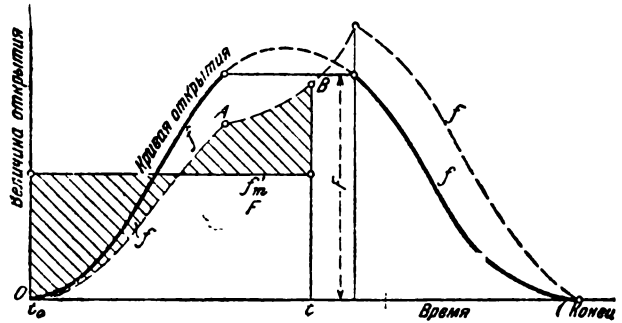
входит также случай постепенного открытия отверстия и последующего затем постепенного закрытия его.

Случается, что отверстие в течение некоторого промежутка времени остается совершенно открытым (фиг. 162, верхняя прямолинейная граница кривой открытия). Этот случай имеет место, например, при пользовании золотниками или кранами с избыточным ходом (забегом).

Основное уравнение для элементарного времени опораживания  $dt$  ничем не отличается от уравнения для резервуара с постоянным се-



Фиг. 161.



Фиг. 162.

чением отверстия  $F$ . На место  $F$  надлежит лишь подставить мгновенную величину открытия  $f dt$ . Таким образом получаем, как в гл. 68, для уравнения (1) или (7) следующее:

$$f dt = - \frac{1}{m} \frac{V}{\mu} \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \frac{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2m} - \frac{3}{2}}}{\phi} d\left(\frac{p_i}{p_0}\right). \quad (1)$$

Интегрируя обе части, как и в гл. 68, имеем

$$- \int_{t_1}^{t_2} \frac{f}{F} dt = \frac{1}{m} \frac{V}{\mu F \sqrt{p_0 v_0}} \left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}} \int_{\frac{p_i}{p_0}}^{\frac{p_i}{p_a}} \frac{1}{\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{1}{2m} + \frac{1}{2}} \phi} d\left(\frac{p_a}{p_i}\right). \quad (2)$$

При  $\phi = \text{const} = \phi_{\text{max}}$  это уравнение служит для надкритической области, при  $\phi$ , являющемся функцией от  $\frac{p_a}{p_i}$ , согласно уравнению (6) гл. 66 — для подкритической области. В своей правой части уравнение (3) ничем не отличается от уравнения для времени опораживания при постоянном сечении отверстия [уравнение (9), глава 68], и поэтому эта часть может быть определена точно теми же методами, как для надкритической и подкритической областей. Для левой же части можно вывести иное более удобное выражение. Если на диа-

грамме открытия (фиг. 162) представить себе отложенными по оси ординат не  $f$ , а относительные открытия  $\frac{f}{F}$ , то  $\int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{f}{F}\right) dt$  будет изображаться площадью под кривой относительного открытия между абсциссами  $t_1$  и  $t_2$  (чаще всего встречается случай, когда  $t_1=0$ ). Если изобразить эту площадку в виде прямоугольника, построенного на абсциссе  $t_2-t_1$  (фиг. 163), и обозначить его высоту через  $\frac{f_m}{F}$  (среднее относительное открытие отверстия за промежуток времени  $t$ ), то получим

$$\frac{f_m}{F}(t_2-t_1) = \frac{1}{m} \frac{V}{\mu F \sqrt{p_0 v_0}} \left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2m}} (z_i - z_0), \quad (3)$$

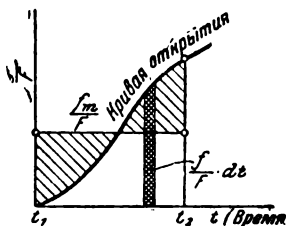
где  $z_i - z_0$  представляет значение определенного интеграла в правой части уравнения (3). Значения  $z_i$  приведены в гл. 68, в таблице для отношений  $\frac{p_a}{p_i}$  подкритической области. Если истечение протекает целиком в надкритической области, то будет справедливо равенство

$$\frac{f_m}{F}(t_2-t_1) = \frac{2}{m-1} \frac{V}{\mu \phi_{\max} F \sqrt{p_0 v_0}} \left[ \left(\frac{p_0}{p_i}\right)^{\frac{m-1}{2m}} - 1 \right]. \quad (4)$$

Если время  $t_2-t_1$  дано и благодаря этому из диаграммы открытия известно также  $\frac{f_m}{F}$ , то  $\frac{p_0}{p_i}$  может быть подсчитано из уравнения (4).

Если соответствующее значение  $p_i$  лежит еще в области надкритической, то это уравнение годится, если же найденное  $p_i$  будет отвечать подкритической области, оно неприменимо.

В этом случае сперва должно быть определено время, в течение которого давление внутри упадет до своего критического значения. Для этой цели, как и вообще для определения времени для данного падения давления, необходимо нанести на диаграмму открытия кривую значений  $\left(\frac{f_m}{F}\right)$ ,  $(t_2-t_1)$ . Если тогда под-



Фиг. 163

считать для  $\frac{p_0}{p_i}$  значение правой части уравнения (4), то из диаграммы открытия можно получить соответствующее время; в равной мере это относится к любому отношению давлений  $\frac{p_0}{p_i}$ . При  $m=1$  вместо уравнения (4) будем иметь

$$\frac{f_m}{F}(t_2-t_1) = \frac{2,303V}{\mu \phi_{\max} F \sqrt{p_0 v_0}} \lg \frac{p_0}{p_i} \quad (5)$$

аналогично уравнению (4) гл. 68.



В подкритической области согласно уравнению (10) гл. 68 имеем

$$\frac{f_m}{F}(t_2 - t_1) = \frac{1V}{m\mu F \sqrt{p_0 v_0}} \left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}} (z_1 - z_0) \quad (6)$$

и при  $m = 1$

$$\frac{f_m}{F}(t_2 - t_1) = \frac{V}{\mu F \sqrt{p_0 v_0}} (z_1 - z_0). \quad (7)$$

Если истечение начинается в надкритической области и оканчивается в области подкритической, то можно определить время для опорожнения до критического давления по уравнению (4) при  $p_i = p_{iкр}$  и затем время, начиная с этого момента до давления  $p_i$  или  $p_a$  в области низких давлений по уравнениям (6) или (7). При этом следует обратить внимание на то, что  $p_0 v_0$  в подкритической области относится к состоянию при критическом давлении. Но можно вести расчет, как в пункте „С“ гл. 68, уравнение (22), и тогда получаем

$$\frac{f_m}{F}(t_2 - t_1) = \frac{V}{F} \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \left\{ \frac{2}{m-1} \frac{1}{\mu_1 \phi_{\max}} \left[ \left(\frac{p_0}{p_{iкр}}\right)^{\frac{m-1}{2m}} - 1 \right] + \frac{1}{m\mu_2} \left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{m-1}{2m}} z_1 \right\} \quad (8)$$

и при  $m = 1$

$$\frac{f_m}{F}(t_2 - t_1) = \frac{V}{F} \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \left( \frac{2,303}{\mu_1 \phi_{\max}} \lg \frac{p_0}{p_{iкр}} + \frac{1}{\mu_2} z_1 \right). \quad (9)$$

Однако эти уравнения справедливы только для давлений  $p_i$ , лежащих уже в подкритической области. Для области надкритической надлежит опустить второй член в прямоугольных скобках, благодаря чему мы вновь возвращаемся к уравнениям (4) и (5).

**Пример 1.** На какую среднюю скорость  $u$  по обычной формуле, применяемой для определения живого сечения пароперегревателя паровых машин вида

$$u = \frac{O c_m}{F}$$

(где  $O$  — площадь, а  $c_m$  — средняя скорость поршня), должны быть рассчитаны выпускные щели проточной паровой машины с конденсатором, если требуется, чтобы в конце хода давление в цилиндре упало до критического давления по отношению к давлению в конденсаторе, равному  $0,1 \text{ ата}$ .

Пусть начало и конец выхлопных окон удалены от конца хода на  $12^\circ_0$ . (фиг. 164). Применяем уравнение (5)

$$\frac{f_m}{F}(t - t_0) = \frac{2,303V}{\mu \phi_{\max} F \sqrt{p_0 v_0}} \lg \frac{p_0}{p_i}.$$

Если  $\varphi$  и  $\varphi_0$  — углы поворота кривошипа, отвечающие моментам времени  $t$  и  $t_0$ , и  $n$  — число оборотов машины в минуту, то время, необходимое для поворота кривошипа на  $1^\circ$ , будет

$$\frac{60}{n \cdot 360} = \frac{1}{6n} \text{ сек.},$$

а время для поворота на угол  $(\varphi - \varphi_0)$  будет

$$t - t_0 = \frac{\varphi - \varphi_0}{6n}.$$

Если, далее, обозначить через  $O$  — площадь поршня,  $H$  — ход поршня,  $s_8$  — величину предварения выпуска, выраженную в долях хода поршня, то объем пара в начале истечения будет

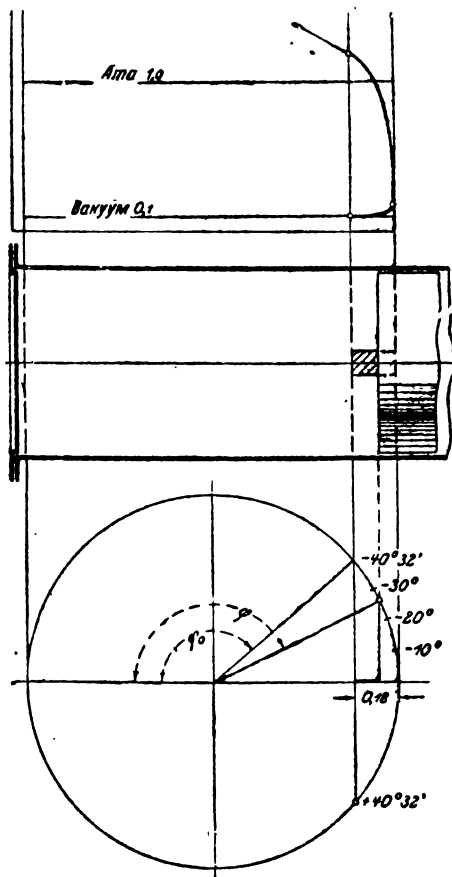
$$V = (1 + s_0 - s_8) OH.$$

Тогда получаем

$$\frac{f_m \varphi - \varphi_0}{F \cdot 6n} = \frac{2,303 (1 + s_0 - s_8) OH}{\mu \phi_{\max} F \sqrt{p_0 v_0}} \lg \frac{p_0}{p_l}$$

или

$$\frac{OHn}{30F} = \frac{f_m}{F} \frac{(\varphi - \varphi_0) \mu \sqrt{p_0 v_0} \phi_{\max}}{30 \cdot 6 \cdot 2,303 (1 + s_0 - s_8) \lg \frac{p_0}{p_l}}.$$



Фиг. 164.

Средняя скорость поршня выражается

$$c_m = \frac{H \cdot n}{30},$$

следовательно,

$$\frac{OHn}{30F} = \frac{O c_m}{f} = u.$$

Далее, для насыщенного пара имеем  $\phi_{\max} = 2$ . Значение  $\sqrt{p_0 v_0}$  определяется по состоянию пара в начале истечения. Для сухого пара произведение  $p_0 v_0$  в меньшей степени зависит от давления. Если предположить  $p_0 = 1,2$  ата, что приблизительно соответствует условиям нормального расширения, то согласно таблицам

$$\sqrt{p_0 v_0 s} = \sqrt{1,2 \cdot 10\,000 \cdot 1,451} = 132.$$

Если  $x_0$  — паросодержание влажного пара в начале истечения, то

$$\sqrt{p_0 v_0} = 132 \sqrt{x_0}.$$

Далее, из уравнения (10) имеем

$$u = \frac{132 \cdot 2 \cdot \mu \sqrt{x_0} f_m (\varphi - \varphi_0)}{180 \cdot 2,303 (1 + s_0 - s_8) F \lg \frac{p_0}{p_l}}$$

или

$$u = 0,638 \frac{f_m (\varphi - \varphi_0)}{F \lg \frac{p_0}{p_l}} \frac{\mu \sqrt{x_0}}{(1 + s_0 - s_8)}. \quad (11)$$

Это уравнение действительно не только для истечения в случае прямоточных паровых машин, а вообще для всякой паровой машины, так как

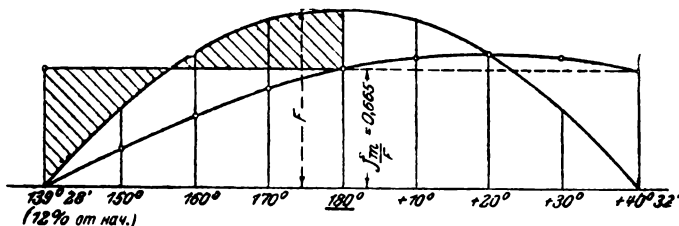
изменение всего объема внутреннего цилиндра за процесс истечения незначительно, и поэтому для обычных паровых машин в уравнении (11) принимают во внимание лишь предварение выпуска (т. е. момент начала истечения до прихода поршня в мертвую точку). В уравнении (11) следует коснуться еще определения среднего относительного поперечного сечения выпускных окон  $\frac{f_m}{F}$  за время предварения выпуска. У прямоточной машины свободное поперечное сечение окон для выхода пропорционально  $r(\cos \varphi_0 - \cos \varphi)$ , т. е. проекции дуги, идущей от точки начала истечения на направление перемещения поршня<sup>1</sup>.

Поэтому для того чтобы получить кривую открытия, остается только отложить по оси ординат значения  $\cos \varphi_0 - \cos \varphi$ , а по оси абсцисс — углы от  $\varphi_0$  до  $\varphi$  (фиг. 165). При помощи планиметрирования площадей под кривой получаем среднюю величину открытия от начала выпуска до мертвой точки, при 12<sup>0</sup>/<sub>0</sub> опережения выпуска, следовательно,  $s_3 = 0,12$ :

$$\frac{f_m}{F} = 0,665.$$

При  $p_a = 0,1$  атм  $p_{1\text{кр}} = 1,73 \cdot 0,1 = 0,173$ , поэтому  $\lg \frac{p_0}{p_{1\text{кр}}} = 0,8411$  при  $p_0 = 1,2$ .

Паросодержание  $x_0$  к моменту начала истечения колеблется в зависимости от перегрева и давления свежего пара в пределах приблизительно от



Фиг. 165.

0,7 до 1. Примем в качестве среднего значения  $x_0 = 0,85$ . Пусть вредное пространство равно 2,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, следовательно,  $s_0 = 0,025$ . Коэффициент истечения  $\mu$  согласно прежним данным должен был бы едва превышать значение 0,7.

Вследствие этого уравнение (11) дает

$$u = \frac{0,638 \cdot 0,665 \cdot 40,53 \cdot 0,7 \cdot 0,92}{0,905 \cdot 0,8411} = 14,8 \text{ м/сек.}$$

Для обычных паровых машин  $u = 20 - 30$  м/сек, следовательно, поперечное сечение окон выхода будет меньше (от  $\frac{2}{3}$  до  $\frac{1}{2}$ ). При  $u = 14,8$ , например, для прямоточной паровой машины с диаметром цилиндра 400 мм, ходом поршня 600 мм и 150 об/мин при  $c_m = \frac{0,6 \cdot 150}{30} = 3$  м/сек,  $O = 1257$  см<sup>2</sup> получим

$$F = \frac{1257 \cdot 3}{14,8} = 254 \text{ см}^2.$$

При 12<sup>0</sup>/<sub>0</sub> предварения выпуска длина щели будет  $0,12 \cdot 600 = 72$  мм, следовательно, кольцевая поверхность, на которой помещаются щели, будет

<sup>1</sup> Для получения среднего значения для обеих сторон цилиндра отклонение, имеющее место вследствие конечной длины шатуна, не принимается во внимание.

7,2 π · 40 = 905 см<sup>2</sup>. Сами щели занимают только  $\frac{254}{905} = 0,28$  этой поверхности.

**Пример 2.** Какой высоты должны быть выполнены выпускные щели (окна) у прямоточной паровой машины, если поставлено условие, чтобы по закрытии их давление в цилиндре было равно давлению в конденсаторе = 0,1 ата.

Так как падение давления в цилиндре, начинаясь в надкритической области, переходит через критическое значение его в область подкритическую, то надлежит применить уравнение (9). С достаточной точностью можно принять  $\mu_1 = \mu_2 = \mu$ , тогда тем же путем, что и в примере 1, получим из уравнения (9) уравнение, подобное уравнению (11). Вместо  $\frac{2,303}{\phi_{\max}} \lg \frac{p_0}{p_{lкр}}$  приходим, как показывает уравнение (9), к выражению

$$\frac{2,303}{\phi_{\max}} \lg \frac{p_0}{p_{lкр}} + z_1,$$

где  $z_1$  следует взять из таблицы, помещенной в гл. 68 соответственно соотношению  $\frac{p_a}{p_l}$ . Так как в нашем случае в конце  $\frac{p_a}{p_l} = 1$ , то  $z_1 = 0,4$ . Таким образом, если в уравнении (10) заменить одно выражение другим, получим

$$u = \frac{f_m}{F} \frac{(\varphi - \varphi_0) \mu \sqrt{p_0 v_0}}{30 \cdot 6(1 + s_0 - s_3) \left( \frac{2,303}{\phi_{\max}} \lg \frac{p_0}{p_{lкр}} + z_1 \right)}$$

и при

$$\sqrt{p_0 v_0} = 132 \sqrt{x_0} \quad \text{и} \quad \phi_{\max} = 2$$

$$u = 0,734 \frac{f_m (\varphi - \varphi_0) \mu \sqrt{x_0}}{F(1 + s_0 - s_3)} \frac{1}{1,151 \lg \frac{p_0}{p_{lкр}} + z_1} \quad (12)$$

В данном случае при  $s_3 = 0,12$

$$\varphi - \varphi_0 = 2 \cdot 40,53^\circ = 81,06^\circ$$

из диаграммы открытия (фиг. 165)

$$\frac{f_m}{F} = 0,665.$$

Далее, как и в первом примере,

$$\lg \frac{p_0}{p_{lкр}} = 0,8411.$$

При  $z_1 = 0,4$  и несколько меньшем значении  $\mu = 0,6$ , так как выравнивание давления частично протекает в области низких давлений, имеем

$$u = \frac{0,734 \cdot 0,665 \cdot 81,06 \cdot 0,6 \cdot 0,92}{0,905 \cdot (1,151 \cdot 0,8411 + 0,4)} = 17,8 \text{ м/сек.}$$

Следовательно, щели могут быть несколько уже, чем в примере 1. Если все-таки применить щели согласно примеру 1, то давление упадет до давления в конденсаторе еще до закрытия щелей.

Соответствуют ли и в какой степени принятые значения  $\mu$  условиям работы прямоточных машин, может быть установлено лишь при непосредственных опытах с этими машинами. При обычных плоских, цилиндрических золотниках, клапанных распределениях и распределениях с вращающимися

золотниками значения  $\mu$  должны быть значительно меньше. Наивысшее значение для  $\mu$  было подсчитано автором на машине Дёрффеля —  $\mu = 0,66$ ; остальные машины давали значения от 0,4 до 0,5. Приведенные выше сечения щелей следует считать наименьшими допустимыми.

**Пример 3.** Выхлоп у двухтактного газового или нефтяного двигателя по фиг. 164 производится также посредством открытия выхлопных щелей поршнем. Спрашивается, каковы должны быть при нормальных условиях размеры щелей, если, например, требуется, чтобы давление в цилиндре уже за  $30^\circ$  до конца хода упало до противодавления. Открытие и закрытие щелей производится за  $15\%$  до конца хода поршня. Конечное давление расширения равно  $2,5 \text{ атм}$ .

В этом случае надлежит применить уравнение (8) и можно считать, что остающиеся в цилиндре газы расширяются согласно уравнению (10)  $pvm = \text{const}$  при  $m = 1,25$ . Тогда при  $\frac{(m-1)}{2m} = 0,1$  и  $\mu_1 = \mu_2 = \mu$  уравнение напишется

$$\frac{f_m}{F} (t - t_0) = \frac{v}{\mu F} \frac{1}{V p_0 v_0} \left\{ \frac{2}{0,25} \frac{1}{\phi_{\max}} \left[ \left( \frac{p_0}{p_l} \right)_{\kappa p}^{0,1} - 1 \right] + \frac{1}{1,25} \left( \frac{p_a}{p_l} \right)^{0,1} z_l \right\}.$$

Если через  $s_0$  обозначить пространство сжатия в долях объема, описанного поршнем, а  $s_3$  в долях того же объема дает величину предварения выпуска,  $H$  — ход поршня и  $O$  — его площадь, то будем иметь

$$V = (1 + s_0 - s_3) OH.$$

Как и в первом примере полагаем

$$\frac{OHn}{30F} = \frac{Oc_m}{F} = u$$

и

$$t - t_0 = \frac{\varphi - \varphi_0}{6n}.$$

Тогда

$$\frac{V}{F(t - t_0)} = \frac{6(1 + s_0 - s_3) OHn}{(\varphi - \varphi_0) F} = \frac{180(1 + s_0 - s_3)}{\varphi - \varphi_0} u.$$

При этом основное уравнение принимает вид

$$\frac{f_m}{F} (\varphi - \varphi_0) = \frac{180u(1 + s_0 - s_3)}{\mu V p_0 v_0} \left\{ \frac{8}{\phi_{\max}} \left[ \left( \frac{p_0}{p_l} \right)_{\kappa p}^{0,1} - 1 \right] + 0,8 \left( \frac{p_a}{p_l} \right)^{0,1} z_l \right\}. \quad (13)$$

Так как дело касается продуктов сгорания с температурой около  $900^\circ$  при  $K = 1,3$ , то  $\phi_{\max}$  можно приблизительно полагать равным 2,1, как для перегретого пара. Далее, имеем  $V p_0 v_0 = \sqrt{RT_0}$ , здесь  $R \approx 31$  и  $T_0 \approx 273 + 900 \approx 1173$ , поэтому

$$\sqrt{p_0 v_0} = 215.$$

При этих значениях из уравнения (13) получаем

$$\frac{f_m}{F} (\varphi - \varphi_0) = \frac{6,7u(1 + s_0 - s_3)}{\mu} \left\{ 0,477 \left[ \left( \frac{p_0}{p_l} \right)_{\kappa p}^{0,1} - 1 \right] + 0,1 \left( \frac{p_0}{p_l} \right)^{0,1} z_l \right\}. \quad (14)$$

Это уравнение действительно для двигателей внутреннего сгорания также и в том случае, если выхлоп осуществляется при помощи клапанов.

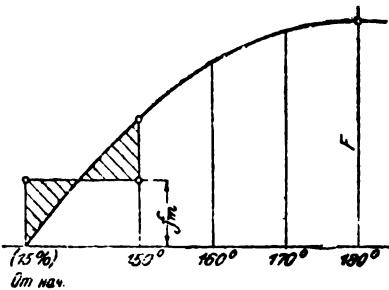
Для данного примера видно, что кривая открытия будет такой же, как и в примере 1 (фиг. 165), но вследствие того, что  $s_g = 0,15$ , она начинается уже за  $45^\circ 40'$  до мертвой точки и согласно фиг. 166 до положения кривошипа за  $30^\circ$  до мертвой точки

$$\frac{f_m}{F} = 0,291.$$

При  $\frac{p_i}{p_a} \approx 1,83$ ,  $p_{i\text{кр}} = 1,83$ ,  $p_a = 1$ , а при  $p_a = 1,03$  будем иметь

$$p_{i\text{кр}} = 1,83 \cdot 1,03 = 1,89 \text{ ата.}$$

Поэтому в уравнении (14) при  $p_0 = 2,5 + 1,03 = 3,53$



Фиг. 166.

$$\frac{p_0}{p_i} = \frac{3,53}{1,89} = 1,868$$

и

$$\left(\frac{p_0}{p_i}\right)_{\text{кр}}^{0,1} = 1,065.$$

Далее

$$\left(\frac{p_0}{p_i}\right)^{0,1} = 1,1.$$

При  $\frac{p_a}{p_i} = 1$  из таблицы гл. 68 имеем  $z_i = 0,42$ . Вследствие этого в уравнении (14)

$$\begin{aligned} 0,477 \left[ \left(\frac{p_0}{p_i}\right)_{\text{кр}}^{0,1} - 1 \right] + 0,1 \left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{0,1} z_i &= 0,477 \cdot 0,065 + 0,1 \cdot 1,131 \cdot 0,42 = \\ &= 0,031 + 0,047 = 0,078. \end{aligned}$$

Если, далее, полагать в соответствии с диаграммой газового двигателя (фиг. 41, том 1) при сжатии приблизительно до  $13 \text{ ати}$   $s_0 = 0,171$ , то  $1 + s_0 - s_g = 1 + 0,171 - 0,15 = 1,021$ . Наконец, если выбрать коэффициент истечения  $\mu = 0,65$ , то из уравнения (14)

$$u = \frac{0,291 \cdot 15,67 \cdot 0,65}{6,7 \cdot 1,021 \cdot 0,072} = 6 \text{ м/сек.}$$

У газового двигателя с диаметром цилиндра  $400 \text{ мм}$  и ходом поршня  $600 \text{ мм}$  (следовательно, длиной щели  $0,15 \cdot 600 = 90 \text{ мм}$ ), при  $900 \text{ об/мин}$ , щели имели бы общую площадь

$$\frac{1}{6} \frac{\pi 40^2}{4} \frac{0,6 \cdot 90}{30} = 377 \text{ см}^2,$$

следовательно, отняли бы из кольцевой поверхности, на которой они расположены,  $\frac{377}{\pi \cdot 40 \cdot 9} = \frac{1}{3}$ . Вопрос о том, достаточна ли такая площадь сечения для продувки (или зарядки), здесь не рассматривается.

## 69а. Опорожнение резервуара переменной емкости через отверстие переменного сечения

Уравнение (5а) гл. 67, применимое для всех случаев, имеет вид

$$\frac{1}{m} \frac{p_0}{p_t} d \left( \frac{p_t}{p_0} \right) = - \frac{\mu \phi f}{V_t} \sqrt{p_0 v_0} \left( \frac{p_t}{p_0} \right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}} dt - \frac{dV_t}{V_t}. \quad (1)$$

В этом уравнении  $V_t$  (емкость сосуда) и  $f$  (сечение отверстия) суть функции времени  $t$ , в то время как  $\phi$  является постоянной в надкритической области и функцией  $\frac{p_a}{p_t}$  с резко переменными значениями в области подкритической. Таким образом уравнение (1) есть дифференциальное уравнение с двумя переменными  $\frac{p_0}{p_t}$  или  $\frac{p_a}{p_t}$  и  $t$ . Решение этого уравнения в общем виде невозможно<sup>1</sup>. Для частного случая, важного при конструировании паровых машин, — истечение во время обратного хода поршня из цилиндров с конденсацией — можно, однако, получить весьма простое решение. В этом случае можно принять, как это и делалось неоднократно, что  $m = 1$ .

Тогда

$$\left( \frac{p_t}{p_0} \right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}} = \left( \frac{p_t}{p_0} \right)^0 = 1.$$

Пока давление пара в цилиндре не упало ниже критического давления, соответствующего давлению в конденсаторе  $p_a$  (как внешнего давления), т. е. пока истечение находится в области надкритической,  $\phi = \text{const} = \phi_{\text{max}}$ . Тогда уравнение (1) примет вид

$$\frac{p_0}{p_t} d \left( \frac{p_t}{p_0} \right) = - \frac{\mu \phi_{\text{max}} V \sqrt{p_0 v_0}}{V_t} f dt - \frac{dV_t}{V_t}.$$

Все три члена этого уравнения могут быть интегрированы по отдельности и тогда

$$\left[ \ln \frac{p_t}{p_0} \right]_{p_0}^{p_t} = - \mu \phi_{\text{max}} \sqrt{p_0 v_0} \int_{t_0}^t \frac{f dt}{V_t} - [\ln V_t]_{V_0}^{V_t}$$

или

$$\ln \frac{p_t}{p_0} = - \mu \phi_{\text{max}} \sqrt{p_0 v_0} \int_{t_0}^t \frac{f dt}{V_t} - \ln \frac{V_t}{V_0},$$

откуда

$$\lg \frac{p_t V_t}{p_0 v_0} = - 0,4343 \mu \phi_{\text{max}} \sqrt{p_0 v_0} \int_{t_0}^t \frac{f dt}{V_t}.$$

Это соотношение верно при истечении в надкритической области при переменном объеме и расширении остатка газа в цилиндре п.

<sup>1</sup> См. примечание, стр. 381.

закону  $p v = \text{const}$ . В частном случае истечения из паровых цилиндров (фиг. 167) будет

$$\frac{V_i}{V_0} = \frac{1 + s_0 - s}{1 + s_0 - s_s},$$

следовательно,

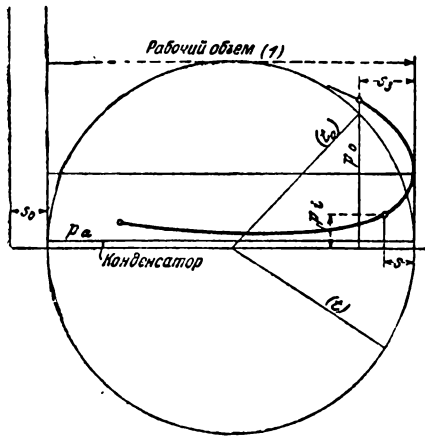
$$\frac{p_i V_i}{p_0 V_0} = \frac{p_i}{p_0} \frac{1 + s_0 - s}{1 + s_0 - s_s},$$

откуда

$$V_i = V_0 \frac{1 + s_0 - s}{1 + s_0 - s_s},$$

тогда

$$\int_{t_0}^t \frac{f dt}{V_i} = \frac{1}{V_0} \int_{t_0}^t f \frac{1 + s_0 - s_s}{1 + s_0 - s} dt = \frac{F}{V_0} \int_{t_0}^t \frac{f}{F} \frac{1 + s_0 - s_s}{1 + s_0 - s} dt.$$



Фиг. 167.

Этот интеграл может быть определен, как и в предыдущей главе, графическим путем, если дана кривая открытия канала по времени (или по углу поворота кривошипа), а именно, если нанести на диаграмму открытия еще и кривую значений

$$\frac{f}{F} \frac{1 + s_0 - s_s}{1 + s_0 - s} = \frac{f'}{F},$$

то тогда интеграл

$$\int_{t_0}^t \frac{f}{F} \frac{1 + s_0 - s_s}{1 + s_0 - s} dt = \int_{t_0}^t \frac{f'}{F} dt$$

будет изображаться площадью, лежащей под кривой  $OAB$  фиг. 162.

Если  $\frac{f'_m}{F}$  — средняя ордината этой площади, то значение интеграла равно

$$\frac{f'_m}{F} (t - t_0).$$

Отсюда из уравнения (2)

$$\lg \left( \frac{p_i}{p_0} \right) \frac{1 + s_0 - s}{1 + s_0 - s_s} = 0,4343 \mu \psi_{\max} \sqrt{p_0 v_0} \frac{F}{V_0} \frac{f'_m}{F} (t - t_0). \quad (3)$$

Как и в гл. 69, имеем

$$V_0 = (1 + s_0 - s_s) OH; \quad t - t_0 = \frac{\varphi - \varphi_0}{6 n};$$

$$\frac{V_0}{F(t - t_0)} = \frac{180 (1 + s_0 - s_s) \mu}{\varphi - \varphi_0}$$



и при так называемой средней скорости пара  $u$

$$u = \frac{Oc_m}{F}.$$

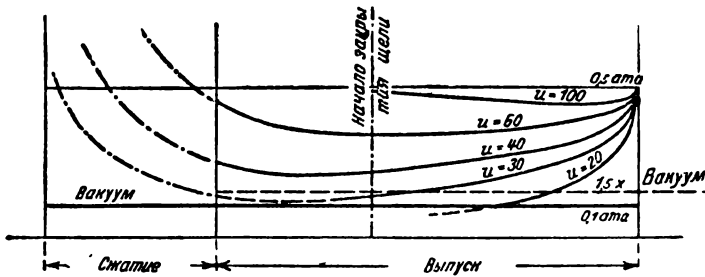
Поэтому при

$$\phi_{\max} = 2,0 \quad \text{и} \quad \sqrt{p_0 v_0} = 132 \sqrt{x_0}$$

из уравнения (3) имеем

$$\lg \frac{p_l}{p_0} = -0,638 \frac{\bar{s}(\varphi - \varphi_0) \sqrt{x_0} \mu}{(1 + s_0 - s_3) u} \frac{f'_m}{F} - \lg \frac{1 + s_0 - s}{1 + s_0 - s_3}. \quad (4)$$

При помощи этого соотношения после нанесения приведенной кривой открытия канала могут быть подсчитаны точки кривой линии истечения до того момента, когда давление в цилиндре будет равно давлению в конденсаторе, умноженному на 1,7. Начиная с этого момента истечение переходит в подкритическую область.



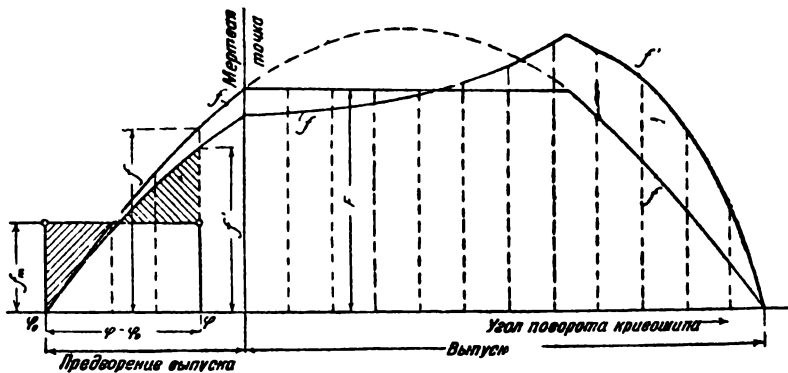
Фиг. 168.

У конденсационных машин этот предел часто не достигается и линия истечения идет до начала сжатия в надкритической области. В уравнении (4) содержатся все величины, имеющие влияние на выравнивание давления пара между цилиндром и конденсатором. Основные размеры машин — наибольшее поперечное сечение распределения (или канала  $F$ ), а также число оборотов  $n$  содержатся в скорости  $u$ . Скорость открытия и вообще весь характер изменения распределения

по времени выражаются через  $\frac{f'_m}{F}$  — среднее приведенное открытие канала; продолжительность процесса выражается углом поворота кривошипа  $\varphi - \varphi_0$ . Значение  $\sqrt{x_0}$  выводится из того соображения, что вытекающий пар в начале процесса влажен. Отношение  $\frac{1 + s_0 - s}{1 + s_0 - s_3}$ , ко-

торое, кроме того, содержится в  $\frac{f'_m}{F}$ , выражает, что падение давления обусловливается не только истечением, а также и изменением объема в цилиндре (расширение во время предварения выпуска, сжатие во время выхлопа).

В дальнейшем наиболее важную роль играет значение  $u = \frac{Oc_m}{F}$ ,

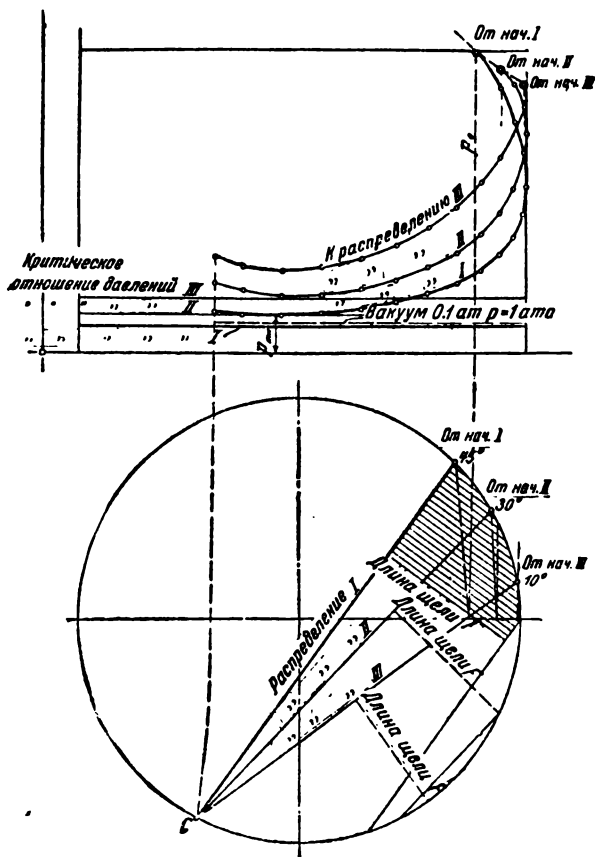


Фиг. 169.

так как при определенных углах поворота  $\varphi - \varphi_0$  значение  $\frac{f'_m}{F}$  лежит в определенных не слишком широких пределах, в то время как  $u$  может принимать любые значения в зависимости от размеров канала и скорости поршня. Поэтому скорость  $u$ , предполагая среднее соотношение распределений, может быть рассматриваема как величина, характеризующая выравнивание давлений в машине, а потому в обычных случаях это теоретически дает право для подсчета поперечного сечения распределения  $F$  по формуле

$$F = \frac{Oc_m}{u}.$$

Допустимые значения  $u$ , которые выбирались до сих пор исключительно эмпирически, могут быть теперь во всяком случае подсчитаны при учете всех



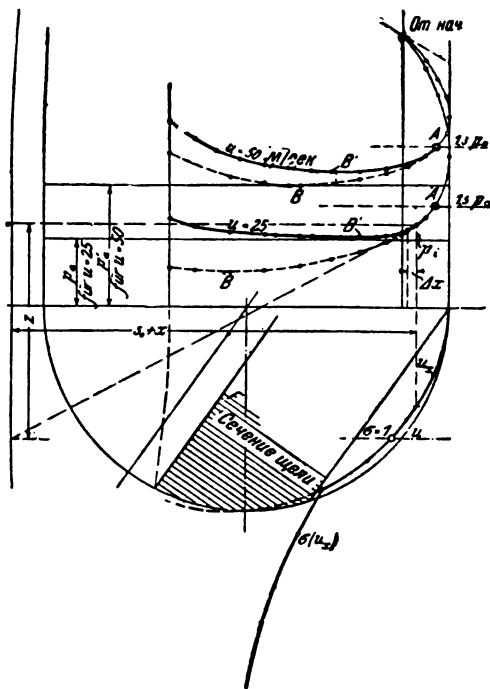
Фиг. 170.

обстоятельств, как это имело место и сделано в гл. 69 — для предварения выпуска, но без учета перемещения поршня. Фиг. 168 изображает протекание линии истечения при обратном ходе поршня для ряда значений  $u$  при том предположении, что давление в конце хода упало до  $0,5 \text{ ата}$ ; соответствующую диаграмму открытия дает фиг. 169.

Протекание линии истечения, подсчитанное согласно уравнению (4), у одинаковых машин с различными моментами начала открытия (но одновременным закрытием) золотниковых распределений дает фиг. 170.

В подкритической области, например, при истечении из цилиндров паровых машин, работающих навыхлоп, и четырехтактных газовых двигателей во время обратного хода поршня, решение задачи более сложно.

Интегрирование уравнения (1) вследствие переменности  $\phi$  невозможно. Все же линии истечения могут быть нанесены участками при помощи дифференциального уравнения (1), как это было уже показано автором в другой работе<sup>1</sup>. На фиг. 171 это проведено для золотникового распределения, верхняя кривая при  $u = 50 \text{ м/сек}$  и противодавлении  $p'_a$ , нижняя — при  $u = 25 \text{ м/сек}$  и меньшем противодавлении  $p_a$ . Истечение начинается у точки  $VA$  и протекает до  $A$  в надкритической области. До этого момента кривые подсчитаны, как указано выше. Начиная отсюда, они продолжены дальше путем замены кривой на небольшом протяжении ее касательной, которая также может быть определена из уравнения (1). На фиг. 171 особенно ясно виден постепенный переход линии истечения в сжатие.



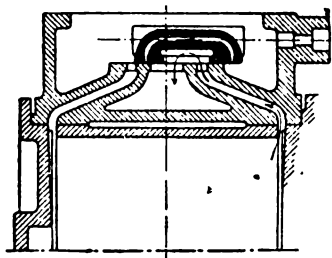
Фиг. 171.

### Величины коэффициентов истечения у органов распределения паровых машин

При помощи выведенных выше соотношений из индикаторных диаграмм паровых машин могут быть определены неизвестные значе-

<sup>1</sup> VDI, 1906 г. „Zur Dynamik der Dampfströmung in der Kolbendampfmaschine, а также Dingers Pol. Journ., 1905. „Die Bemessung der Auslass — Steuerung der Dampfmaschinen auf Grund der Ausströmungsgesetze“.

ния коэффициентов истечения для органов парораспределения, если известны соотношения распределения, вредное пространство и расход пара. Это было выполнено для большого числа машин и получены следующие значения<sup>1</sup>:



Фиг. 172

$\mu = 0,45$  — распределение плоским золотником, по фиг. 172;

$\mu = 0,50$  — вращающийся золотник, по фиг. 173;

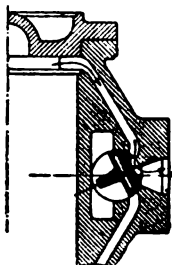
$\mu = 0,64$  — вращающийся золотник, по фиг. 174;

$\mu = 0,66$  — вращающиеся золотники Корлисса (фиг. 175);

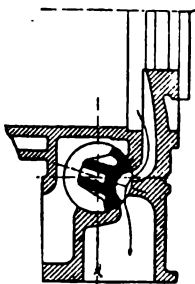
$\mu = 0,32$  — для поршневых золотников;

$\mu = 0,42$  и  $0,40$  — для распределений с внутренними клапанами.

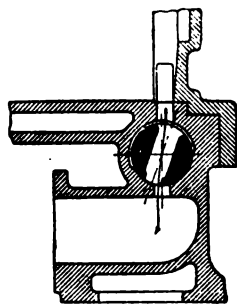
Далее Гейнрихом (E. Heinrich)<sup>2</sup> были получены для распределений с выпускными клапанами  $\mu = 0,8$  к началу до  $\mu = 0,4$  к концу периода истечения, где  $\mu$  — мгновенные значения; и  $\mu = 0,8$  до  $0,62$ ,



Фиг. 173.



Фиг. 174.



Фиг. 175.

где  $\mu$  — суммарные значения. От описания процесса впуска в закрытые пространства здесь приходится отказаться.

## СЖИЖЕНИЕ ГАЗОВ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

### 70. Идеальный процесс сжижения газов

Сжижение так называемых постоянных (устойчивых) газов, а именно: воздуха, кислорода, азота, водорода и окиси углерода и т. д., связано с необходимым предварительным условием, состоящим в том, что эти вещества должны быть приведены к температуре, лежащей

<sup>1</sup> См. примечание на стр. 276. Из VDI также взяты фиг. 168—175. См. тот же журнал за 1907 г., стр. 229.

<sup>2</sup> VDI, 1912 г., стр. 1191. E. Heinrich. Strömungswiderstände in den Steuerungventilen einer Kolbendampfmaschine.

ниже их критической температуры  $t_{кр}$  (гл. 57, т. I). Так как последняя для воздуха, например,  $-140^\circ$ , для кислорода  $-118^\circ$ , для азота  $-146^\circ$ , то, как видно, речь идет об очень низких температурах. При этих температурах давление паров над жидкостями равно соответственно 40,4, 52,5 и 36,2 *ата*. Если сжижение происходит при атмосферном давлении, то должны быть применены еще более низкие температуры, а именно  $-191^\circ$ — $-183^\circ$ — $-196^\circ$ . Простейшим способом достижения низких температур является адиабатическое или, вернее, изэнтропическое расширение сжатых газов. Если, например, подвергать сжатый до 80 *ата* при  $20^\circ$  С воздух адиабатическому расширению до 1 *ата*, то согласно соотношению

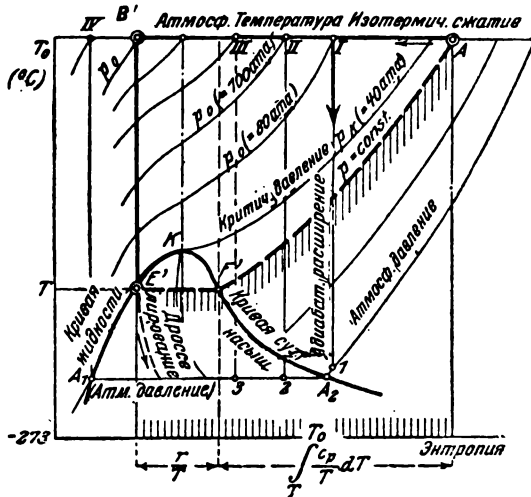
$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{k}},$$

конечная температура

$$T = 293 \left(\frac{1}{80}\right)^{0,4} = 84^\circ \text{K} = -189^\circ \text{C}.$$

Эта температура лежит весьма близко к температуре насыщения воздуха, равной  $-191^\circ$  С. Если бы был применен воздух при 100 *ата*, то была бы получена температура  $-194^\circ$  С, т. е. температура насыщения при 1 *ата* была бы превзойдена. В действительности конечная температура была бы равна  $-191^\circ$  С и воздух содержал бы частицы жидкости. При еще более высоком давлении влажность пара была бы еще больше, в виде тумана (трудно различимых мелких частиц).

Можно, однако, видеть, что благодаря сильному повышению начального давления получение чистой жидкости в виде конечного продукта является принципиально во



Фиг. 176.

всяком случае возможным. На фиг. 176 изображена схематически тепловая диаграмма ( $TS$ ) для газов, паров и жидкостей. Наклонные кривые на ней суть кривые постоянного давления, которые повышаются по мере приближения к оси ординат. Пусть воздух (приведенный выше в виде примера) начального давления 80 *ата* расширяется адиабатически по линии  $I-1$ . В точке  $1$  пар воздуха еще слегка перегрет. Второй случай — давление воздуха в 100 *ата* соответствует адиабате  $II-2$ . В точке  $2$  находится влажный пар воздуха влажности, соответствующей отноше-

нию отрезков  $2A_1$  и  $2A_2$ . При адиабатическом расширении  $III$   $3$  содержание жидкости больше, а при расширении по линии  $IV$   $A$  в конце уже имеется жидкость при температуре кипения. Однако в последних двух случаях начальные давления в точках  $II$ ,  $III$  и  $IV$  были бы необычайно высоки. Если бы было нужно, например, в точке  $III$  получить воздух с влажностью около  $50\%$ , то следовало бы в соответствии с общим протеканием пограничной кривой уже при расширении с начального давления до критического — примерно с  $40 \text{ ата}$  — получить критическую температуру  $-140^\circ$  (адиабата расширения должна была бы пройти через вершину пограничной кривой).

Из уравнения

$$\frac{T_0}{T_k} = \left(\frac{p_0}{p_k}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

получим начальное давление

$$p_0 = 40 \cdot \left(\frac{293}{133}\right)^{\frac{0,4}{1,4}} = 640 \text{ ата.}$$

Это давление должно было бы быть значительно выше, если конечный продукт должен быть чистой жидкостью, как, например, при расширении по линии  $IV$   $A$ .

Так как при столь высоких давлениях адиабата не следует закону  $pv^\kappa = \text{const}$ , то при таких давлениях, лежащих далеко за пределами  $1000 \text{ ата}$ , правильный расчет становится невозможным.

Исходя из тех затруднений, которые встречаются при сообщении сжатому воздуху таких давлений, едва ли было бы возможно и адиабатическое расширение со столь высоких давлений до атмосферного. Однако этот вид сжижения газов может

служить идеальным процессом, благодаря которому для сжижения может быть затрачено наименьшее возможное количество работы<sup>1</sup>. Эта работа изображается площадью на диаграмме  $pv$  (фиг. 177).

Здесь площадь

$ABCD$  — работа компрессора при изотермическом сжатии,

$BECD$  — работа расширения в воздушном двигателе.

Разность этих площадей  $ABE$  и есть расход работы на сжижение. Эта работа может быть определена и на тепловой диаграмме  $TS'$ , а именно она будет эквивалентна площади  $AB'E'F'$  (фиг. 176). При этом холодильном процессе получения воздуха атмосферного давления

<sup>1</sup> VDI, 1900 г., С. L i n d e, „Über die Anwendbarkeit flüssiger Luft in der Technik.“

отводится количество тепла, изображаемое площадью, лежащей под  $E'F'A$ , фиг. 176 и осью абсцисс при затрате работы, которая равна площади  $ABE$ , фиг. 177. Площадь  $AB'E'F'$ , эквивалентная работе, получена как разность между прямоугольником под  $BA'$  до оси абсцисс и площадью под  $E'F'A$ . Последняя есть сумма, составленная из прямоугольника, лежащего под  $E'F'$  (теплота парообразования  $r$  при давлении  $p$ ), и площади, лежащей под  $F'A'C_{pcp}$  ( $T_0 - T$ ) — „теплота перегрева“ воздуха от состояния сухого насыщенного пара до состояния газа. Вся площадь под  $E'F'A$ , следовательно, равна

$$r + c_{pcp} (T_0 - T).$$

Прямоугольник под  $AB'$  есть произведение температуры  $T_0$  на отрезок, дающий уменьшение энтропии при изотермическом сжатии с  $p$  до  $p_0$ . Но так как  $p_0$ , т. е. давление сжатого воздуха, неизвестно, то уменьшение энтропии должно быть определено как сумма изменений энтропии в промежутках от  $A$  до  $F'$  и от  $F'$  до  $E'$ . Величина отрезка  $AB$  может быть найдена так:

$$TdS = c_p dT,$$

$$dS = \frac{c_p}{T} dT,$$

интегрируя

$$S_A - S_{F'} = \int_{F'}^{T_0} \frac{c_p}{T} dT$$

и поскольку  $c_p$  можно рассматривать как величину, мало изменяющуюся с температурой

$$c_p \int_{F'}^{T_0} \frac{dT}{T} = c_p \ln \frac{T_0}{T},$$

в другом случае равно

$$\frac{c_p}{T} (T_0 - T).$$

В промежутке между  $F'$  и  $E'$  энтропия убывает на  $\frac{r}{T}$ .

Поэтому общее изменение энтропии выразится

$$c_p \ln \frac{T_0}{T} + \frac{r}{T},$$

или точнее

$$\left(\frac{c_p}{T}\right)_{cp} (T_0 - T) + \frac{r}{T},$$

и прямоугольник под  $AB'$  (работа компрессора или теплота его охлаждающей воды) будет

$$T_0 \left[ c_p \ln \frac{T_0}{T} + \frac{r}{T} \right].$$

Поэтому затраты работы на 1 кг жидкого газа при давлении  $p$  в калориях

$$AL = T_0 \left[ c_p \ln \frac{T_0}{T} + \frac{r}{T} \right] - r - c_{p_{cp}} (T_0 - T)$$

или

$$AL = (T_0 - T) \left( \frac{r}{T} - c_{p_{cp}} \right) + c_p T_0 \ln \frac{T_0}{T}. \quad (1)$$

Если  $c_p$  переменна, то

$$AL = (T_0 - T) \left( \frac{r}{T} - c_{p_{cp}} \right) + \left( \frac{c_p}{T} \right)_{cp} T_0 (T_0 - T),$$

где  $c_{p_{cp}}$  — средняя теплоемкость,

или

$$AL = (T_0 - T) \left[ \frac{r}{T} - c_{p_{cp}} + T_0 \left( \frac{c_p}{T} \right)_{cp} \right]. \quad (1a)$$

Давление сжатого воздуха определяется из того условия, что энтропия убывает на прямом пути  $AB'$  столько же, сколько на пути  $AF'E'B'$ . Первое уменьшение при изотермическом сжатии, если оно с начала до конца следовало бы уравнению

$$pv = \text{const},$$

было бы равно

$$AR \ln \frac{p_0}{p}.$$

(т. 1, гл. 29). Поэтому

$$AR \ln \frac{p_0}{p} = c_p \ln \frac{T_0}{T} + \frac{r}{T}$$

или

$$\lg \frac{p_0}{p} = \frac{k}{k-1} \lg \frac{T_0}{T} + \frac{0,4343 r}{ART}. \quad (2)$$

Отсюда, по крайней мере, определяется порядок величин, необходимых для предварительного сжатия сжижаемого газа.

Для воздуха, например, согласно уравнению (1), если сжижение должно осуществляться при атмосферном давлении, при

$$T = 273 - 191 = 82^\circ \text{K}, \quad c_p = 0,242^1, \quad r = 44 \text{ кал/кг}^2,$$

$$T_0 = 273 + 20 = 293.$$

$$AL = (293 - 82) \left( \frac{44}{82} - 0,242 \right) + 0,242 \cdot 293 \cdot 2,303 \times \\ \times \lg \left( \frac{293}{82} \right) = 152 \text{ кал/кг}.$$

<sup>1</sup> По Scheel и Heuse „Annalen d. Physik“, 1913 г. для

+ 20°	- 76°	- 181° С
$c_p = 0,2406$	$0,2430$	$0,2496 \frac{\text{кал}}{\text{кг}^\circ\text{C}}$

<sup>2</sup> Landolt u Börnstein 1905 г. по Shearer.



Для получения 1 кг жидкого воздуха в час необходима поэтому мощность  $152/632 = 0,24$  л. с. Воздушный компрессор расходует значительно большую работу, а цилиндр расширения производит положительную работу, разность этих работ и соответствует подсчитанным 0,24 л. с.

Для давления сжатого воздуха  $p_0$  при  $AR = 29, 27/427 = 0,069$  будем иметь

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{1,4}{0,4} \lg \frac{293}{82} + \frac{0,4343}{0,069} \cdot \frac{44}{82} = 1,94 + 3,38 = 5,32.$$

Поэтому при  $p = 1$  ага давление получается необыкновенно высоким — примерно 210 000 ага. Таким образом сжижение газов вышеуказанным способом является практически невозможным.

Оказывается значительно более выгодным производить сжижение при давлении более высоком, чем атмосферное, как на фиг. 176 на высоте, например, температуры  $T$ , линия  $E'F'$ . Все параметры в уравнении работы (уравнение 1), а именно  $T_0$  —  $T$ ,  $\frac{T_0}{T}$  и  $\frac{r}{T}$ , тогда будут меньше, а следовательно, меньше будет также и затрата работы. Также и давление сжатого воздуха будет значительно меньше, как это показывает уравнение (2), например, при  $T = 273 - 160 = 113$ ,

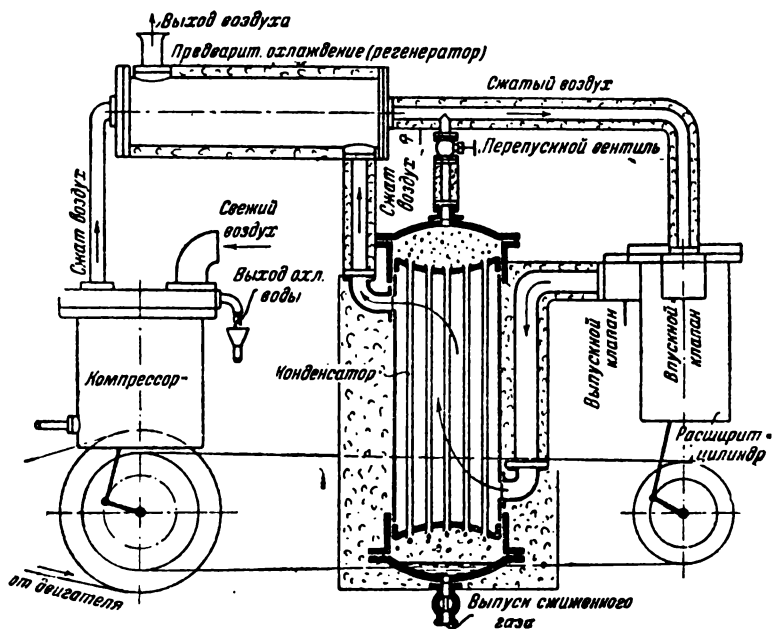
$$\lg \frac{p_0}{p} = 3,11, \quad p_0 = 1290 \text{ кг/см}^2.$$

Как видно, здесь уже сжижение переходит в область практической возможности.

## 71. Способ сжижения по Клоду (Claude)

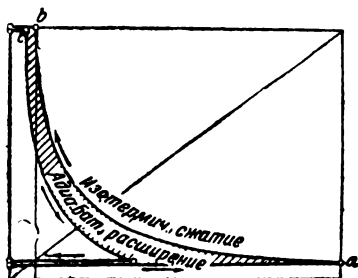
Описанный в предыдущей главе идеальный процесс сжижения обуславливает необыкновенно высокие начальные давления (сверх 1 000 ага), если конечный продукт должен быть в большей своей части жидким. При невысоких начальных давлениях может быть получено лишь небольшое количество жидкости и то в виде тумана. Для того чтобы практически обойтись легко достижимыми давлениями, получая при этом жидкость, а не влажный пар, Клод применяет следующий способ: большая часть выходящего из компрессора сжатого воздуха расширяется в цилиндре до внешнего давления, причем его температура падает до температуры кипения при этом давлении (для воздуха — 191° С). Небольшая часть сжатого воздуха, например,  $\frac{1}{5}$  при  $p = \text{const}$ , поступает в трубчатый конденсатор и при помощи очень холодного воздуха, идущего из цилиндра расширения, может быть целиком обращена в жидкость. Температура полученной жидкости вследствие более высокого давления лежит выше той же температуры разреженного воздуха, и последний, имея высокое давление, может при сжижении сам охладиться ниже своей температуры кипения. При этом способе паросодержание равно нулю и образовавшаяся жидкость испаряется. При выпуске же в атмосферу часть воздуха должна во всяком случае испариться.

Процесс схематически изображен на фиг. 178: слева — компрессор справа — цилиндр расширения, отдающий свою работу обратно компрессору, в середине — сжижитель с отводом сжатого воздуха в верх-



Фиг. 178.

нюю камеру и со сборником для жидкого воздуха внизу. Радиатор для свежего сжатого воздуха (слева сверху) охлаждается воздухом, взятым из конденсатора, так как при этом используется для процесса тот холод, который имеет воздух в конденсаторе.



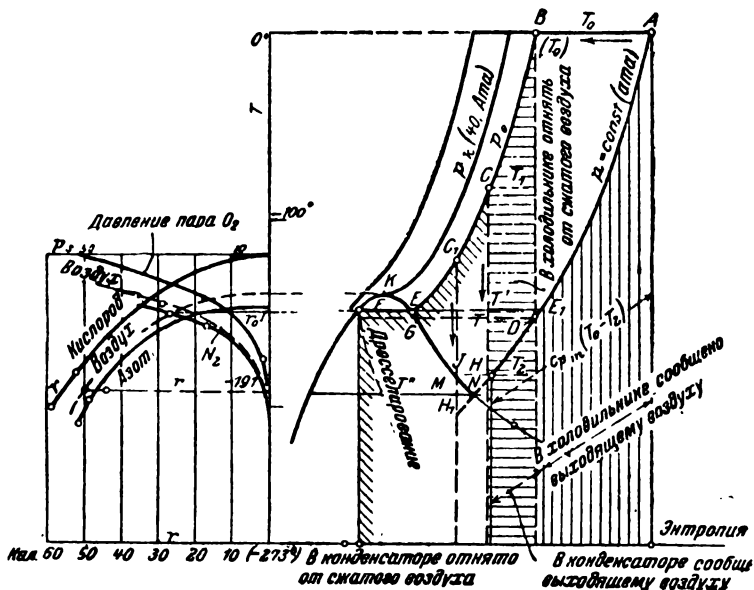
Фиг. 179.

Воздуховод радиатора имеет два ответвления, одно идет к рабочему цилиндру, другое — к конденсатору. Двигатель должен совершать некоторую работу  $abcd$  (фиг. 179), равную разности работы компрессора и воздушного двигателя, стоявшего справа. Разбор процесса проще всего можно произвести по тепловой диаграмме (фиг. 180). Пусть в точке  $A$  находится  $1 \text{ кг}$  воздуха при температуре окружающей среды  $T_0$  и атмосферном давлении  $p$ . Для сжижения воздух сначала изотермически сжимается в компрессоре до точки  $B$ .

Пусть конечное давление сжатия  $p_0$  будет настолько высоко, что при последующем адиабатическом расширении  $BD$  в расширительном цилиндре температура отработавшего воздуха  $T$  лежит еще ниже, чем соответствующая тому же дав-

лению  $p_0$  температура насыщения  $T'$ . В конденсаторе отходящий воздух может нагреться в лучшем случае с  $T$  до  $T'$ , чтобы при этом превратить в жидкость хотя бы весьма малое количество сжатого воздуха. Холод, который в это время отнимается от 1 кг отходящего воздуха, равен площади, лежащей под  $E_1D$ . Тепло, отнимаемое от 1 кг сжимаемого воздуха, равно площади под линией  $BE$ . Следовательно, в первый момент сжимается лишь очень незначительное количество воздуха.

Воздух, идущий из конденсатора с температурой  $T$ , охлаждает свежий воздух в радиаторе, так что последний попадает как в расширительный цилиндр, так и в конденсатор с более низкой температурой. Поэтому при последующем расширении конечная температура



Фиг. 180.

будет ниже, и сжатый воздух в конденсаторе, начиная с температуры  $T_0$ , уже не требует охлаждения. Таким образом, с одной стороны, отходящий воздух предоставляет для целей конденсации большое количество холода, с другой стороны, необходимая теплоотдача при конденсации становится меньше. Следствием этого является то, что сжимается большее количество воздуха. В конце концов наступает устойчивое состояние такого рода, что в одинаковые промежутки времени (или при одинаковом числе рабочих ходов компрессора) образуется одно и то же количество жидкости. Пусть в этом состоянии (точка  $C$ )  $T_1$  будет температура выхода сжатого воздуха из радиатора и  $T_2$  — температура выпуска в конце адиабатического расширения  $CH$ . Тогда при конденсации можно отнять от воздуха количество тепла, равное площади под  $HE_1$ , т. е. для 1 кг отходящего воздуха

$$c_p (T' - T_2),$$

где  $c_{p, cp}$  — средняя теплоемкость при давлении  $p$  между температурами  $T'$  и  $T_2$ . Если из 1 кг сжатого воздуха, доставляемого компрессором, некоторое количество  $y$  кг превращается в конденсаторе в жидкость, то вес отходящего воздуха будет  $(1 - y)$  кг и воспринимаемое им тепло (охлаждающее действие)

$$(1 - y) c_{p, cp} (T' - T_2).$$

С другой стороны, для конденсации, начиная с точки  $C$ , необходима теплоотдача, равная площади под  $CEF$ , образующейся из теплоты перегрева, лежащей под  $EC$ ,

$$c_{p_0, cp} (T_1 - T')$$

и теплоты парообразования  $r_0$ , лежащей под линией  $EF$ . Так как сжижаются  $y$  кг, то действительная теплоотдача будет

$$y [c_{p, cp} (T_1 - T') + r_0].$$

Поэтому будет справедливо равенство

$$(1 - y) c_{p, cp} (T' - T_2) = y [c_{p, cp} (T_1 - T') + r_0]$$

или

$$\frac{y}{1 - y} = \frac{c_{p, cp} (T_1 - T')}{c_{p, cp} (T' - T_2) + r_0}.$$

Таким образом сжиженное количество относится к несжиженному, как площадь под  $E_1H$  и  $CEF$ .

Дальнейший расчет следует из того, что теплота, отнятая радиатором от всего сжатого воздуха (для 1 кг — площадь под  $BC$ ), при устранении всех тепловых потерь должна быть равна теплоте, отданной отходящим воздухом радиатору для 1 кг (поверхность под  $AE_1$ ). Первая теплота выражается

$$c'_{p_0, cp} (T_0 - T_1),$$

последняя

$$(1 - y) c'_{p, cp} (T_0 - T').$$

следовательно, будет справедливо равенство

$$(1 - y) c'_{p, cp} (T_0 - T') = c'_{p_0, cp} (T_0 - T_1). \quad (2)$$

Здесь  $c'_{p, cp}$  и  $c'_{p_0, cp}$  суть удельные теплоемкости при давлениях  $p$  и  $p_0$  между температурами  $T_0$  и  $T'$  или  $T_0$  и  $T_1$ . Эти значения вообще не идентичны с приведенными выше значениями  $c_{p, cp}$  и  $c_{p_0, cp}$ , а меньше последних, так как пределы температур отстоят дальше от температур насыщения.

Из уравнений (1) и (2) могут быть определены неизвестные значения  $y$ ,  $T_1$  и  $T_2$ , так как для  $T_1$  и  $T_2$ , кроме того, существует соотношение

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{p_0}{p} \right)^{k-1} = \varepsilon. \quad (3)$$

Из уравнения (1) имеем

$$1 - y = \frac{c_{p0} c_p (T_1 - T') + r_0}{c_{p0} c_p (T_1 - T') + r_0 + c_p c_p (T' - T_2)}$$

и из уравнения (2)

$$1 - y = \frac{c'_{p0} c_p (T_0 - T_1)}{c'_p c_p (T_0 - T')} \quad (2a)$$

Приравнявая эти уравнения друг к другу, имеем

$$\frac{c_{p0} c_p (T_1 - T') + r_0}{c_{p0} c_p (T_1 - T') + r_0 + c_p c_p (T' - T_2)} = \frac{c'_{p0} c_p (T_0 - T_1)}{c'_p c_p (T_0 - T')} \quad (4)$$

При  $T_2 = \frac{T_1}{\varepsilon}$  это уравнение превращается в квадратное уравнение с  $T_1$  в качестве неизвестного. Решение этого уравнения крайне сложно, вследствие чего в каждом частном случае удобнее решать его подбором.

Работа, затрачиваемая для получения 1 кг жидкого воздуха. Пусть  $L_c$  — работа компрессора,  $L_e$  — работа расширительного цилиндра, отнесенные к 1 кг воздуха. Тогда  $L_c$  — будет также работой компрессора для  $y$  кг жидкого воздуха, следовательно, работа компрессора для 1 кг жидкого воздуха  $\frac{1}{y} L_c$ .

Работа расширительного цилиндра, подсчитанная для 1 кг свежего воздуха, будет  $\frac{1-y}{y} L_e$ .

Работа двигателя, приводящего в действие системы, для 1 кг жидкого воздуха равна разности обоих этих значений:

$$L = \frac{1}{y} L_c - \frac{1-y}{y} L_e$$

Здесь  $L_c$  — изотермическая работа сжатия:

$$L_c = RT_0 \ln \frac{p_0}{p}$$

Адиабатическая полезная работа в расширительном цилиндре равна разности теллосодержаний при постоянном давлении в начале  $C$  и в конце  $H$  расширения (т. I, гл. 95), т. е.

$$L_e = \frac{1}{A} c_p (T_1 - T_2),$$

если пренебречь изменением  $c_p$  (см. также т. I, гл. 30 и диаграмму  $TVIS$  для воздуха, которая, впрочем, доведена только до температуры  $-50^\circ C$ ).

Поэтому искомая затрата работы в калориях

$$AL = \frac{A}{y} RT_0 \ln \frac{p_0}{p} - \frac{1-y}{y} c_p (T_1 - T_2) \quad (5)$$

Здесь  $y$ , а также  $T_1$  и  $T_2$  должны быть равны ранее подсчитанным величинам. Для цифрового подсчета достаточно уравнения (5). При

этом предполагается, что жидкий воздух мог быть получен при том высоком давлении  $p_0$ , при котором он превратился в жидкость. Если это не так, а жидкость должна быть приведена к давлению в 1 *ата*, то некоторая часть ее  $x$  вновь испаряется. Если жидкий воздух в конденсаторе имеет температуру кипения, то эта часть выразится приблизительно так:

$$x' = \frac{q_0 - q}{r} = \frac{c(T' - T'')}{r}.$$

Тогда только часть  $(1 - x')$  начальной жидкости может быть использована и потребность в работе для 1 кг полезной жидкости

$$AL' = \frac{AL}{1 - x'}. \quad (6)$$

**Пример.** Вследствие отсутствия точных данных об основных физических величинах, в особенности об удельной теплоемкости вблизи насыщения в области жидкости, а также о теплоте парообразования, может идти речь только о приблизительной оценке явлений.

Пусть требуется произвести сжижение воздуха при 0° С. Если давление сжатия равно 21 *ата*, то температура сжижения  $T' \approx 123^\circ \text{K} = -150^\circ \text{C}$  и теплота парообразования  $r_0 = 28 \text{ кал}$  (фиг. 180, слева — кривые давления пара и теплоты парообразования). Конечная температура расширения  $T$  определяется из уравнения

$$\frac{T_0}{T} = \left( \frac{p_0}{p} \right)^{\frac{k-1}{k}},$$

откуда

$$T = 273 \left( \frac{1}{21} \right)^{0,4} = 114^\circ \text{K},$$

следовательно, на 9° ниже, чем температура сжижения, так что сжижение при этом давлении может быть еще проведено. Одновременно отсюда следует соотношение

$$\varepsilon = \frac{273}{114} = 2,39.$$

Удельная теплоемкость при более низком давлении  $p$  будет  $c'_{p \text{ ср}} = 0,24$ , но ввиду близости насыщения будем полагать ее равной 0,25. Еще менее точное значение  $c_{p \text{ ср}}$  и  $c'_{p_0 \text{ ср}}$  имеют место при высоком давлении. Высшее значение  $c'_{p \text{ ср}}$ , не простирающееся так низко в область холода, не должно было бы превышать 0,27. Нижнее значение полагаем равным 0,3. Тогда из уравнения (4) имеем

$$\frac{0,3(T_1 - 123) + 28}{0,3(T_1 - 123) + 28 + 0,25(123 - T_2)} = \frac{0,27 \cdot (273 - T_1)}{0,24 \cdot (273 - 123)},$$

упрощая, имеем

$$\frac{0,3 T_1 - 8,9}{0,3 T_1 + 21,85 - 0,25 T_2} = \frac{273 - T_1}{133,2}$$

$$\text{и при } T_2 = \frac{T_1}{2,39}$$

$$\frac{0,3 T_1 - 8,9}{0,195 T_1 + 21,85} = \frac{273 - T_1}{133,2}.$$

Отсюда следует

$$T_1^2 + 43,7 T_1 = 36\,720,$$

$$T_1 = 171^\circ \text{ K},$$

$$T_2 = \frac{171}{2,39} = 71,6^\circ \text{ K}.$$

Далее, из уравнения (2а) имеем

$$1 - y = \frac{0,27 \cdot (273 - 171)}{0,24(273 - 123)} = 0,76,$$
$$y = 0,24.$$

Следовательно, из всего количества воздуха, проходящего через компрессор,  $\frac{1}{4}$  подвергается сжижению и  $\frac{3}{4}$  снова выходит из радиатора при внешней температуре.

Работа, затраченная в компрессоре для 1 кг жидкого воздуха, выражается

$$\frac{ART_0}{y} \ln \frac{p_0}{p} = \frac{29,27 \cdot 273 \cdot 2,303}{427 \cdot 0,24} \lg 21 = 180 \text{ кал.}$$

Работа, получаемая в расширительном цилиндре,

$$\frac{1-y}{y} c_p (T_1 - T_2) = \frac{0,24}{0,76} 0,26 \cdot 99,5 = 8,2 \text{ кал.}$$

Двигатель должен для каждого килограмма сжиженного воздуха при 21 *ата* и температуре кипения совершать работу

$$AL = 180 - 8,2 = 171,8 \text{ кал.}$$

Для получения 1 кг жидкого воздуха в час (при 21 *ата* давления и температуре кипения) от двигателя требуется, следовательно, работа

$$\frac{171,8}{632} = 0,27 \text{ л. с.}$$

Далее

$$x' = \frac{0,4(123 - 82)}{50} = 0,33,$$

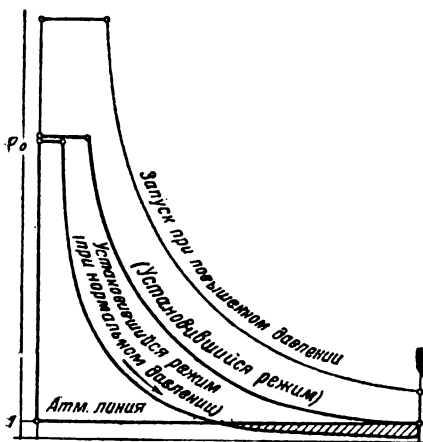
следовательно,

$$AL' = \frac{171,8}{0,67} = 256 \text{ кал.},$$
$$N' = 0,4 \text{ л. с.}$$

**Примечание.** Температура отходящего воздуха в устойчивом состоянии согласно произведенным выше расчетам падает до  $T_2 = 71,6^\circ$  абс., в то время как температура насыщения при давлении на выпуске в 1 *ата* все же равна  $82^\circ$  абс. Это доказывает, что воздух в расширительном цилиндре тотчас же переходит в состояние насыщения и при выходе из цилиндра он влажен. Вместо принимаемой при обычном решении адиабаты  $CH$ , оканчивающейся в области перегрева, появляется адиабата  $C_1 H_1$ , лежащая конечной точкой  $H_1$  в области насыщения. В действительности температура выпуска будет равна не  $71,6^\circ$ , а  $82^\circ$  абс. Если, далее, влажность в  $H_1$  еще не слишком велика, то можно, как это видно из тепловой диаграммы, сохранить предыдущий способ решения. Можно себе представить, что расширение протекает при избежании возможности образования жидкости до  $H_1$ , и нагревание отходящего воздуха в конденсаторе идет, начиная с этого переохлажденного

состояния до  $H_1N$ . Тогда формулы не изменяются вовсе, и сделанная в количествах теплоты ошибка будет порядка величин маленького треугольника  $MH_1N$ . По Клоду из практических соображений является необходимым производить частичное сжижение воздуха в расширительном цилиндре.

Работа 8,2 кал, совершаемая расширительным цилиндром, весьма мала по сравнению с затраченной работой в 171,8 кал. Кроме того, этот цилиндр должен иметь размеры, дающие ему возможность преодолеть инерцию пуска, причем он совершает значительно большую работу. К этому присоединяется то обстоятельство, что расширение, если оно при запуске продолжено до атмосферного давления, в устойчивом состоянии должно опуститься значи-



Фиг. 181.

тельно ниже атмосферного давления, при выпуске давление поднимается до 1 ата; однако в цилиндре в период расширения наблюдаются ненужно низкие температуры и заштрихованная площадь на фиг. 181 указывает на потерю в работе.

Для уничтожения этих явлений можно производить запуск при повышенном начальном давлении, так что конечное давление расширения при одновременно увеличенном наполнении будет выше и, кроме того, будет достигнута необходимая температура выпуска при начале работы установки; цилиндр может тогда иметь меньшие размеры, которые дают возможность осуществить правильную и длительную работу.

Способ Клода характеризуется тем, что сжижение достигается при относительно низком давлении сжатого воздуха, благодаря чему может быть избегнуто наибольшее затруднение идеального процесса сжижения (гл. 70). Позднее Клодом были достигнуты значительные успехи при применении двухступенчатых расширительных цилиндров с промежуточным сжижением воздуха (компаундное сжижение по Клоду)<sup>1</sup>.

## 72. Способ сжижения по Линде (Linde)

### а) Введение

Линде получил очень низкие температуры, необходимые для сжижения газов на основании охлаждающего эффекта Томсона-Джоуля. Кроме того, он применил противоточный холодильник, при помощи которого нашел практическое применение регенеративный принцип, для получения низких температур, предложенный Сименсом (Siemens).

Эффект дросселирования (гл. 11) состоит, как известно, в том, что газ, вытекающий из среды, находящейся под высоким давлением, после того как он принял состояние покоя при более низком давлении, оказывается устойчиво охлажденным. Это охлаждение по отношению

<sup>1</sup> См. Kolbe — Claude, стр. 130.



к временному падению температуры<sup>1</sup>, соответствующему падению давления до места дросселирования, во всяком случае очень мало. Для незначительных разностей давления элементарное охлаждение дросселирования

$$dT = a dp, \quad (1)$$

где согласно гл. 11 коэффициент дросселирования  $a$  есть некоторая величина, зависящая от температуры и давления. Обзор значений коэффициента дросселирования по всей области приведен в гл. 13—15— в расчетах, основанных на уравнении Ван-дер-Ваальса, и в графиках фиг. 47, 48 и 43, составленных на основании значений  $a$  для воздуха, полученных в мюнхенских опытах.

Диаграмма II дает представление об охлаждении при дросселировании по всей области состояния газов до предела насыщения. В этой диаграмме по оси ординат отложены приведенные температуры  $\tau = \frac{T}{T_k}$ , а по оси абсцисс — приведенные объемы  $\varphi = \frac{v}{v_k}$ . Линии, поднимающиеся слева направо, суть линии постоянных (приведенных) давлений  $\pi = \frac{p}{p_k}$  с соответствующими цифрами. Более пологие кривые с небольшим падением вправо суть кривые дросселирования. Если проследить такую кривую справа налево, то точки пересечения ее с кривыми давления покажут, насколько упало давление при дросселировании, а изменение ординат дает охлаждение, выраженное в приведенных температурах. Для определенного вещества, критические значения которого  $p_k$  и  $T_k$  известны, охлаждение будет

$$\Delta T = \Delta \tau T_k$$

и соответствующее изменение давления

$$\Delta p = \Delta \pi T_k,$$

причем знак  $\Delta$  обозначает конечное любое по величине изменение.

Таким образом эта диаграмма верна не только для воздуха, но также и для кислорода, азота, окиси углерода и водорода. Конечно, более точное численное соответствие может иметь место лишь в известном отдалении от предела насыщения. Вблизи кривой насыщения характер кривых дросселирования на диаграмме II изображен верно, по крайней мере, схематически, так как основным свойством уравнения Ван-дер-Ваальса является то, что оно принципиально верно связывает область газов с областью насыщения.

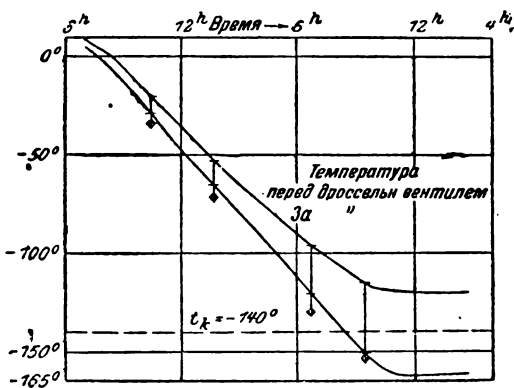
В гл. 13 было указано, что коэффициенты дросселирования, определяемые из уравнения Ван-дер-Ваальса, дают хорошее совпадение с опытными данными. Опыт Линде для очень низких температур, осуществленный на одной из первых машин для сжижения воздуха

<sup>1</sup> Последнее наблюдается в самом месте дросселирования в точках наибольшей скорости истечения и может быть рассмотрено как охлаждение при адиабатическом расширении. Оно вновь исчезает при падении скорости газа. Если частично скорость потока сохраняется, то также наблюдается охлаждение, ничего, однако, общего с дросселирующим эффектом не имеющее.

и опубликованный Шретером (Schröter)<sup>1</sup>, дает возможность проверить, насколько подсчитанные по диаграмме II падения температур соответствуют действительности. Фиг. 182 изображает данные этого опыта. Ординаты обеих кривых дают одновременные температуры до и после места дросселирования, по оси абсцисс отложены промежутки времени. Разность ординат за какое-либо время дает поэтому охлаждение вследствие дросселирования за вычетом потери тепла за счет теплопроводности и лученспускания в сосуде, куда поступает газ после дросселирования. Для абсциссы 10,5 (10 ч. 30') температура до дросселирования  $-20^{\circ}$ , после дросселирования  $-28^{\circ}$ , давления 75 и 25 *ата*. Для этих давлений и  $T_1 = 273 - 20$  согласно фиг. 44 гл. II имеем

$$\Delta T = 11^{\circ} \text{ C},$$

следовательно, значительно больше  $8^{\circ}$ ; как было получено и на опыте, то обстоятельство, что температура в сосуде повышается под



Фиг. 182.

влиянием сообщения тепла извне, имеет большое значение. На диаграмме II нанесены кривые одинаковых давлений, соответствующие давлениям воздуха 75 и 25 *ата*. Так как  $p_k = 40,4$  *ата*, то для 75 *ата*  $\pi = \frac{75}{40,4} = 1,855$ , для 25 *ата*  $\pi = \frac{25}{40,4} = 0,620$ . Если кривая дросселирования будет пересекать эти кривые давлений в точках A и B, то разность ординат точек и будет охлаждением при дросселировании с 75 до 25 *ата* в приведенных температурах  $\Delta t$ ; в действительности, следовательно,  $\Delta T = T_k \Delta t$ . Для воздуха при  $T = 133^{\circ}$

$$\Delta T = 133 \Delta t.$$

В точке A приведенная температура  $\tau_1 = 1,650$ , следовательно, действительная температура для воздуха  $T = 133 \cdot 1,650 = 220^{\circ} \text{ K}$ , или  $t_1 = -53^{\circ} \text{ C}$ . На опыте эта температура имеет место между 1 час. 30' и 2 час. (фиг. 182).

Согласно диаграмме  $\Delta t = 0,132$ , следовательно,  $\Delta T = 0,132 \times 133 = 17,5^{\circ}$ , а по фиг. 44 гл. 11  $\Delta T$  примерно равно  $16^{\circ}$ . Лежащая ниже кривая дросселирования по линии AB дает температуру

<sup>1</sup> VDI, 1895 г.

в точке  $A$ , равную  $-97,2^\circ \text{C}$ , а охлаждение до точки  $B$  на  $\Delta t = 0,25$ , следовательно,

$$\Delta T = 0,25 \cdot 133 = 33,2^\circ.$$

Опыт дает лишь  $25^\circ$ , следовательно, на  $8,2^\circ$  меньше, что опять соответствует подсчетам, если потерю на радиацию полагать равной  $8,2^\circ$ .

Лежащая еще ниже кривая дросселирования  $A_2 B_2$ , проходящая у пределов насыщения, имеет в  $A_2$  температуру  $-115,2^\circ$  и дает на диаграмме II  $\Delta t = 0,28$ ,  $\Delta T = 37,2^\circ$ , опыт же дает  $36,5^\circ$ , следовательно, расхождение незначительное. Здесь надо обратить внимание на то, что в это время в машине почти достигается устойчивый режим, чем и объясняется меньшая потеря температуры.

Совпадение между опытом и подсчетом едва ли могло быть лучшим, и из этого можно сделать заключение, что диаграмма II, составленная на основании уравнения Ван-дер-Ваальса, по существу дает верно не только качественно, но и количественно охлаждение при дросселировании для воздуха до самой кривой насыщения.

Показателем хорошего совпадения теории с опытом является также и то обстоятельство, что на диаграмме II кривая дросселирования  $A_2 B_2$  еще не вступает в область насыщения, и в соответствующем месте на опыте фиг. 182 мы видим, что сжижение еще достигнуто не вполне, а только подходит к его началу. Точка  $A_3$  из диаграммы II соответствует наименьшей температуре, достигнутой перед дросселированием, а именно  $-120^\circ \text{C}$ . Идущая отсюда кривая дросселирования пересекает линию насыщения, здесь наступает сжижение, что также мы получаем и на опыте. Продолжение кривой дросселирования в область насыщения нанесено лишь на основании предположительной оценки. На достигаемое падение температуры это не оказывает влияния. Конечной температурой должна быть температура насыщения воздуха при  $25 \text{ атм}$ . Даже и это последнее, остающееся постоянным, охлаждение явствует из диаграммы лишь приблизительно, несмотря на то, что диаграмма в большей своей части соответствует области влажных паров. Имеем

$$\Delta t = 0,26, \quad \Delta T = \text{примерно } 35^\circ,$$

опыт дает  $41^\circ$ .

Наиболее точные значения общего охлаждения для воздуха между  $200 \text{ атм}$  и  $1 \text{ атм}$ ,  $+60^\circ$  и  $-50^\circ$  могут быть взяты из фиг. 44 гл. 11 и фиг. 52, или же подсчитаны по уравнениям (II) гл. 14 с.

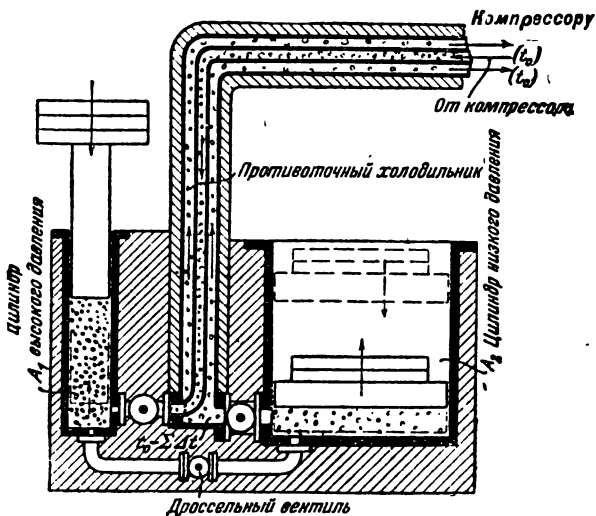
### **в) Достижение очень низких температур путем повторного дросселирования. Регенеративный метод**

Однократное дросселирование газа даже и при наличии большой разности давлений не может настолько понизить температуру, чтобы достигнуть состояния насыщения. Диаграмма II показывает, что температура газа должна быть равна лишь  $1,2 T_k$ , если при давлении, равном  $3 p_k$ , кривая дросселирования вообще должна пересекать линию насыщения. Для всех устойчивых газов критическая темпера-

тура  $T_k$  лежит много ниже обычной температуры воздуха, поэтому температура  $T = 1,2 T_k$  для каждого из этих газов соответствует глубокому охлаждению.

В основе принципа регенерации, пользуясь которым Линде удалось при помощи повторных дросселирований достичь этих низких температур, лежит мысль — использовать каждое предыдущее дросселирование для последующего так, чтобы наступило самовозрастание охлаждения. Воздух при 1 *ата* и 20° С подвергается давлению в 100 *ата*, а затем дросселируется до 1 *ата*.

Пусть некоторое количество сжатого воздуха заключено в аккумуляторе давления  $A_1$  (фиг. 183), в котором поддерживается постоянное



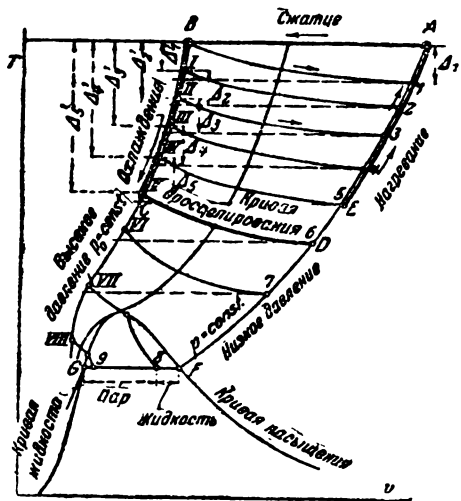
Фиг. 183.

давление в 100 *ата*; дросселированный воздух отводится в другой сосуд  $A_2$ , в котором поддерживается низкое давление. Воздух, перешедший в сосуд  $A_2$ , имеет температуру  $t_0 - \Delta_1 t$ . Далее, аккумулятор давления  $A_1$  вновь заряжается таким же количеством сжатого воздуха. Но предварительно этот воздух должен быть охлажден до температуры воздуха низкого давления. Это охлаждение осуществляется таким образом: после открытия вентилем из сосуда  $A_2$  воздух выталкивается в трубопровод, внутри которого проходит более узкая труба со сжатым воздухом, как это показывает фиг. 183. Так как оба потока воздуха направлены противотоком, то при достаточной длине трубы оказывается возможным, что оба количества газа обмениваются температурами так, что новый сжатый воздух поступает в аккумулятор давления  $A_1$  при температуре, близкой  $t_0 - \Delta_1 t$ , а воздух низкого давления на другой стороне выходит при температуре, близкой к начальной температуре  $t_0$  свежего сжатого воздуха.

Так как наполнение сосуда  $A_1$  новым сжатым воздухом происходит при более низкой температуре  $t_0 - \Delta_1 t$ , то после дросселирования воздух низкого давления имеет температуру  $t_0 - \Delta_1 t - \Delta_2 t$ . Если этому воздуху дать снова выйти в вышеупомянутый противоточный радиатор, то он будет в нем охлаждать встречный сжатый воздух, имеющий температуру  $t_0$ . Этот воздух будет поступать в сосуд  $A_1$  при температуре  $t_0 - \Delta_1 t - \Delta_2 t$ . Если этот сжатый воздух вновь подвергается дросселированию, то температура в  $A_2$  будет уже

$t_0 - \Delta_0 t - \Delta_2 t - \Delta_8 t$ . Таким же образом этот процесс может быть повторен любое число раз, в результате чего могут быть получены любые низкие температуры, которые ограничены лишь переходом рабочего газа в состояние насыщения. Вместо того чтобы временно опорожнять до известного предела аккумулятор высокого давления, наполняя соответственно аккумулятор низкого давления, можно работать и без перерыва. Сжатый газ подводится к сосуду  $A_1$  (фиг. 183) из компрессора непрерывно, а разреженный газ таким же образом удаляется. Чем длиннее трубопровод для воздуха, тем ниже падает температура в обоих аккумуляторах давления. В аккумуляторе низкого давления температура всегда ниже, чем в аккумуляторе высокого давления, на величину охлаждения при дросселировании. Постепенное падение обеих температур с течением времени весьма наглядно показано на фиг. 182.

**Подвод свежего воздуха.** Так как газ, циркулирующий между концом противоточного охладителя и местом дросселирования, все время охлаждается, то объем его при постоянном давлении становится меньше, и поршни  $A_1$  и  $A_2$  при возрастающем охлаждении должны опускаться. В действительности поршни, служащие для поддержания постоянного давления, отсутствуют, и последнее поддерживается благодаря притоку нового сжатого газа. Поэтому аккумуляторы давления, которые увеличивали бы потери холода и утечки, являются излишними. Прогрессирующий процесс охлаждения изображен на фиг. 184 в  $TV$ -диаграмме.



Фиг. 184.

Прогрессирующий процесс охлаждения изображен на фиг. 184 в  $TV$ -диаграмме.  $AB$  есть изотермическое сжатие, повторяемое после каждого дросселирования.  $BI$  — первое дросселирование, после которого температура понижается на  $\Delta_1$ . На пути через противоточный радиатор воздух низкого давления вновь нагревается на  $\Delta_1$  (отрезок  $IA$ ), в то время как воздух высокого давления охлаждается на  $\Delta'_1$  (отрезок  $BI$ ). Вообще  $\Delta'_1$  всегда несколько меньше, нежели  $\Delta_1$ , так как теплоемкости при высоких давлениях больше, чем при низких, и должно быть соблюдено условие, что

$$c_p \Delta_1 = c_{p0} \Delta'_1.$$

После этого следует второе дросселирование  $I2$ , благодаря которому температура по сравнению с температурой, соответствующей точке  $I$ , понижается на  $\Delta_2$ . Воздух низкого давления, охлажденный теперь на  $\Delta'_1 + \Delta_2$ , нагревается в радиаторе до начальной температуры нового

сжатого воздуха и охлаждает последний на  $\Delta'_1$ , причем вследствие

$$c_p (\Delta'_1 + \Delta_2) = c_{p0} \Delta'_2$$

$$\Delta'_2 = \frac{c_p}{c_{p0}} (\Delta'_1 + \Delta_2) < \Delta'_1 + \Delta_2.$$

Теперь следует третье дросселирование *III* и так далее. Протяжение линии *EABCD* изображает процесс в любом промежутке времени. *EA* есть нагревание воздуха низкого давления в противоточном радиаторе до начальной температуры, *AB* — последующее сжатие, *BC* — охлаждение воздуха высокого давления, *CD* — дросселирование.

В заключение кривая дросселирования фиг. 184 — кривая *VII* — пересекает предельную кривую вблизи критической точки и оканчивается на прямой насыщения, т. е. при температуре, соответствующей упругости пара низкого давления (точка 8). Отрезок *8F*, взятый в отношении к *FG*, дает влажность пара. Следующий цикл, в течение которого воздух низкого давления на протяжении отрезка *8FDA* при повторном испарении жидкости нагревается, а воздух высокого давления на протяжении отрезка *BVIII* охлаждается почти до температуры насыщения, оканчивается с последним дросселированием (отрезок *VIII 9*) в точке 9, где предполагается уже почти чистая жидкость. Теперь снижение достигнуто, и процесс закончен. Дальнейшее падение температуры невозможно.

**Работа на запуск.** В основу приведенных выше рассуждений положен процесс, изображенный на фиг. 183, во время которого при падающей температуре циркулирует одно и то же количество воздуха, т. е. свежего воздуха не поступает. Сжижению подвергается в этом случае весовое количество, содержащееся в начале опыта в аккумуляторе высокого давления. Работа, затраченная для получения 1 кг жидкого воздуха, равна работе компрессора, потребной 1 кг газообразного воздуха, умноженной на число циклов, необходимых для получения сжижения; при *n* циклах, следовательно,

$$L = nRT \ln \frac{p_0}{p}.$$

Работа, затраченная на один цикл, будет

$$RT \ln \frac{p_0}{p},$$

будет тем меньше, чем меньше отношение давлений  $\frac{p_0}{p}$ . Количество циклов будет настолько меньше, насколько больше разность давлений  $p_0 - p$ . Общая затраченная работа *L*, как это установил Линде, будет, следовательно, тем меньше, чем меньше при принятой разности давлений их соотношение. Если, например, имеем  $p_0 - p = 100 \text{ ага}$ , то при  $p = 1$  и  $p_0 = 101$   $\frac{p_0}{p} = 101$  и  $\lg \frac{p_0}{p} = 2$ . Если же взять за нижнее предельное давление  $p = 25 \text{ ага}$ , то высокое давление  $p_0 = 125 \text{ ага}$

и  $\frac{p_0}{p} = \frac{125}{25} = 5$ ,  $\lg \frac{p_0}{p} \approx 0,7$ . Поэтому затраченная работа в последнем случае составит приблизительно  $\frac{0,7}{2} = 0,35$  от работы, затраченной в первом случае. Новые машины Линде работают приблизительно при 200 *ата* высокого давления и 16 *ата* низкого, следовательно,  $\frac{p_0}{p} = 12,5$ . Высокое давление  $p_0$  должно, кроме того, во всяком случае быть больше критического, так как кривые дросселирования, начинающиеся у предела насыщения, идут в область перегрева, так же как и кривые дросселирования, начинающиеся влажным паром (гл. 58 т. I). Только вблизи критической точки кривые дросселирования протекают сперва в области возрастающей влажности, как это, например, также видно на диаграмме *IS* для водяного пара (см. приложение). Само собой разумеется, что низкое давление должно быть меньше критического.

В действительности число циклов, необходимое для достижения определенной температуры, значительно больше, чем их должно бы быть на основании вышеуказанной теории, так как при работе неизбежна потеря холода. Так как металл противоточного радиатора, во всяком случае, имеет вес во много раз больший, чем вес циркулирующего в радиаторе газа, то охлаждающий эффект каждого отдельного цикла в большей своей части, а в начале и целиком, переходит на охлаждение металла. Поэтому и время запуска и все необходимые для запуска предварительные работы по сравнению с идеальным процессом возрастают.

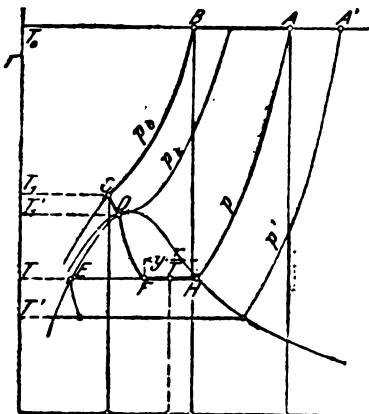
### с) Сжижение при установившемся режиме работы в машине Линде

После запуска машины, когда устанавливается определенное состояние газа, при котором наступает сжижение, часть газа, проходя через дроссельную шайбу, отделяется в виде жидкости, которая отводится как конечный продукт процесса. Количество газа, движущееся обратно через противоточный радиатор и являющееся носителем холода, меньше на эту величину, чем количество газа, движущееся по внутренней трубе радиатора к дроссельной шайбе. Спрашивается, как велика может быть отделившаяся часть, для того чтобы был возможен устойчивый режим работы, и при каких температурах до и после дросселирования наступает это состояние? Само собой разумеется, что для соблюдения устойчивого режима в одинаковые промежутки времени вводятся количества свежего воздуха, равные количеству образовавшейся из воздуха жидкости.

Предположим, что на тепловой диаграмме фиг. 185 линия *CD<sup>F</sup>* изображает кривую дросселирования при устойчивом режиме; следовательно,  $T_1$  — постоянная температура перед дроссельной шайбой,  $T$  — температура после нее (последняя есть температура кипения при низком давлении  $p$ ). Конечная точка *F* кривой дросселирования дает состояние, в котором находится дросселированный газ в пространстве

за шайбой после того, как он пришел в состояние покоя. Отношение отрезка  $FH$  к отрезку  $EH$  дает часть веса, которая обратилась в жидкость, тогда как отношение  $\frac{EF}{FH} = 1 - u$  дает газообразную весовую часть (т. I, гл. 48).

Мы могли бы далее полагать, что вся жидкая часть  $u$  отделена и что по радиатору обратно возвращается лишь пар. Более общим, а также более верным будет то предположение, что возвращающийся пар должен быть более влажен и что, следовательно, некоторая часть  $x$  только что образовавшейся жидкости  $u$  опять увлекается паром и вновь испаряется. Тогда в виде жидкости остается еще количество  $u - xu = u(1 - x)$ , которое исключается из процесса в то время, как через радиатор возвращается обратно количество жидкости  $xu$  и количество пара  $(1 - u)$ .



Фиг. 185.

Если  $r$  — теплота парообразования при температуре  $T$  и  $c_{p, cp}$  — средняя теплоемкость пара между температурой насыщения  $T$  и температурой свежего воздуха  $T_0$ , то этот обратный воздух воспринимает следующие количества тепла

в противоточном охладителе на участке  $FHA$  в жидкой своей части —  $xu\gamma$  до сухого насыщения, отрезок  $FH$ , и далее теплоту перегрева

$$xu c_{p, cp} (T_0 - T)$$

от линии насыщения до состояния свежего воздуха, отрезок  $HA$ . В своей парообразной части

$$(1 - u) \cdot c_{p, cp} (T_0 - T).$$

Всего, следовательно:

$$xu\gamma + c_{p, cp} (T_0 - T) \cdot (1 - u + xu).$$

С другой стороны, количество тепла, которое должно быть отнято в противоточном радиаторе от  $1 \text{ кг}$  воздуха высокого давления, поступающего к дроссельной шайбе, чтобы последний из состояния  $B$  (фиг 185) достиг состояния  $C$ , равно

$$c_{p_0, cp} (T_0 - T_1),$$

где  $c_{p_0, cp}$  — средняя теплоемкость при высоком давлении  $p_0$  между температурами  $T_0$  и  $T_1$ . Оба количества тепла при устойчивом режиме работы противоточного радиатора и устранении тепловых потерь должны быть равны, следовательно,

$$xu\gamma + c_{p, cp} (T_0 - T) (1 - u + xu) = c_{p_0, cp} (T_0 - T_1). \quad (1)$$



Состояние  $y$  после дросселирования определяется начальным состоянием, т. е. давлением и температурой, при  $C$  и конечным давлением  $p$  при  $F$ . Теперь кривая дросселирования вступает в область насыщенного пара лишь у точки  $D$ . Если положение этой точки принять сначала, как известно, то согласно приведенным в т. I, гл. 58 правилам, касающимся дросселирования жидкостей в том случае, если  $D$  лежит слева от критической точки, имеем

$$1 - y = \frac{q'_1 - q}{r} + \frac{A(p'_1 - p)}{r} \sigma,$$

где  $q'_1$  и  $q$  — теплоты жидкости в точках  $D$  и  $E$ , а  $r$  — теплота парообразования при давлении  $p$ . Второй член играет незначительную роль, в первом члене, для того чтобы решить нашу задачу, полагаем

$$q'_1 - q = c(T'_1 - T),$$

где  $c$  — средняя теплоемкость жидкости между температурами  $T'_1$  и  $T$ . Тогда имеем

$$1 - y = \frac{c(T'_1 - T)}{r}. \quad (2)$$

Это уравнение указывает, что теплота  $r(1 - y)$ , затраченная при дросселировании на испарение количества  $1 - y$ , равна уменьшению теплоты жидкости  $c(T'_1 - T)$ .

Температура  $T'_1$  вообще будет близка к критической температуре. Поэтому, если полагать  $T'_1 = T_k$ , то это повлечет лишь незначительную переоценку  $(1 - y)$  или недооценку образовавшегося количества жидкости  $y$ . При том условии, что решение задачи подтверждает наше предположение, что  $T'_1 = T_k$ , полагаем

$$1 - y = c \cdot \frac{(T_k - T)}{r}. \quad (2a)$$

Так как здесь  $y$  известно, а именно

$$y = 1 - \frac{c(T_k - T)}{r}, \quad (2b)$$

то из уравнения (1) найдем неизвестное значение температуры  $T_1$  перед дроссельным вентилем:

$$T_1 = T_0 - \frac{xyr}{c_{p_0} c_p} - \frac{c_p c_p}{c_{p_0} c_p} (T_0 - T) (1 - y + xy)$$

или

$$T_1 - T = \left(1 - \frac{c_p c_p}{c_{p_0} c_p}\right) (T_0 - T) + \frac{y}{c_{p_0} c_p} [c_{p_0} c_p (T_0 - T) (1 - x) - xy]. \quad (3)$$

Числовое решение этого выражения вследствие ненадежности физических основ, в особенности теплоемкостей газов при очень высоких давлениях  $c_{p_0} c_p$  и жидкостей  $c$ , может быть лишь приблизительным.

Если принять высшее давление  $p_0 = 75 \text{ ата}$ , низшее  $p = 1 \text{ ата}$ , верхнюю температуру  $T_0 = 273^\circ \text{ К} = 0^\circ \text{ С}$ , то нижняя температура  $T = 82^\circ \text{ К}$  и  $r \approx 50$  (левый рисунок, фиг. 180). Далее, можно считать приблизительно  $c_{p, cp} = 0,245$ ,  $c_{p_0, cp} = 0,4$ ,  $c = 0,4$ . Тогда из уравнения (2b) при  $T_k = 133$  имеем

$$y = 1 - \frac{0,4(133 - 82)}{50} \approx 0,6$$

и из уравнения (3)

$$T_1 - T = \left(1 - \frac{0,245}{0,4}\right) (273 - 82) + \frac{0,6}{0,4} [0,245 \cdot (273 - 82) (1 - x) - x \cdot 50,$$

$$T_1 - T = 74 + 1,5 (46,8 - 96,8x) = 144,3 - 145,2x.$$

При  $x = 0$  отсутствие вторичного испарения было бы

$$T_1 - T = 144,3, \quad T_1 = 82 + 144,3 = 226,3 = -46,7^\circ.$$

Подобный результат является невозможным, так как при этом последняя кривая дросселирования заходит далеко в область газов. Таким образом без повторного испарения части образовавшейся жидкости устойчивое состояние при сжижении невозможно. Чем больше будет повторно испаряющаяся часть  $x$ , тем ниже падает температура  $T_1$ . Так, например, если  $T_1 = 1,15 T_k$ , как и на диаграмме II у кривой дросселирования, исходящей из точки  $A_3$ , то должно быть

$$1,15 \cdot 133 - 82 = 144,3 - 145,2x,$$

$$x = 0,5,$$

т. е. половина имеющейся в наличии после дросселирования жидкости должна испаряться.

При  $T_1' = 1,1 T_k$  согласно диаграмме II кривая дросселирования через критическую точку вступает в область насыщения, тогда будем иметь

$$x = 0,55.$$

Эти основания для подсчета дают лучшие результаты, чем предположение, что  $T_1' = T_k$ , а  $y = 0,6$  имеет также вполне допустимое значение. Вследствие этого можно сделать заключение, что, для того чтобы наступило устойчивое состояние через противоточный радиатор, кроме пара должна быть проведена обратно еще и половина жидкости. Следовательно, полученное количество жидкости выразилось бы (от 1 ата)

$$y(1 - x) = 0,6 \cdot 0,55 = 0,33,$$

т. е. примерно мы получаем  $1/3$  воздуха, сжимаемого компрессором и подступающего к месту дросселирования, в то время как  $2/3$  возвращаются обратно через противоточный радиатор.

Работа при устойчивом режиме равна сумме работ компрессоров (см. ниже). Для 1 кг доставляемого воздуха работа компрессора высокого давления выражается

$$RT_0 \ln \frac{p_0}{p},$$

работа же компрессора низкого давления

$$TR_0 \ln \frac{p'}{p}.$$

Так как от каждого килограмма, проходящего через компрессор высокого давления воздуха, сжимается  $y(1-x)$  кг, то затраченная работа в компрессоре на 1 кг жидкого воздуха

$$L_H = \frac{1}{y(1-x)} RT_0 \ln \frac{p_0}{p'}.$$

В компрессоре же низкого давления сжимается лишь то количество воздуха, которое превращается в жидкость, следовательно, работа низкого давления для 1 кг жидкого воздуха

$$L_N = RT_0 \ln \frac{p}{p'}.$$

Таким образом общая работа сжатия 1 кг жидкого воздуха, не считая потерь,

$$L = L_H + L_N$$

или в калориях

$$AL = 2,303 ART_0 \left[ \frac{1}{y(1-x)} \lg \frac{p_0}{p'} + \lg \frac{p}{p'} \right], \quad (4)$$

или в л. с. для 1 кг воздуха, сжимаемого в 1 час,

$$N = \frac{AL}{632}. \quad (5)$$

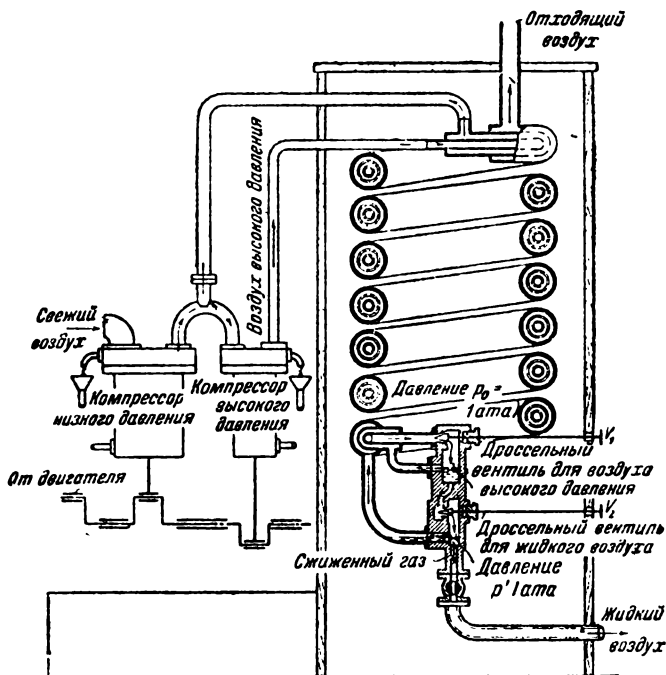
Если  $p = p'$  и поэтому в. наличии не имеется компрессора низкого давления, то  $\lg \frac{p}{p'} = 0$ . В приведенном выше примере при  $p_0 = 75$ ,  $p = p' = 1$  имеем при  $y = 0,6$ ,  $x = 0,55$ ,  $T_0 = 273$

$$AL = \frac{2,303 \cdot 29,27 \cdot 273}{427} \frac{1}{0,6 \cdot 0,45} \lg 75 = 300 \text{ кал, или } N = 0,48 \text{ л. с.}$$

**Предварительное охлаждение.** Работа, затраченная для сжижения, будет тем меньше, чем ниже температура, при которой воздух высокого давления поступает в сжижитель, так как от более холодного воздуха нужно отнять меньшее количество тепла. Охлаждение при дросселировании при одинаковой разности давлений растет пропорционально квадрату начальной температуры. Если же воздух, всегда имеющийся в нашем распоряжении при температуре атмосферы, предварительно охладить при помощи, например, аммиачной холодильной машины, которая может понизить температуру с 15 до  $-30^\circ \text{C}$  при значительно меньшей затрате работы, чем дроссельный сжижитель, то можно достигнуть значительной экономии в работе.

**Применение высоких давлений в машине Линде.** Атмосферный воздух или другие газы, которые должны быть подвергнуты сжижению, как правило, находятся в нашем распоряжении при атмосферном

давлении. Это давление образует, таким образом, нижний предел давления процесса. Выше было уже показано, что процесс сжижения протекает в более выгодных условиях, т. е. при меньшей затрате работы, если при данной разности давлений отношение давлений по возможности мало. Это ведет к проведению процессов сжижения при давлениях более высоких, чем атмосферные, как это уже имело место при применении первой машины Линде с давлениями 75 и 25 *ати*. Тогда при устойчивом режиме работы количество воздуха, которое подлежит сжижению, должно подвергаться сжатию с 1 до 25 *ати*,



Фиг. 186.

для чего необходим компрессор, обозначенный на фиг. 186 как компрессор низкого давления. Второй компрессор — компрессор высокого давления — должен сжимать с 25 до 75 *ати* не только то количество воздуха, которое подлежит сжижению, но также и то (до 25 *ати*), которое возвращается из противоточного аппарата. Но жидкий воздух находится под давлением, равным давлению воздуха, подаваемого компрессором низкого давления, и обладает температурой кипения при этом давлении. Поэтому при выпуске в атмосферу часть этого жидкого воздуха опять испаряется, и жидкого продукта убывает тем больше, чем выше было вначале его давление<sup>1</sup>. Линде проводит этот пар с целью использования его холода по третьей спирали обратно

<sup>1</sup> См. то же явление при описании способа Клода, гл. 71.

через противоточный холодильник, где он до выхода нагревается приблизительно до температуры свежего воздуха. Далее работа ведется, как указано на схеме фиг. 186.

Компрессор высокого давления доставляет по внутренней трубе противоточного холодильника к дроссельному вентилю  $V_1$  воздух давления в 200 *ата*, но, проходя через дроссель, воздух в пространстве между  $V_1$  и  $V_2$  расширяется до 16 *ата*. Из этого пространства часть воздуха высокого давления, несжиженная при дросселировании через  $V_1$ , вместе с частью жидкости поворачивает обратно по средней трубе змеевика к всасывающему каналу компрессора высокого давления. Компрессор низкого давления подает атмосферный воздух, сжатый до 16 *ата*, к всасывающему штуцеру компрессора высокого давления в количестве, равном тому, которое не возвратилось из камеры сжижения, так что компрессор высокого давления в устойчивом режиме работы доставляет всегда одно и то же количество воздуха. Невозвращающийся обратно жидкий воздух разрежается дроссельным вентилем  $V_2$  до атмосферного давления и, поскольку он при этом не испаряется, отводится в сборник или еще куда-либо в зависимости от цели применения. Газообразная часть воздуха, наоборот, течет по внешней трубе противоточного холодильника и в конце ее выходит наружу.

Примечание. Относительно работы, действительно затрачиваемой машинами для сжижения газов, С. Линде сделал следующее указание (VDI, 1900 г., стр. 69): в самых небольших машинах 1 кг воздуха может быть получен при затрате 3 л. с. ч. Большая машина производительностью 50 кг/час требовала неполных 2 л. с. ч. на 1 кг воздуха. При дальнейших усовершенствованиях можно ожидать, что затрачиваемая работа уменьшится до 1,5 л. с. ч.

Понизить эту цифру до 1 л. с. ч. кажется уже невозможным. По К. Линде (Z. f. Kälteindustrie, 1911 г., стр. 132) для получения 1 л жидкого воздуха при температуре  $-193^\circ\text{C}$  требуется по крайней мере 1 л. с. ч.

Необычайную пользу предварительного охлаждения и ступенчатого круговорота воздуха высокого давления доказывает следующее сопоставление: по Линде<sup>1</sup> для получения 1 кг жидкого воздуха требуется (при действительном процессе) при одноступенчатом разрежении с 200 до 1 *ата*:

при $+15^\circ$	$0^\circ$	$-15^\circ$	$-30^\circ$	$-45^\circ$	температуры входа
3,45	3,00	2,60	2,27	2,00	л. с. ч.

наоборот, при двухступенчатом разрежении с 200 до 50 *ата* и с 50 до 1 *ата*

1,95	1,73	1,55	1,36,	1,21	л. с. ч. с учетом
------	------	------	-------	------	-------------------

работы, затраченной на предварительное охлаждение. В нашем разобранном выше примере, соотношения давлений которого подобраны значительно менее выгодно, чем у новых машин Линде, было получено 0,48 л. с. ч. на 1 кг без учета всех потерь холода. Применение способа высокого давления привело бы к еще меньшим затратам. Поэтому машины Линде уменьшили затрату мощности на сжижение до 40%.

<sup>1</sup> VDI, 1921 г., стр 1357.

Согласно Эвингу (Ewing, Die mechanische Kälteerzeugen, стр. 163) работа, затрачиваемая машинами Клода, должна выражаться цифрой от 1,5 до 1,2 л. с. ч. на 1 л жидкого воздуха, следовательно, приблизительно столько же, сколько требует новая машина Линде.

В нашем примере в гл. 71 для способа Клода была получена затрата работы без потерь в 0,4 л. с. ч., так что к. п. д. машины мог в лучшем случае достигать 33%. По Клоду<sup>1</sup> при одноступенчатом разрежении при 1 л. с. ч. было получено 0,7 л жидкого воздуха, при двухступенчатом разрежении и сжижении — 0,85 л. Это соответствует затрате работы с 1,4 до 1,17 л. с. ч. для 1 л и поэтому также и для 1 кг жидкого воздуха, так как 1 л жидкого воздуха весит 1 кг. К. п. д. возрос бы в этом случае с 0,4/1,4=0,29 до 0,4/1,17=0,34. Однако, все эти цифры должны быть приняты с осторожностью, так как, с одной стороны, недостаточно известны результаты эксплуатационных опытов и, с другой, недостаточно точны физические основные данные для расчета.

### 73. Разделение газовых смесей

Под отделением или разделением газовой смеси, состоящей из двух или нескольких газов, понимается выделение одной или нескольких составных частей в чистом, несмешанном, газообразном виде. Одной из наиболее важных задач является получение чистого кислорода или азота из атмосферного воздуха. Насколько решение этой задачи кажется простым на основании изложенного в гл. 24, а именно способом применения полупроницаемых перегородок, настолько трудной она оказывается в действительности, так как полупроницаемые перегородки для кислорода вообще не существуют. Однако во всяком случае на основании изложенного в гл. 24 можно вывести заключение, что и при теоретически удобном и возможном способе разделение газовых смесей без затраты работы невозможно. Для некоторого количества газа  $V$  при общем давлении  $p$  кг/м<sup>2</sup> и  $r'$  и  $r''$ , обозначающих объемные части отдельных газов в смеси, эта затрата работы выразится

$$L = -2,303 p V [r' \lg r' + r'' \lg r''], \quad (1)$$

т. е. эта работа равна той, которая необходима для изотермического сжатия отдельных газов и их парциальных давлений, которыми они обладают в смеси, до общего давления смеси.

Для 1 м<sup>3</sup> воздуха с содержанием кислорода  $r' = 0,21$  и азота  $r'' = 0,79$  согласно уравнению (1) мы имели бы для  $p = 10\,000$  кг/м<sup>2</sup> = = 1 ата  $L = 5\,150$  кгм. При этом 0,21 м<sup>3</sup> O<sub>2</sub> и 79 м<sup>3</sup> N<sub>2</sub> были бы получены из 1 м<sup>3</sup> при одной атмосфере. Таким образом при затрате работы в 1 л. с. ч. 270 000 кг могли бы быть получены 10,6 м<sup>3</sup> O<sub>2</sub> и одновременно 40 м<sup>3</sup> N<sub>2</sub>. Попутно следует заметить, что получаемые практически другими путями количества чистого газа значительно меньше. При небольших и недостаточно усовершенствованных приспособлениях при затрате 1 л. с. ч. можно получить лишь около

<sup>1</sup> Kolbe — Claude, стр. 123 и 130.

$\frac{2}{3} - \frac{1}{2}$  м<sup>3</sup> O<sub>2</sub> или 2—3 м<sup>3</sup> N<sub>2</sub>, при больших и по возможности усовершенствованных способах от 0,8 до 1 м<sup>3</sup> O<sub>2</sub> или 3—4 м<sup>3</sup> N<sub>2</sub><sup>1</sup>.

Практически возможно разделить газы на основании того известного факта, что различные газы поглощаются одной и той же жидкостью в различных количествах (т. I, гл. 110 и 111). Едкое кали, например, в большом количестве поглощает углекислоту, а воздух не поглощает. Поэтому в аппарате Орса едкое кали служит для отделения в продуктах сгорания углекислоты от азота и кислорода. Таким образом из продуктов сгорания, мало содержащих или вовсе не содержащих кислорода, легко мог бы быть получен чистый азот путем поглощения углекислоты едким кали. Однако при получении больших количеств газа вследствие целого ряда соображений и практической выгоды для получения азота применяют другие способы, основанные на сжижении газовых смесей перед их разделением.

Если какую-либо газовую смесь, например, атмосферный воздух, подвергнуть полному сжижению (гл. 71 и 72), то образуется смесь жидкостей, в которой соотношения весовых частей входящих в нее веществ примерно те же, что и в газообразном состоянии. Жидкий воздух содержит, например, 23,1 весовых частей кислорода и 76,9 весовых частей азота, т. е. так же, как и газообразный воздух. Но задача отделения друг от друга составных частей капельных жидкостей уже давно разрешена в химической технике и в многочисленных отдельных случаях при помощи фракционной дистилляции и ректификации<sup>2</sup>. Алкоголь, например, может быть получен путем ректификации из слабой смеси с большим количеством воды. После того как была разрешена задача сжижения устойчивых газов в любых количествах, оставалось еще распространить известные уже способы разделения жидкостей на жидкие газы. Это, как и сжижение воздуха, в большом масштабе удалось осуществить Линде, который этим путем изучил получение экономическим способом из воздуха любых количеств кислорода. Клод, который производил сжижение воздуха позже Линде, также и при разделении смесей избрал несколько иной путь, чем последний. Он не производил полного сжижения воздуха в змеевике, а пользовался вертикальным пучком трубок, в котором воздух сжижался лишь частично (см. ниже).

Возможность разделения смесей капельных жидкостей основывается на том явлении, что состав пара, образовавшегося из смеси жидкостей и находящегося с ней в термическом равновесии, отличается от состава самой жидкости (т. I, гл. 116 и 117). Так, например, пар над жидким атмосферным воздухом содержит лишь 7 весовых частей кислорода, а не 23,1, как в жидкости, и поэтому имеет 93 весовых части азота по сравнению с 76,8 частями, содержащимися как в жидком, так и в газообразном воздухе. Таким образом при испарении жидкого воздуха сперва получается газ с меньшим содер-

---

<sup>1</sup> VDI, 1921 г., стр. 1356. Р. Линде (R. Linde), Luftverflüssigung und Lufttrennung.

<sup>2</sup> См. E. Hausbrand, Die Wirkungsweise der Rektifizier und Destillier-Apparate, 4 изд., 1921 г., Берлин, Jul. Springer.

жанием кислорода, чем воздух, а именно с 7 вместо 23,1 весовыми частями его. Так как азот испаряется из жидкости сильнее, чем кислород, то остаток жидкости будет тем богаче кислородом, чем меньше он сам. Поэтому при помощи простого испарения можно получить жидкость значительно более богатую кислородом, чем жидкий воздух, и, следовательно, при помощи общего испарения остатка — газ более богатый кислородом, чем воздух.

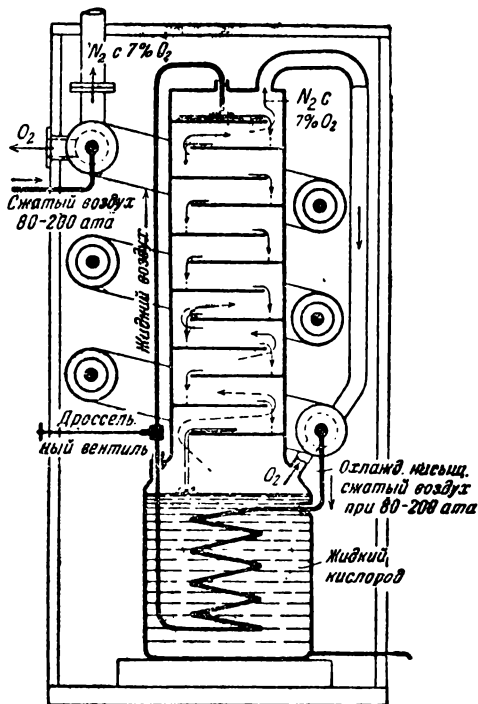
В т. 1, гл. 118 процесс дистилляции жидкого воздуха рассмотрен более полно. Из того обстоятельства, что более богатая кислородом жидкость образует более богатый кислородом пар, следует, как это выводится ниже, что с возрастающим испарением содержание кислорода дистиллата возрастает, а содержание в нем азота падает. Поэтому этим путем нельзя достигнуть получения ни чистого азота, ни чистого кислорода, а для получения богатого кислородом воздуха этот способ тем менее экономичен, чем больше должно содержаться кислорода в получаемом воздухе. Еще менее этот способ пригоден для получения азота.

Наоборот, при помощи ректификации возможно почти полное разделение воздуха на его составные части; это разделение основано на различии состава жидкости и ее пара. Если такого рода жидкость при температуре ее кипения привести в соприкосновение со струей пара, состоящей из тех же основных частей, но при другом процентном составе, чем пар жидкости, то струя пара не будет находиться в термическом равновесии с жидкостью. Это прежде всего объясняется тем, что температура струи пара (который должен быть насыщенным) различна с температурой кипения жидкости. Кроме протекающего отсюда теплового обмена между струей пара и жидкостью наблюдается также и обмен веществ между ними. Если, например, жидкий воздух, пары которого при равновесии могут содержать только 7<sup>0</sup>/<sub>0</sub> кислорода и обладать температурой в —194°, привести в соприкосновение с парообразной смесью, содержащей большое количество кислорода, например, с атмосферным воздухом, не совсем охлажденным до предела насыщения и содержащим 23,1 весовых частей кислорода, или же, наконец, с атмосферным воздухом, обогащенным кислородом, то наблюдается следующее: от газового потока отделяется кислород, который сжижается и смешивается с излишней жидкостью, пока содержание его в потоке не упадет до 7<sup>0</sup>/<sub>0</sub> и тем самым не установится равновесия между жидкостью и находящимся над ней паром. Если масса жидкости, участвующей в обмене, велика по сравнению с массой газового потока, то изменение соотношения в смешении жидкости вследствие обмена почти незаметно. Кроме того, в этом случае также отделяется столько азота, сколько его может испариться вследствие теплоты сжижения присоединившегося кислорода. Этот азот вступает в газовый поток, обычная масса которого, таким образом, изменяется незначительно, в то время как его состав становится совершенно другим. Отсюда следует, что этим способом, при котором жидкий воздух постоянно подвергается взаимодействию с сильно охлажденным парообразным или обогащенным кислородом паром воздуха, может быть получен газ, содержащий лишь 7<sup>0</sup>/<sub>0</sub> кислорода и 93<sup>0</sup>/<sub>0</sub> азота.



Однако опыт можно далее вести таким образом, что, кроме того, будет образовываться чистый или почти чистый кислород, как это видно на фиг. 187<sup>1</sup>.

**Способ Линде (Linde).** На верх обычной ректификационной колонки наливается жидкий воздух, который через отдельные тарелки<sup>2</sup>, находящиеся ниже в колонке, стекает книзу и собирается в резервуар (фиг. 187). В этом резервуаре находится змеевик, по которому из машины Линде течет очень холодный, но еще не вполне сжиженный воздух. Этот воздух сжижается более холодной жидкостью резервуара и, в свою очередь, испаряет находящуюся в нем жидкость, которая благодаря этому обогащается кислородом. Сжиженный воздух, находящийся в змеевике, подводится и выливается на верх колонки, далее, опускаясь вниз по тарелкам колонки, он все более и более обогащается кислородом за счет поднимающейся снизу газообразной смеси, так как последняя содержит больше кислорода, чем пар жидкого воздуха<sup>3</sup>, и, наконец, падает в виде чистого кислорода в сборник, находящийся внизу колонки. Отсюда часть жидкости может быть удалена. Если кислород, как обычно, применяется в газообразном состоянии и при температуре атмосферного воздуха, то часть поднимающегося кислорода



Фиг. 187.

кислородного пара приводится обратно через тепловой смеситель холодильной машины, причем он отдает свое тепло свежему сжатому воздуху, а сам по себе нагревается до температуры, близкой к внешней. Таким же образом можно поступить с образовавшимися выше на колонке парами азота и кислорода. Аппарат пускается в ход, причем сжижитель работает воздухом при давлении в 200 атм, вследствие чего через некоторое время за дроссельной заслонкой образуется жидкий воздух. Когда разделительное приспособление находится в состоянии устойчивости и внизу колонки обра-

<sup>1</sup> По R. Linde.

<sup>2</sup> Колонки можно себе представить в виде пористого вещества, по порам которого жидкость стекает вниз, а газовый поток устремляется вверх.

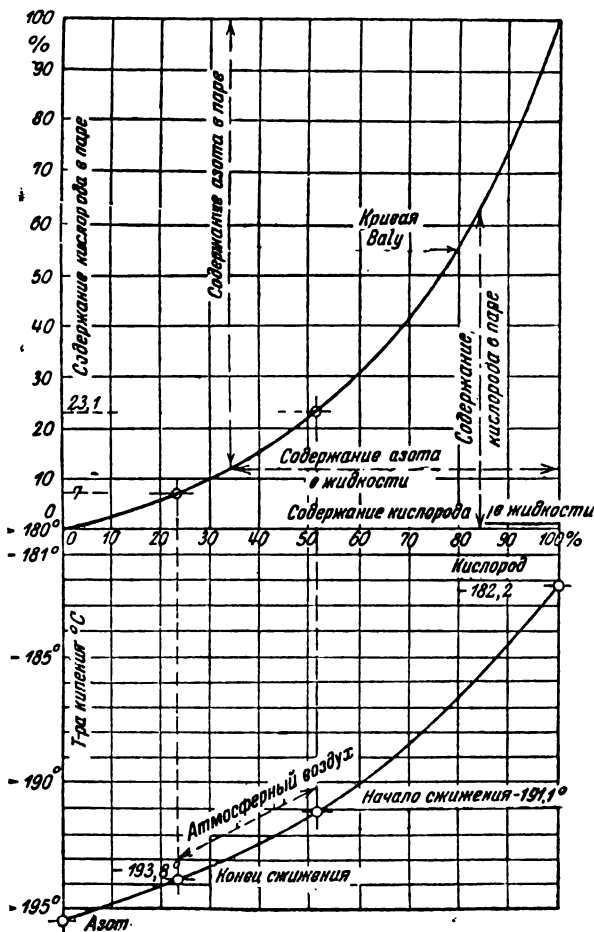
<sup>3</sup> Вначале образуется преимущественно жидкий кислород.

зуется только кислород, то аппарат может работать при давлении воздуха 40—80 *ата*. Если желательно получить совершенно чистый азот, то этот способ не приводит к цели. Пришлось бы для получения вверху на колонке чистого азота заливать столбик сверху чистым жидким азотом. Но последнего прежде всего в распоряжении

не имеется. Для того чтобы его получить, Линде применяет вторую ректификационную колонку, которая устанавливается внизу первой <sup>1</sup>.

**Способ Клода.** В основе способа, применяемого Клодом, для получения чистого азота лежат свойства, наблюдаемые при постепенном сжижении газобразной смеси <sup>2</sup>. Они совсем другого порядка, чем свойства, которые проявляются при постепенном испарении, и могут быть выведены из известной кривой составов жидких смесей и их паров (кривая *Валу*, фиг. 188).

Пусть атмосферный воздух при охлаждении под атмосферным давлением доводится до температуры, при которой начинается сжижение. Существует предположение, что при дальнейшем отнятии тепла при неизменном давлении в 1 *ата* сжижение при постоянной температуре продолжается само по себе, как это наблюдается в случае, например, водяного пара. Однако это предположение неверно.



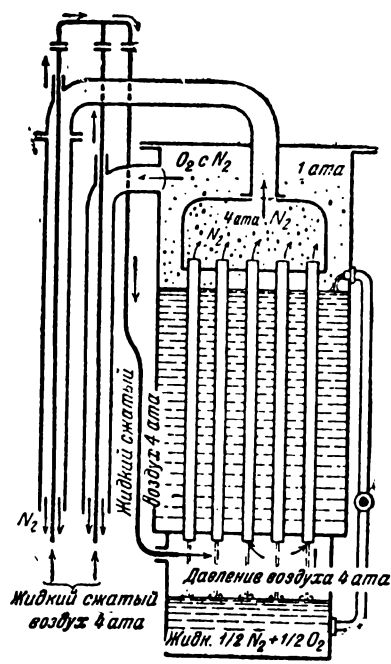
Фиг. 188.

<sup>1</sup> Об устройстве и работе этой колонки см. вышеупомянутую работу Р. Линде.

<sup>2</sup> Эти явления описаны Клодом весьма наглядно. См. „Flüssige Luft Sauerstoff, Stickstoff“, немецкий перевод L. Kolbe). Приведенные выше графики и схемы вполне подходят к данным Клода, но только не для постоянной температуры, а для постоянного давления.

Для сжижения смесей пара температура после начала сжижения или от момента образования капелек жидкости должна быть понижена дальше. Частицы жидкости, образующиеся сначала, имеют иной состав, чем смесь паров, из которых они образовались. Если предположить, что число этих капелек увеличивается вследствие добавления жидкости одинаковой температуры, то равновесие между жидкостью и паром не нарушится. Для атмосферного воздуха получается, таким образом, жидкость вначале неизвестного состава, которая находится в равновесии с паром состава атмосферного воздуха, т. е. с 23,1 весовыми частями кислорода. Согласно кривой равновесия Бали (Baly) при начальном моменте сжижения содержание кислорода в жидкой смеси равно 51%. Первые капли при сжижении воздуха состоят, следовательно, из 51% кислорода и 49% азота. Температура равновесия, соответствующая этой смеси, равна  $-191,1^{\circ}$ . Это есть, следовательно, температура точки росы воздуха. Если продолжить сжижение дальше, то в конце, когда почти весь воздух превратился в жидкость, получается смесь с 23,1 весовыми частями кислорода, так как все количество кислорода воздуха уже сделалось жидким. Согласно кривой равновесия Бали остаток пара состоит из 7% кислорода и 93% азота, температура равновесия равна  $-193,8^{\circ}$ . Следовательно, если требуется совершенно сжигнуть воздух при атмосферном давлении, то необходимо его начальную температуру  $-191,1^{\circ}$  понизить до  $-194^{\circ}$ . Содержание кислорода жидкости убывает при этом со своего начального количества в 51% до 23,1% в конце, а содержание азота возрастает с 49% до 76,9%. Если довести охлаждение только до  $-192^{\circ}$ , то сжимается лишь часть воздуха. Тогда получается влажный пар воздуха, капельки жидкости которого почти на половину своего веса состоят из кислорода. Клод называет это „процессовым“ (Vorgängige) сжижением.

Если попутно с продолжающимся сжижением отнимать от смеси пара образующиеся частицы жидкости, то можно постепенно отделить весь кислород, причем во всяком случае также отделяется и значительная часть азота. Более точное исследование, проведенное аналогично способу дистилляции (т. I, гл. 118), указывает, однако, по Клоду на то обстоятельство, что для получения в виде остатка чистого азота необходимо почти полное сжижение воздуха. Таким образом один этот способ с точки зрения получения азота также мало достигает цели, как



Фиг. 189.

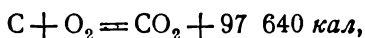
и способ фракционной дистилляции Линде для получения кислорода. В дальнейшем Клод, как и Линде, нашел путь, благодаря которому при помощи постепенного сжижения удается достигнуть желаемых результатов. Этот путь состоит в найденном Клодом так называемом обратном токе жидкости (фиг. 189). Воздух, поступающий из сжижителя при давлении около 4 *ата*, распределяется по отвесно расположенному пучку трубок, опущенных в сосуд с жидким воздухом при атмосферном давлении. Пар воздуха, охлажденный почти до точки росы, стремится вверх по трубкам, все время конденсируясь на стенках их; при этом жидкие части, вследствие того что они стекают по стенкам вниз, отделяются (обратный ток жидкости). Далее стекающая вниз жидкость и поднимающаяся вверх струя пара взаимодействуют друг с другом точно так же, как и в ректификационной колонке. Жидкость все время приходит в соприкосновение с парами, содержащими больше кислорода, чем пар, находящийся с жидкостью в равновесии. Таким образом кислород поднимающегося пара воспринимается текущей вниз жидкостью, а последняя с своей стороны отдает за это азот. Результатом является то, что вверху из пучка трубок вытекает почти чистый азот, в то время как внизу в сосуде собирается жидкость, состоящая, примерно, из 51% кислорода и 49% азота. Этим простым способом Клоду удалось получить 98—99,6% азота<sup>1</sup>. На этом основании Клод разработал аппаратуру и усовершенствовал свой способ получения азота<sup>2</sup>.

## 74. Газогенераторный процесс

Коэффициент полезного действия газогенератора, работающего на угле, может быть значительно повышен, если в процессе работы к воздуху, поступающему в генератор, прибавлять водяной пар. Вместо воздушного газа тогда получается газ, содержащий кроме CO еще свободный водород H<sub>2</sub> (силовой или смешанный газ). При образовании H<sub>2</sub>, протекающем согласно реакции<sup>3</sup>



и сопровождаемом поглощением тепла, часть теплоты сгорания угля, освобождающейся при сгорании окиси углерода, вновь химически связывается. Поэтому силовой газ при правильной работе генератора содержит больше химически связанной энергии и меньше выделяемой теплоты, чем воздушный газ. Процесс протекает следующим образом (фиг. 190): непосредственно под колосником уголь полностью сгорает в углекислоту по уравнению

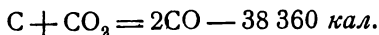


<sup>1</sup> Kolbe — Claude.

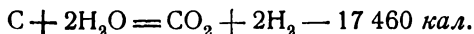
<sup>2</sup> См. Kolbe — Claude, где также описаны и другие способы.

<sup>3</sup> По Ferd. Fischer, Kraftgas, стр. 61, реакция может быть написана и так: C + H<sub>2</sub>O = CO + H<sub>2</sub>, что так же мало обосновано, как и образование CO по уравнению C + O = CO.

соприкасаясь с лежащим выше раскаленным углем, углекислота вступает в реакцию



Водяной пар также одновременно реагирует с углем по уравнению



Образующаяся  $CO_2$  может вновь образовать с  $C$  окись углерода, в то время как водород остается свободным. В действительности силовой газ всегда содержит еще  $CO_2$  и водяной пар, а также незначительные количества  $CH_4$ .

Объемный состав сухого генераторного газа из условий работы генератора следующий:

$$r(CO) + r(H_2) + r(CO_2) + r(N_2) = 1. \quad (1)$$

При выводе формул для упрощения мы принимаем следующие условия:

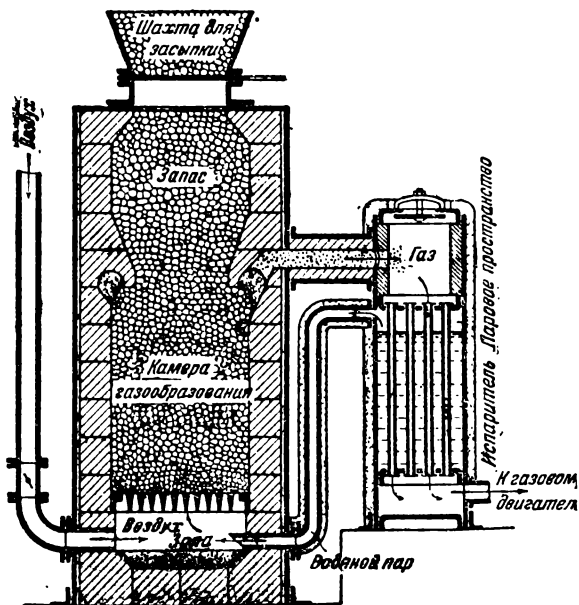
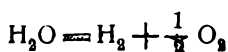
1. Генератор работает на угле, не содержащем водорода, при одновременном впуске атмосферного воздуха и водяного пара.

2. Работа генератора должна быть непрерывна. Это возможно только в том случае, если конечный продукт содержит количество химической энергии и свободного тепла в сумме меньшей, чем химическая энергия применяемого топлива. В противном случае генератор становится постепенно холодным и каждый раз должен вновь разжигаться (как, например, генератор водяного газа). Коэффициент полезного действия генератора, следовательно, должен быть меньше 1.

3. Водяной пар, необходимый для работы газогенератора, может быть получен из воды при  $10^\circ C$  путем использования теплоты генераторного газа.

Первое условие в отношении состава дает следующее:

Содержание водорода в газе целиком образуется за счет разложения водяного пара. Так как согласно уравнению



Фиг. 190.

для получения 1 м<sup>3</sup> водорода необходим 1 м<sup>3</sup> водяного пара, то потребность для 1 м<sup>3</sup> генераторного газа выразится

$$r(\text{H}_2) \text{ м}^3 \text{ водяного пара}$$

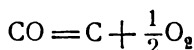
или

$$\frac{18}{22,4} r(\text{H}_2) \text{ кг.}$$

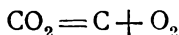
На 1 м<sup>3</sup> водяного пара, кроме водорода, освобождается еще  $\frac{1}{2}$  м<sup>3</sup> кислорода. Поэтому на  $r(\text{H}_2)$  м<sup>3</sup> водорода выделяется

$$\frac{1}{2} r(\text{H}_2) \text{ м}^3 \text{ кислорода,}$$

который мы должны вычесть из кислорода, подаваемого воздухом. Общая потребность в кислороде выражается его количеством, идущим на образование CO и CO<sub>2</sub> в газе. По уравнению



в каждом 1 м<sup>3</sup> CO содержится  $\frac{1}{2}$  м<sup>3</sup> кислорода. Из уравнения же



на каждый 1 м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> требуется 1 м<sup>3</sup> кислорода. Поэтому 1 м<sup>3</sup> газа содержит  $\frac{1}{2} r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2)$  м<sup>3</sup> кислорода в связанном виде.

От воздуха, потребного для работы генератора, должно быть получено не все это количество кислорода, а количество, меньшее на ту часть, которая доставляется водяным паром, а именно, на  $\frac{1}{2} r(\text{H}_2)$  м<sup>3</sup>.

Поэтому воздух должен содержать количество кислорода, равнос

$$\left[ \frac{1}{2} r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2) - \frac{1}{2} r(\text{H}_2) \right] \text{ м}^3,$$

а количество воздуха, потребное для получения 1 м<sup>3</sup> генераторного газа, будет

$$\frac{100}{21} \left[ \frac{1}{2} r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2) - \frac{1}{2} r(\text{H}_2) \right] \text{ м}^3.$$

С этим количеством воздуха в генератор попадает количество азота

$$r(\text{N}_2) = \frac{79}{21} \left[ \frac{1}{2} r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2) - \frac{1}{2} r(\text{H}_2) \right] \text{ м}^3.$$

Подставив это значение в уравнение (1), имеем

$$r(\text{CO}) + r(\text{H}_2) + r(\text{CO}_2) + \frac{79}{21} \left[ \frac{1}{2} r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2) - \frac{1}{2} r(\text{H}_2) \right] = 1,$$

делая преобразование, имеем окончательно

$$r(\text{CO}) - 0,306 r(\text{H}_2) + 1,653 r(\text{CO}_2) = 0,347. \quad (2)$$

При  $r(\text{H}_2) = 0$  и  $r(\text{CO}_2) = 0$  будем иметь  $r(\text{CO}) = 0,347$ , как и у воздушного газа без углекислоты. У силового газа значения  $r(\text{CO})$  и  $r(\text{H}_2)$  колеблются в зависимости от количества добавляемого водяного пара. Однако если топливо само по себе не содержит водорода, то анализ газов должен удовлетворять условию уравнения (2).

Для среднего генераторного газа (т. I, гл. 8) из кокса (состава  $\text{H}_2 = 7\%$ ;  $\text{CH}_4 = 2\%$ ;  $\text{CO} = 27,6\%$ ;  $\text{CO}_2 = 4,8\%$ ;  $\text{N}_2 = 58,6\%$ ) будет, например,

$$0,276 - 0,306 \cdot 0,07 + 1,653 \cdot 0,048 = 0,334$$

вместо 0,347, т. е. величина, близкая к данной в уравнении (2). Если горючее само содержит водород, то уравнение (2) будет уже неприменимо. Для трех видов генераторных газов, полученных из антрацита, брикетов бурого угля и торфа (т. I, гл. 8, стр. 44) левая часть уравнения (2) будет вместо 0,347 соответственно равна 0,255, 0,266 и 0,300, следовательно, меньше, чем в случае безводородного угля. Содержание метана в генераторном газе обусловлено, главным образом, начальным содержанием водорода в угле, следовательно,  $\text{CH}_4$  рассматривается как продукт сухой возгонки. Часть этого водорода, однако, будет содержаться в газе в свободном состоянии и должна быть вычтена из  $r(\text{H}_2)$ , полученного из водяного пара, которого можно подавать меньше. В этом случае  $r(\text{H}_2)$ , выражающее долю кислорода в водяном паре, оказывается слишком большим, за счет чего левая часть уравнения (2) получается меньше 0,347.

Чтобы выполнить второе приведенное выше условие, установим понятие о к. п. д. Отношение теплотворной способности газа к теплотворной способности топлива называется к. п. д. генератора  $\eta_y$ <sup>1</sup>. Как указано выше, он должен быть всегда меньше 1.

Далее,  $r(\text{CO})$  м<sup>3</sup> окиси углерода содержит в 1 м<sup>3</sup> рабочего газа  $\frac{68\,000}{22,4} r(\text{CO})$  кал и  $r(\text{H}_2)$  м<sup>3</sup> водорода содержат  $\frac{68\,200}{22,4} r(\text{H}_2)$  кал. Следовательно, теплотворная способность 1 м<sup>3</sup> газа без метана будет

$$H_{\text{газ}} = \frac{1}{22,4} [68\,000 r(\text{CO}) + 68\,200 r(\text{H}_2)] \text{ кал.}$$

Далее, в 1 моле  $\text{CO} = 22,4$  м<sup>3</sup> содержится 12 кг С, следовательно, в  $r(\text{CO})$  м<sup>3</sup>

$$\frac{12}{22,4} r(\text{CO}) \text{ кг С.}$$

Таким же образом в  $r(\text{CO}_2)$  м<sup>3</sup> углекислоты имеем

$$\frac{12}{22,4} r(\text{CO}_2) \text{ кг С.}$$

Всего 1 м<sup>3</sup> газа содержит углерода

$$\frac{12}{22,4} [r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2)] \text{ кг}$$

<sup>1</sup> По проф. Гриневецкому этот коэффициент носит название условного, поэтому мы будем его обозначать  $\eta_y$ . Прим. ред.

с теплотворной способностью в

$$H' = \frac{12}{22,4} [r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2)] \frac{97\,640}{12} \text{ кал.}$$

При этих значениях получаем

$$\eta_y = \frac{H_{223}}{H'}$$

$$\eta_y = \frac{68\,000 r(\text{CO}) + 68\,200 r(\text{H}_2)}{97\,640 [r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2)]}$$

или

$$\eta_y = 0,697 \frac{r(\text{CO}) + 1,003 r(\text{H}_2)}{r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2)} < 1. \quad (3)$$

При  $r(\text{H}_2) = 0$  (воздушный газ) и  $r(\text{CO}_2) = 0$   $\eta_y$  принимает значение, равное 0,7, полученное для воздушного газа, не содержащего  $\text{CO}_2$ .

Далее, уравнение (3) показывает, что содержание водорода в газе при одинаковом содержании  $\text{CO}_2$  при всех обстоятельствах повышает к. п. д. генератора по сравнению с к. п. д. для воздушного газа. Это обстоятельство оправдывает применение водяного пара в генераторе. Для полученного среднего газа из кокса при

$$r(\text{CO}) = 0,276; r(\text{H}_2) = 0,070; r(\text{CO}_2) = 0,048$$

имеем

$$\eta_y = 0,745.$$

Для трех других газов из антрацита, угольных брикетов и торфа будем иметь

$$\eta_y = 0,916 \text{ или } 0,92.$$

Эти значения во всяком случае все зависят от содержания водорода в горючем, как это уже было указано выше.

Если учесть это последнее обстоятельство, а также содержание в газе метана, то теплопроизводительность газа увеличится на

$$\frac{213\,800}{22,4} r(\text{CH}_4) \text{ кал./м}^3,$$

в то время как теплопроизводительность топлива определится указанным ниже способом.

Пусть  $g(\text{C})$  и  $g(\text{H})$  весовые доли С и Н в 1 кг горючего. Тогда водород, заключающийся в 1 м<sup>3</sup> силового газа и полученный из горючего, находится к углероду в отношении  $\frac{g(\text{H}_2)}{g(\text{C})}$ .

Его вес в 1 м<sup>3</sup> газа будет поэтому

$$\frac{12}{22,4} [r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2)] \frac{g(\text{H})}{g(\text{C})}$$

и его теплопроизводительность

$$\frac{12}{22,4} [r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2)] \frac{g(\text{H})}{g(\text{C})} \frac{68\,200}{2} \text{ кал.}$$



Вследствие этого выражение для  $\eta_y$  уравнения (3) изменится в числителе на 213 800  $r$  ( $\text{CH}_4$ ) и в знаменателе на

$$34\,100 \frac{g(\text{H})}{g(\text{C})} [r + (\text{CO}) r(\text{CO}_2)].$$

Таким образом имеем

$$\eta_y = 0,697 \frac{r(\text{CO}) + 1,003 r(\text{H}_2) + 3,14 r(\text{CH}_4)}{[r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2)] \left[ 1 + 4,2 \frac{g(\text{H})}{g(\text{C})} \right]}. \quad (3a)$$

Здесь  $\frac{g(\text{H})}{g(\text{C})}$  для антрацита будет примерно равно  $\frac{3,2}{92} = 0,035$ , для бурого угля 0,07, для торфа 0,09, для кокса же только около 0,008. При этих значениях, например, для силового газа, полученного из брикетов бурого угля (т. 1, гл. 8) при  $r(\text{CO}) = 0,171$ ;  $r(\text{H}_2) = 0,259$ ;  $r(\text{CH}_4) = 0,021$ ;  $r(\text{CO}_2) = 0,105$ , получается  $\eta_y = 0,97$  — значение все еще достаточно высокое. Однако при буром угле  $\frac{g(\text{H})}{g(\text{C})}$  может повситься примерно до 0,1. Поэтому  $\eta_y$  было бы равно 0,88, что, конечно, является вполне возможным.

Для осуществления третьего условия принимаем следующее положение: часть отходящего от генераторного газа тепла  $\eta'$  может быть применена для испарения воды. Отходящее тепло в  $1 \text{ м}^3$  генераторного газа само содержит  $(1 - \eta_y)$  частей теплоты сгорания топлива, израсходованного на получение этого количества газа. Если последний не содержит водорода, то эта теплота сгорания, как подсчитано выше, равна

$$\frac{97\,640}{22,4} [r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2)] \text{ ккал/м}^3$$

и поэтому отходящее тепло

$$(1 - \eta_y) \frac{97\,640}{22,4} [r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2)].$$

Количество воды на  $1 \text{ м}^3$  силового газа будет

$$\frac{18}{22,4} r(\text{H}_2) \text{ кг}$$

при безводородном горючем, в противном случае — меньше. Можно считать, что для нагревания и испарения килограмма воды требуется примерно 620  $\text{ккал}$ . Поэтому можно написать равенство

$$\eta'(1 - \eta_y) \frac{97\,640}{22,4} [r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2)] = 620 \frac{18}{22,4} r(\text{H}_2)$$

или

$$r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2) = 0,114 \frac{r(\text{H}_2)}{\eta'(1 - \eta_y)}. \quad (4)$$

Количество воды, потребное для получения  $1 \text{ кг}$  газа, определяется через отношение количества воды, необходимого для получения  $1 \text{ м}^3$

газа, к весу топлива, израсходованного на то же количество газа, следовательно, согласно приведенным выше уравнениям

$$\frac{\text{Вода}}{\text{Уголь}} = q = \frac{18}{22,4} \frac{r(\text{H}_2)}{r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2)} = 1,5 \frac{r(\text{H}_2)}{r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2)} \text{ кг/кг.} \quad (5)$$

При помощи уравнения (5) уравнение (4) дает

$$\eta'(1 - \eta_y) = \frac{0,114}{1,5} q$$

или

$$\eta' = 0,076 \frac{q}{1 - \eta_y}. \quad (6)$$

По уравнению (6)  $\eta'$  может быть определено через  $q$  (или наоборот). Если бы, например,  $q = 1$ , т. е. 1 кг воды на 1 кг углерода и  $\eta_y = 0,85$ , то мы имели бы

$$\eta' = \frac{0,076}{0,15} = 0,51,$$

т. е. 51% отходящего тепла должен был бы быть использован для испарения воды и этого количества было бы достаточно. Пределы для  $q$  устанавливаются тем, что при принятом  $\eta_y$  значение  $\eta'$  должно быть значительно меньше единицы, если на установке не предусмотрен испаритель с большой площадью нагрева. Если использовать полую крышку генератора как испаритель, то едва ли  $\eta'$  будет больше 0,25. Зато, например, при  $\eta_y = 0,85$  мы имели бы

$$q = \frac{0,25 \cdot 0,15}{0,076} \approx 0,5.$$

Например, для газа из кокса, как уже много раз упоминалось выше, количество воды выразилось бы

$$q = 1,5 \frac{r(\text{H}_2)}{r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2)} = 1,5 \frac{0,07}{0,276 + 0,048} = 0,33 \text{ кг/кг,}$$

и если  $\eta_y = 0,745$ , то

$$\eta' = \frac{0,076 \cdot 0,33}{0,255} \approx 0,10$$

— как видно, весьма малая величина.

### Связь между тремя условиями работы. Предельные цифры составных частей при образовании силового газа

Выржения для трех основных условий работы могут быть даны в виде уравнений

$$r(\text{CO}) + 0,306 r(\text{H}_2) + 1,653 r(\text{CO}_2) = 0,347, \quad (I)$$

<sup>1</sup> Коэффициент 1,003 при  $\text{H}_2$  приравняется 1.

$$\eta_y = 0,697 \frac{r(\text{CO}) + r(\text{H}_2)^1}{r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2)}, \quad (\text{II})$$

$$r(\text{CO}) + r(\text{CO}_2) = 0,114 \frac{r(\text{H}_2)}{\eta'(1 - \eta_y)}. \quad (\text{III})$$

Неизвестными величинами в них являются  $r(\text{CO})$ ,  $r(\text{CO}_2)$  и  $r(\text{H}_2)$ . В качестве данных величин в известных пределах можно рассматривать к. п. д.  $\eta_y$  и коэффициент использования отходящего тепла  $\eta'$ . Эти три уравнения позволяют определить состав рабочего газа в зависимости от  $\eta_y$  и  $\eta'$ .

Принимая во внимание уравнение (III), из уравнения (II) имеем

$$\eta_y = 0,697 \frac{r(\text{CO}) + r(\text{H}_2)}{0,114 r(\text{H}_2)} \eta'(1 - \eta_y),$$

поэтому

$$\frac{r(\text{CO})}{r(\text{H}_2)} = 0,164 \frac{\eta_y}{\eta'(1 - \eta_y)} - 1. \quad (\text{IV})$$

Далее согласно уравнению (III) имеем

$$\frac{r(\text{CO}_2)}{r(\text{H}_2)} = \frac{0,114}{\eta'(1 - \eta_y)} - \frac{r(\text{CO})}{r(\text{H}_2)},$$

следовательно, при помощи уравнения (IV)

$$\frac{0,114}{\eta'(1 - \eta_y)} - 0,164 \frac{\eta_y}{\eta'(1 - \eta_y)} + 1$$

или

$$\frac{r(\text{CO}_2)}{r(\text{H}_2)} = \frac{0,114 - 0,164\eta_y}{\eta'(1 - \eta_y)} + 1. \quad (\text{V})$$

Принимая во внимание уравнения (IV) и (V), из уравнения (I) имеем

$$r(\text{H}_2) = \frac{1}{1 + \frac{0,545 - 0,309\eta_y}{\eta'(1 - \eta_y)}}. \quad (\text{VI})$$

Благодаря этому значению согласно уравнениям (IV) и (V) определяются также  $r(\text{CO})$  и  $r(\text{CO}_2)$ . Имеем

$$r(\text{CO}) = \left[ 0,164 \frac{\eta_y}{\eta'(1 - \eta_y)} - 1 \right] r(\text{H}_2), \quad (\text{IVa})$$

$$r(\text{CO}_2) = \left[ \frac{0,114 - 0,164\eta_y}{\eta'(1 - \eta_y)} + 1 \right] r(\text{H}_2). \quad (\text{Va})$$

Содержание водорода по уравнению (VI) при всех возможных значениях  $\eta_y$  и  $\eta'$  получается положительное, так же как и уравнение (IVa) для окиси углерода при рассматриваемых значениях  $\eta_y$  и  $\eta'$ . Наоборот,  $r(\text{CO}_2)$  согласно уравнению (IV) может быть получено также отрицательным. В действительности же в исключительном случае оно

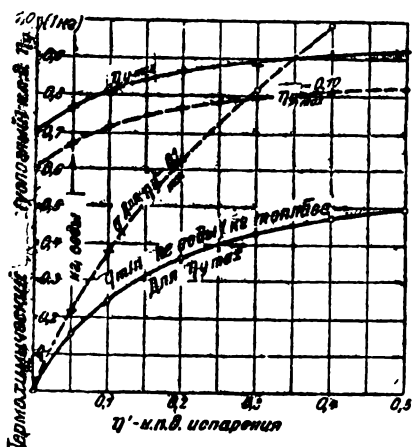
может быть равно нулю. Вследствие этого из уравнения (Va) имеем предельные условия

$$\frac{0,114 - 0,164\eta_y}{\eta'(1 - \eta_y)} + 1 \geq 0,$$

поэтому

$$\eta_y \leq \frac{\eta' + 0,114}{\eta' + 0,164}. \quad (\text{VII})$$

Отсюда видно, что каждому значению  $\eta'$  соответствует определенное  $\eta_y$ , которое не может быть превзойдено, причем должно быть удовлетворено неравенство (VII). На фиг. 191 эти максимальные значения



Фиг. 191.

$q_{\min}$  (отложены по оси ординат), не превосходящие 0,5 кг (до  $\eta' = 0,5$ ).

Состав и теплотворная способность газа:

а) Для максимального значения к. п. д. — газ без содержания углекислоты.

На фиг. 192, как и на фиг. 191, по оси абсцисс отложен к. п. д. отходящего тепла  $\eta'$ , а по оси ординат — значения  $r(\text{CO})$  и  $r(\text{CO}) + r(\text{H}_2)$  согласно уравнениям (IVa) и (VI) в связи с (VII) (сплошная линия).

Содержание углекислоты изменяется с 34,8% приблизительно лишь до 30% при возрастании  $\eta'$  от 0 (воздушный газ) до 0,60. Значительно больше изменяется  $r(\text{H}_2)$ , а именно с 6,0% при  $\eta' = 0,1$  до 13,2% при  $\eta' = 0,6$ . Сумма горючих составных частей достигает при  $\eta' = 0,6$  около 52 на 100 объемных частей.

Теплотворная способность (верхняя кривая фиг. 192) возрастает с 1 058 кал/м<sup>3</sup> для воздушного газа до примерно 1 600 кал при  $\eta' = 0,6$ .

б) Для к. п. д. меньшего на 0,1 чем  $\eta_{y\max}$ . На фиг. 191 кривая, принятая для обозначения  $\eta_y$ , изображена пунктиром. Наименьшее значение  $\eta_y$  около 0,6, наибольшее примерно при 0,82.

На фиг. 192 по оси абсцисс отложены значения  $\eta'$ , а по оси ординат — значения  $r(\text{CO})$ ,  $r(\text{CO}) + r(\text{H}_2)$ , и так как газ согласно

уравнению (Va) содержит углекислоту, значения  $r(\text{CO}) + r(\text{H}_2) + r(\text{CO}_2)$ , то  $r(\text{CO})$  от начала до конца убывает,  $r(\text{H}_2)$ , наоборот, возрастает. При  $\eta' = 0,6$  газ имеет только примерно 10% окиси углерода и около 26% водорода. Содержание  $\text{CO}_2$  возрастает примерно до 20%.

Теплотворная способность сначала возрастает, потом падает. В общем она изменяется мало и незначительно отличается от теплотворной способности воздушного газа.

Количество воды  $q$  для 1 кг угля в обоих случаях дано на фиг. 191: для  $\eta_{\text{у макс}}$  возрастает приблизительно до 0,5 кг, для меньших к. п. д. — до значений, превышающих 1 кг.

Результаты, достигаемые на практике, должны лежать приблизительно между пп. „а“ и „б“.

Примечание. Приведенные подсчеты произведены, само собой разумеется, в том предположении, что соответствующие химические реакции вообще имеют место при условиях работы генератора. Другими словами, они дают пределы возможности работы генератора по заранее данным условиям и регулируют стехиометрические соотношения и соотношения энергии процесса<sup>1</sup>.

При опытах получения газа в больших количествах с применением вращающейся решетки Маркграфа (Markgraf „Stahl und Eisen“, 1916 г., стр. 55) получим следующие значения:

При применении каменного угля ( $C = 0,77$ , летучих составных частей 0,17, теплотворная способность 6900) получался газ следующего состава:

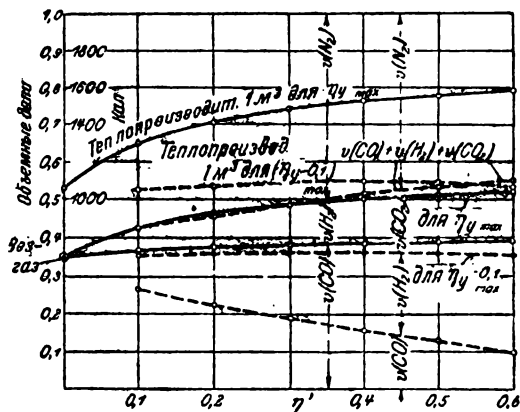
	$\text{CO}_2$	$\text{C}_n\text{H}_m$	$\text{O}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	смола	вода
при применении угля	5,9	0,0	0,8	23,1	10,9	1,2	4,4	85,8
при применении кокса	6,3	0,0	0,3	25,0	11,1	0,4	0	88,4

## ПРОЦЕССЫ СГОРАНИЯ

### 75. Температура воспламенения

Быстро протекающее окисление горючих газов, жидкостей и твердых тел с кислородом воздуха или с чистым кислородом сопро-

<sup>1</sup> Относительно соотношений химического равновесия в работе генератора см., например, весьма подробное экспериментальное исследование К. Немшпп, VDI, 1913 г., № 8 и 9.



Фиг. 192.

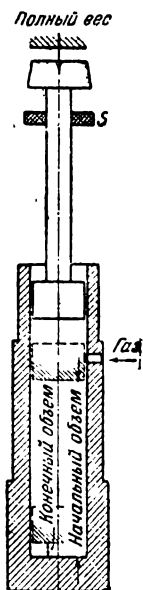
вождается обычно нагреванием этих тел. Самая низкая температура, достаточная для того, чтобы вызвать сгорание, называется температурой воспламенения<sup>1</sup>.

Со времен Дэви (Davy, 1816 г.) известно, что очень медленное, но постоянно прогрессирующее сгорание наблюдается в смесях газов с кислородом даже при температурах ниже температуры воспламенения, но без светового эффекта. Далее, известно, что присутствие твердых тел значительно ускоряет процесс сгорания (каталитическое действие) и что при этом вследствие быстрого развития тепла сгорание может быть вызвано при более низких, чем обычно, начальных температурах. Отсюда легко видеть, что это обстоятельство может служить источником большого количества ошибок при опытных определениях истинной температуры воспламенения.

Вопрос о температуре воспламенения смесей горючих газов с воздухом или кислородом был впервые решен Малляр и Ле-Шателье (Mallard u. L. Chatelier), именно: для водорода ( $H_2$ ), окиси углерода ( $CO$ ) и метана ( $CH_4$  — рудничный или болотный газ). Метод исследования состоял в том, что горючая смесь очень быстро вводилась в маленький цилиндрический фарфоровый сосуд с капиллярной подводящей трубкой, из которого предварительно удален был воздух. Сосуд помещался в печь с постоянной температурой. Опыты пропускания по раскаленным трубкам не давали надежных результатов. При этом смесь или воспламенялась или оставалась не сгоревшей; наиболее вероятная температура воспламенения устанавливалась повторными опытами при более высоких или более низких температурах.

Совершенно иной метод применил Фальк (G. Falk)<sup>2</sup>.

Газовые смеси подверглись адиабатическому сжатию в стальном цилиндре так, что они воспламенялись благодаря повышению температуры. На фиг. 193 изображено устройство прибора. После того как газ был введен через отверстие в цилиндр, поршень передвигался в положение ниже этого отверстия. Сжатие производилось тяжелыми грузами, которые с некоторой высоты свободно падали на поршневой шток. Наименьший достигнутый объем сжатия указывался диском, помещенным на поршневом штоке; благодаря трению диск плотно держался на штоке и при ударе о верхний край цилиндра двигался вверх по штоку все время, пока поршень опускался вниз. Получаемая при этом сжатии конечная температура, рассматриваемая как температура воспламенения, определя-



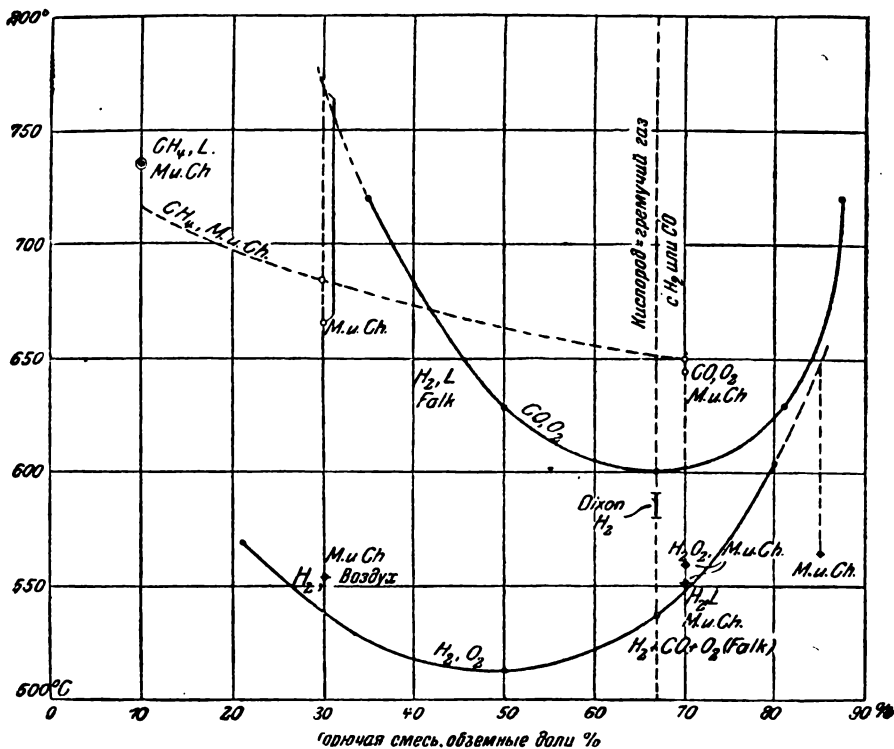
Фиг. 193.

<sup>1</sup> Не смешивать с точкой вспышки топлив, могущих испаряться.

<sup>2</sup> *Annalen der Physik* за 1907 г., стр. 450. Опыты были произведены под влиянием Нернста (Nernst). Эти опыты единственные, при которых смеси в момент воспламенения находились под теми давлениями и температурами, под которыми они в действительности находятся в газовых и нефтяных двигателях, между тем как все прочие определения точек воспламенения производились при атмосферном давлении.

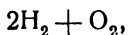
лась через соотношение начальной и конечной температуры по уравнению адиабаты, при этом предполагалось, что сжатие протекает адиабатически.

Наиболее важные результаты обеих серий опытов изображены на фиг. 194, на которой по оси ординат отложены температуры воспламенения, а по оси абсцисс — объемные доли газов ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  и  $CO$ ).



Фиг. 194.

Две кривые, проведенные сплошными линиями, дают результаты опытов Фалька со смесями  $H_2$ ,  $O_2$  и  $CO$ ,  $O_2$ . При 66,7 объемных частях  $H_2$  образуется гремучая смесь



которая согласно данным Фалька воспламеняется при  $541^\circ$ . При более высоком объемном содержании  $H_2$ , следовательно, при недостатке кислорода наблюдались более высокие температуры.

Наоборот, смеси с избытком кислорода при уменьшении объемных долей  $H_2$ , например, до 50, когда температура воспламенения равна  $512^\circ$ , воспламенялись при более низких температурах.

При еще более бедных смесях температура вновь повышалась и при 70 объемных долях  $H_2$  достигала  $570^\circ$ . Малляр и Ле-Шателье получили, однако, следующие значения:

$H_2$ 85 объемных долей	$O_2$ 15 объемных долей	$t^\circ$ $565^\circ$
70	30	$560^\circ$
35	65	$530^\circ$

Сравнение показывает, что оба ряда опытов при смесях с 85 и 70 объемными долями  $H_2$  вполне совпадают. Наоборот, величина, полученная Малляром при 85 объемных частях  $H_2$ , приблизительно на  $80^\circ$  ниже той, которая получилась бы при экстраполяции кривой Фалька.

Для смеси окиси углерода с кислородом при 66,7 объемных частях CO Фальк получил  $601^\circ$ . При большем и меньшем содержании CO температура поднимается и при 35 объемных частях CO достигает  $720^\circ$ .

Для смесей с 70 или 30 объемными частями CO Малляр и Ле-Шателье, однако, получили температуры в  $645^\circ$  и  $665^\circ$ . Эти цифры хотя и лежат в пределах величин, полученных Фальком, но тем не менее при соответственно одинаковых соотношениях объемов отклоняются от них на величину от 42 до  $104^\circ$ , т. е. довольно значительно.

При опыте, во время которого горючая смесь, подлежащая воспламенению, вводилась через узкое отверстие стеклянной трубки в наполненную кислородом или воздухом и нагреваемую электрическим током фарфоровую трубку, Диксон (Dixon) получил следующие температуры воспламенения в кислороде:

Водород . . . . .	$585^\circ$
Метан . . . . .	$580 - 590^\circ$
Этан . . . . .	$556 - 700^\circ$
Этилен . . . . .	$500 - 519^\circ$
Ацетилен . . . . .	$416 - 440^\circ$
Окись углерода . . . . .	$637 - 658^\circ$

Объемные доли при этом способе остаются неопределенными. Воллерс и Эмке (Wollers u. Ehmcke)<sup>1</sup> тем же способом также в кислороде получили для:

Водорода . . . . .	$579 - 599^\circ$
Паров бензола . . . . .	$560 - 570^\circ$
Газа из парафинового масла . . . . .	$614 - 655^\circ$
Газа из легкой нефти (из смолы) . . . . .	$615 - 651^\circ$
Газа из гудрона . . . . .	$645^\circ$

Для смесей метана с воздухом Малляр и Ле-Шателье нашли цифры, указанные на графике фиг. 194 пунктирной кривой.

Кроме того, те же исследователи обнаружили у метана следующие свойства: в то время как смеси  $H_2$  с  $O_2$  или воздухом, будучи дове-

<sup>1</sup> Ежемесячный журнал *Kruppsche Monatshefte*, январь 1921 г. Wollers und Ehmcke, „Der Vergasungsvorgang der Treibmittel, die Olgasbildung und das Verhalten der Oldämpfe und Olgase bei der Verbrennung im Dieselmotor“.



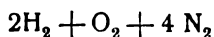
дены до температуры воспламенения, загорались, смеси метана должны были в течение некоторого промежутка времени перед воспламенением находиться при этой температуре или даже температуре более высокой, прежде чем происходил взрыв. Запаздывание воспламенения для смесей метана с воздухом при  $650^{\circ}$  равнялось 10 сек. Поэтому при быстром пропуске газа через раскаленную трубку, имеющую температуру воспламенения, случалось, что газ вообще не воспламенялся. Еще Рор (Rohr) сделал наблюдение, что кусок раскаленного железа не был в состоянии воспламенить газ. Этим свойством метана Малляр и Ле-Шателье объясняют то, что раскаленные твердые предметы часто не воспламеняют рудничного газа, ввиду того что эти раскаленные тела недостаточно долгое время находятся с ним в соприкосновении.

В газовом двигателе горючая газовая смесь сохраняет свою наивысшую температуру лишь очень недолгое время, поэтому становится понятным присутствие в отходящих газах несгоревшего метана — подобные же, но еще менее выгодные, условия сопровождают сгорание метана в калориметре Юнкерса.

### Смеси горючих с воздухом

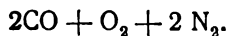
С технической точки зрения эти смеси имеют большее значение, чем кислородные смеси. Согласно Малляру и Ле-Шателье они должны обладать по существу теми же температурами воспламенения, что и кислородные смеси. На фиг. 194 нанесены некоторые опытные данные.

В противоположность этому Фальк нашел, что примесь азота и вообще индифферентных газов повышает температуру воспламенения. К сожалению, Фальк не производил каких-либо опытов над горючими смесями с воздухом, а лишь со смесями, в которых участвовал кислород с примесью различных количеств азота. Смесь



имеет приблизительно состав смеси гремучего газа с воздухом. Для этой последней Фальк получил  $649^{\circ}$ , в то время как Малляр для более бедной смеси воздуха с 30 объемными долями  $\text{H}_2$  получил лишь  $555^{\circ}$ , следовательно, немного больше, чем для смеси с кислородом.

Для смеси



содержащей меньше азота, чем гремучий газ с воздухом, Фальк получил  $644^{\circ}$ . Малляр же для смеси с 30 объемными долями  $\text{CO}$ , обладающей значительно большим избытком воздуха, получил  $654^{\circ}$ , следовательно, цифру, почти не отличающуюся от цифры, соответствующей значительно более богатой смеси кислорода с 30 объемными долями  $\text{CO}$ . Фальк дает эмпирические формулы, посредством которых на основании его опытов могут быть определены температуры воспламенения смесей  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  с любыми примесями индифферентных газов.

## Жидкие горючие

Что касается жидких горючих, то по ним в настоящее время имеется ряд опытов, произведенных Констамом (Constam) и Шлепфером (Schläpfer)<sup>1</sup>, Гольмом (Holm)<sup>2</sup>, Моором (Harald Moore)<sup>3</sup>, Хауксом (Hawkes)<sup>4</sup> и Воллерсом и Эмке.

Констам и Шлепфер произвели исследование большого количества сортов нефти, применяемых для работы в двигателях Дизеля, и определили температуры вспышки в кислороде и воздухе при атмосферном давлении. Два небольших платиновых тигля опускались один в другой, причем между ними оставалось пространство в 3 мм, которое заполнялось кварцевым песком. Все вместе нагревалось в пламени бунзеновской горелки.

По трубке, проведенной через асбестовую крышку тигля и достигающей до дна, подавался сухой воздух или кислород; температура в одном и том же месте замерялась термоэлементом. При устойчивом состоянии температуры в середину тигля вводилось по капле нефти, что повторялось при возрастающей температуре до тех пор, пока не наступало воспламенение.

Подобным же образом поступал и Хольм, но им была применена печь Герауса (Heraeus) и зажигательной пластинкой служила фарфоровая крышка тигля.

В дальнейшем развитии этого приспособления появляется прибор Моора, служащий для определения температуры вспышки. Платиновый тигель помещается в выемку, сделанную в куске железа, который снаружи нагревается. Термоэлемент помещен в отверстие, сделанное в этом куске железа под дном выемки. Кислород, прежде чем попасть в тигель, предварительно нагревается, проходя по каналу в теле куска железа. При работах в лаборатории Круппа (Krupp) Воллерс и Эмке нашли, что результаты опытов могут быть не менее удачны и в том случае, если горючее вводится и не в платиновый тигель, а непосредственно в выемку, сделанную в куске нержавеющей стали сорта 2 А и снабженную крышкой. Нагревание производилось электрическим током.

### Опытные данные Констама и Шлепфера для нефти

29 различных сортов нефти, а именно, сырая нефть и наиболее тяжелые моторные дистиллаты все показали температуру воспламенения в кислороде, равную 350° С.

В струе воздуха была замечена некоторая разница, а именно, температура вспышки колебалась между пределами 390 и 510°, имея в среднем 430°.

Растительные масла (пальмовое и арахидное — Arachidenöl) давали температуру воспламенения 400° в кислороде и воздухе.

<sup>1</sup> VDI № 38 — 43, 1913 г.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. angew. Chem., № 37, 1913 г. „Über die Entzündungstemperatur von Brennstoffen“.

<sup>3</sup> Vgl. Z. Ver. deutsch. Ing. 1922, стр. 1289. E. Deiber. Die Zündpunkte von Brennstoffen nach neueren Versuchen (только жидкие и твердые горючие).

<sup>4</sup> См. Wallers und Ehmcke.

**Первичные смолы из бурого угля.** Восемь различных сортов дали в кислороде одну и ту же температуру воспламенения, что и нефть, а именно 350°, а в воздухе 400—550°.

**Первичные каменноугольные смолы.** Шестнадцать различных сортов дали в кислороде соответственно 550°, следовательно, значительно выше, чем нефти, а в струе воздуха от 590—650°.

**Каменноугольная смола.** Смола, получаемая в горизонтальной печи, дала температуру воспламенения 530° в кислороде и 630° — в воздухе.

Смола, получаемая в вертикальной печи — 520—530° в кислороде и 610—630° — в воздухе.

Смола, получаемая в камерной печи — 480° в кислороде, 600° — в воздухе.

Смола, получаемая при карбюрации водяного газа — 350° в кислороде и 570—600° — в воздухе.

### Опытные данные

Приведенные ниже температуры действительны для воздуха

Бензин . . . . .	415—460°, смотря по качеству
Керосин . . . . .	380°
Газоль . . . . .	350°
Мазут (румынские нефтяные остатки) . . . . .	380°
Машинное масло . . . . .	380°
Компрессорное масло . . . . .	410°
Первичная буроугольная смола . . . . .	370°
Первичная каменноугольная смола . . . . .	580°
Каменноугольная смола . . . . .	500°
Алкоголь . . . . .	510°
Бензол . . . . .	520°

Эти значения частично отклоняются от значений, даваемых другими опытами.

### Результаты исследований Моора

	в O <sub>2</sub>	В воздухе
Бензиц, удельный вес 0,710 . . . . .	272°	383°
Керосин . . . . .	251,5°	432°
Осветительное масло американское . . . . .	—	367°
Сырые нефти (нефти различного происхождения) . . . . .	267—274°	380—424°
Сланцевый деготь . . . . .	251—253°	322—333°
Каменноугольные смолы . . . . .	в O <sub>2</sub>	В воздухе
Низкотемпературный первичный деготь . . . . .	307°	503°
Каменноугольный деготь коксовых печей . . . . .	488—495°	—
Деготь газовых печей . . . . .	445—495°	—
Каменноугольные дистиллаты		
Бензол (100%) . . . . .	566°	—
Толуол . . . . .	516°	—
Крезотовое масло . . . . .	415°	—

### Результаты исследований Воллерса и Эмке

Парафиновое масло . . . . .	240°
Легкое масло . . . . .	326°
Каменноугольное масло . . . . .	445°
Смола, получаемая в вертикальной печи . . . . .	468°
Антраценовое масло . . . . .	472°
Нафталиновое масло . . . . .	500°

Бензол технический . . . . .	507°
Метиловый алкоголь . . . . .	500°
Этиловый алкоголь . . . . .	355°

Все значения даны для воспламенения в кислороде. Из сравнения с точками вспышки нефтяных газов (Ölgase), полученных из трех названных выше нефтей, следует, что нефтяные газы имеют более высокую температуру воспламенения, чем нефти.

### Твердые горючие

Для твердых горючих Хольм (Holm) дает следующие температуры воспламенения:

Твердый белый парафин . . . . .	310°
Целлюлоза . . . . .	360°
Торф, высушенный на воздухе . . . . .	250°
Бурый уголь . . . . .	250°
Каменный уголь . . . . .	390°
Антрацит . . . . .	440°

Эти цифры Хольм, однако, дает с оговоркой, так как при воспламенении не образуется пламени, а наблюдается лишь тление, чем затрудняется определение точки вспышки.

При опытах Синната (Sinnatt) и Моора (B. Moore) экспериментируемые твердые горючие сперва тлели, а потом некоторое время спустя наступало быстрое сгорание. В приведенной ниже таблице даны те наиболее низкие температуры, при которых после 4 мин. наблюдалось тление тел, а также и те температуры, при которых наступало последующее быстрое сгорание.

	Тление	Сгорание
Антрацит . . . . .	250°	258°
Канпельский уголь (Cannelkohle) . . . . .	225°	230°
Кокс газовых печей . . . . .	свыше 398°	свыше 398°
Древесный уголь . . . . .	248°	248°
Ирландский торф . . . . .	300°	300°
Целлюлоза . . . . .	324°	324°

На основании всех приведенных выше данных возможно сделать следующее заключение:

Температура воспламенения горючего зависит от его агрегатного состояния, его химических свойств, а также от того, подводится ли чистый кислород или кислород в воздухе. Наиболее низкими температурами воспламенения обладают твердые горючие, более высокими — жидкие, а самыми высокими — газообразные. Если опыт производится при участии кислорода воздуха, то требуется более высокая температура, чем при чистом кислороде. Сгоранию должно предшествовать нарушение связи между атомами и температура должна быть тем выше, чем крепче эта связь. Сгорание начинается лишь тогда, когда взаимное притяжение между атомами одной молекулы горючего делается меньше притяжения между атомами и кислородом.

Среди жидких углеводородов наиболее прочной связью между атомами обладают ароматики — каменноугольные смолы, вследствие чего они имеют наивысшую температуру воспламенения. У этих углеводородов прежде всего сгорает водород, чем и объясняется образование сажи при их сгорании.

## 76. Скорость сгорания газовых смесей

Если горючую газовую смесь, например, светильный газ с воздухом, поджечь в одном месте посредством пламени или электрической искры, то воспламенение постепенно распространяется по всей массе газа. Время между началом воспламенения и воспламенением последней частицы газа есть продолжительность процесса сгорания. Расстояние от точки запала  $A$  до какой-либо точки  $B$ , деленное на время от начала запала до появления пламени в точке  $B$ , называется средней скоростью распространения пламени между точками  $A$  и  $B$  или скоростью сгорания.

В однородной и неподвижной горючей смеси пламя (до тех пор пока оно не встретит на своем пути стенок) распространяется от точки запала по всем направлениям с одинаковой скоростью, т. е. воспламенившаяся масса в каждый отдельный момент имеет вид шара. Непосредственное измерение мгновенной скорости пламени в большом пространстве шарообразной или цилиндрической формы, в середине которого находится точка запала, до сих пор еще произведено не было. При ближайшем рассмотрении становится ясным, что в этом случае процесс весьма сложен. Более простые соотношения имеют место в цилиндрических трубах, длина которых составляет кратное число от их диаметра.

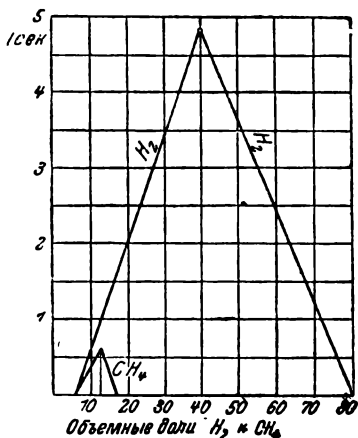
Первый закон воспламенения был установлен Малляром и Лешателем в трубах, наполненных горючей смесью, закрытых с одного конца и поджигаемых с другого. Эти экспериментаторы определили, что газовые смеси самых разнообразных видов обладают неизменной скоростью распространения пламени, поскольку последнему не препятствуют какие-либо побочные обстоятельства, как, например, отдача тепла стенкам в узких трубах или внутреннее движение массы газа завихрения или же колебания газового столба.

Стеклянные трубки диаметром от 10 до 30 мм и длиной от 1 до 3 м и длиннее были наполнены различными горючими смесями, преимущественно  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CS_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$  с кислородом или воздухом и подожжены с открытого конца. Скорость пламени в трубках определялась различными методами. Наиболее удачным оказалось фотографирование пламени на быстро вращающийся фильм. Однако достаточную силу света обнаружилось лишь при сероуглерода, в то время как смеси окиси углерода, несмотря на то, что они горели интенсивным синим пламенем, не оставляли на пленке следа. При этом было установлено, что пламя сперва приблизительно до  $\frac{1}{3}$  длины трубки продвигается вперед с постоянной скоростью и что эта скорость для одной и той же газовой смеси при следующих друг за другом опытах оказалась неизменной, однако, при условии, что трубка имеет диаметр не меньше 10 мм.

Скорость, в особенности для смесей газов с воздухом, легко может быть замерена и, например, для смеси из 40% водорода и 60% воздуха равна 4,8 м/сек, при более бедных и более богатых смесях скорость меньше.

Скорость сгорания смеси метана ( $\text{CH}_4$ ) с воздухом еще меньше; смесь при 12,2% метана обнаруживает максимальную скорость сгорания, равную 0,62 м/сек.

Смесь светильного газа и воздуха при 17% газа дает максимальную скорость 1,25 м/сек. С обогащением смеси скорость сгорания возрастает пропорционально до некоторого максимального значения и затем опять падает, как показано на фиг. 195, для водорода и метана. Наибольшей скоростью сгорания обладают смеси, содержащие



Фиг. 195.

теоретически необходимое количество кислорода (коэффициент избытка  $\alpha = 1$ ), максимальное значение, однако, лежит ближе к стороне значительного недостатка кислорода. Большие скорости обнаруживают смеси горючих газов с кислородом, нежели смеси с воздухом. Водород с кислородом дают скорость сгорания до 20 м/сек, подобно метану и сероуглероду (22 м/сек).

Скорость сгорания окиси углерода с кислородом равна 2 м/сек. Этот первый и простейший способ распространения пламени объясняется Малляром и Ле-Шателье теплопроводностью. Каждая воспламенившаяся частица газа воспламеняет соседнюю, отдавая ей часть своей теплоты сгорания и нагревая ее до температуры воспламенения<sup>1</sup>.

При подобных же опытах Малляр и Ле-Шателье открыли второй вид передачи пламени, сопровождающийся в зависимости от обстоятельств значительно большими скоростями.

Пройдя некоторую часть пути, например, при трубах:

30 мм диаметром и 1 м длиной . . . . . 0,4 м

10 мм диаметром и 3 м длиной . . . . . 0,75 м

пламя изменяет свою первоначальную форму, имевшую вид узкой в несколько мм блестящей выпуклой поверхности, на совершенно иную, становится совершенно непостоянным, удлиняется до 10 мм и больше и производит колебательные движения. Одновременно трубка начинает издавать звук, часто очень сильный. Фотографический снимок пламени на равномерно вращающемся фильме дает волнообразную линию с числом колебаний до 100 и более в секунду. Фиг. 196 дает верхнюю границу картины пламени на такой фотографии. Прямая и ровная часть соответствует равномерному сгоранию, зубчатая — волнообразному.

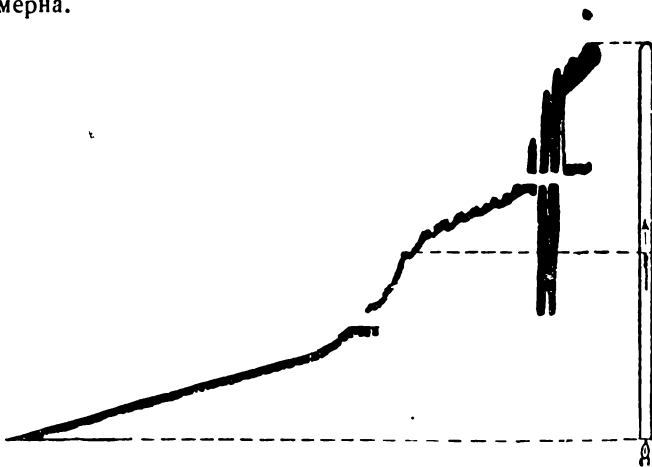
<sup>1</sup> О теоретическом выводе скорости воспламенения на основании законов теплопроводности и химической динамики см. Nusselt, VDI, 1915 г., стр. 872.

У смесей, в первом периоде горящих медленно, эти вибрации продолжают до тех пор, пока пламя не коснется закрытого конца трубки, после чего вибрации прекращаются.

Скорость, с которой пламя в этот период продвигается вперед, является весьма неустойчивой, как это показывает фиг. 196, и она гораздо больше, чем в первом периоде. Так, например, смесь из  $CS_2$  с  $NO_2$  в трубке диаметром 20 мм и длиной 2 м обнаружила следующие скорости:

в 1-й период (до 0,8 м) . . . . .	1,24 м/сек
во 2-й период (от 0,8 до 1,8 м) . . . . .	22,00 м/сек
в 3-й период (от 1,8 до 2 м) . . . . .	3,00 м/сек

Таким образом скорость в периоде колебания может возрасти в 20 раз и более против скорости в 1-м периоде, но она весьма неравномерна.



Фиг. 196.

При методе исследования без помощи фотографии, не дающем возможности уловить начало колебаний, определение скорости пламени будет весьма ненадежным, так как постоянно будет угрожать опасность, что колебательные движения частично или полностью окажутся в пределах замеренного времени.

Согласно Малляру и Ле-Шателье колебания вызываются истечением сгоревших газов и увеличиваются вследствие большой быстроты сгорания, которая связана с временным возрастанием давления и температуры в соседней еще не сгоревшей массе смеси.

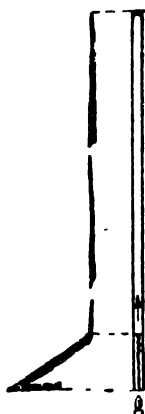
### Взрывная волна

При описанных выше опытах было обнаружено, что у смесей, быстро сгоравших в первом периоде, средняя скорость распространения во время всего периода сгорания случайно возрастала до нескольких сот м/сек. Измерение больших скоростей, которые часто должны

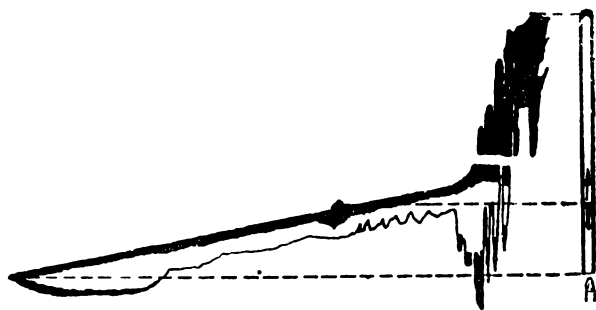
были иметь место в известных фазах сгорания, при помощи приспособлений Малляра и Ле-Шателье оказалось невозможным. Почти в одно и то же время Бертело, Вьей (Berthelot u. Vieulle) открыли тот важный факт, что в известный период процесса сгорания скорость может возрастать до нескольких тысяч *м/сек*. Они получили, например, для гремучих смесей кислорода с

водородом . . . . .	2 810 <i>м/сек</i>
окисью углерода . . . . .	1 089 <i>м/сек</i>
метаном . . . . .	2 287 <i>м/сек</i>

Эти цифры в противоположность тому, что имеет место в период колебаний, во время процесса не изменяются, сгорание при этой громадной скорости распространяется в трубке равномерно. Позднейшие опыты Диксона и подсчеты, полученные из них, показали, что эти скорости в сгоревшем очень горячем газе могут быть приравнены к скорости распространения звука. Бертело назвал это явление взрывной волной.



Фиг. 197.



Фиг. 198.

По данным Малляра и Ле-Шателье взрывная волна возникает постепенно вследствие возрастания скорости сгорания, а всегда внезапно. Она не возникает при всех газовых смесях, а преимущественно при быстро горящих смесях с кислородом, кроме того, она может появляться при смесях некоторых газов с воздухом, но она никогда не могла быть вызвана в смеси метана с воздухом.

Возникновение взрывной волны в смесях с кислородом и воздухом, в большинстве случаев в смесях, быстро или медленно горящих, в первом периоде совершенно различно.

В смесях с кислородом в трубке, открытой с одной стороны и запалом с этой же стороны, она следует непосредственно за периодом медленного сгорания, как изображено на фиг. 197 для смеси сероуглерода с кислородом.

При медленно горящих смесях она может, однако, возникать лишь в период сильных колебаний пламени, как это дает фиг. 198 для смеси  $CS_2$  и  $NO_2$ .

Взрывная волна всегда сопровождается развитием громадного разрушающего давления, вследствие чего производить исследования



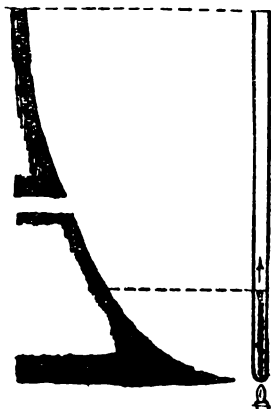
в закрытых сосудах невозможно. Даже открытые стеклянные трубки Малляра и Ле-Шателье, могущие выдерживать давление в 100 *ата*, при возникновении взрывной волны разлетались по всей длине на мельчайшие куски. Действие взрывной волны является в полном смысле взрывным, точно таким же, каким обладают твердые и жидкие взрывчатые вещества — динамит, нитроглицерин.

Спокойное и относительно медленное возрастание давления, которое, например, наблюдается в период сгорания в газовом двигателе и которое может быть просто подсчитано в случае возникновения взрывной волны, совершенно отпадает. Оно уступает место в сотни раз более быстрому и не поддающемуся подсчету развитию давления, обладающему разрушительной силой. Далее, возникновение взрывной волны сопровождается значительно более сильными световыми явлениями, которые продолжаются во всяком случае не менее

$\frac{1}{1000}$  сек., в то время как в обычном случае протекает несколько сотых секунды, пока затухнет пламя. Отсюда следует, что в это время наблюдаются и более высокие температуры, чем в обычном случае.

Возникновение взрывной волны объясняется Малляром и Ле-Шателье тем, что несгоревшая смесь в силу каких-либо обстоятельств так сильно сжимается в одном месте, что это вызывает самовоспламенение, сопровождаемое соответственно очень высоким давлением сгорания. Начиная отсюда, воспламенение распространяется взрывами, так как каждая последующая частица еще сильнее сжимается предыдущей, и скорость сгорания обуславливается уже не теплопроводностью, а распространением давления, очень быстрым при высоких температурах. Согласно этому давление взрыва должно было бы возникать и в том случае, если горючую газовую смесь сжимать адиабатически до такой степени, что по всей массе одновременно появится самовспышка. Однако в закрытом сосуде существуют другие зависимости, чем в открытой трубке (гл. 77). Опытов же, относящихся к измерению давлений, действительно созданных взрывной волной, повидимому, не имеется.

Совершенно иные явления наблюдаются при воспламенении этих же газовых смесей в таких же закрытых с одной стороны трубках, если начинать это воспламенение не с открытого, а с закрытого конца. Фиг. 199 изображает конус пламени, полученный при одном из опытов Малляра и Ле-Шателье. Видно, что движение пламени с самого начала равномерно ускоренное, так как его путь возрастает приблизительно пропорционально квадрату времени в полную противоположность протеканию при воспламенении с открытого конца. Ясно, что здесь скорость в конце легко может сделаться настолько большой, что сгорание примет характер взрыва. Диксон получил этим путем очень хорошие изображения развития и протекания взрыв-



Фиг. 199.

ной волны, а также одновременно появляющихся отраженных волн сжатия <sup>1</sup>.

При этом удались также точные измерения скоростей, стоящие в полном соответствии со значениями, найденными Бертело. Все опыты Диксона, как и других экспериментаторов, производились исключительно в цилиндрических трубках.

## 77. Скорость сгорания в закрытом сосуде (бомбе)

Весьма много самых разнообразных опытов производилось со сгоранием газовых смесей в закрытых бомбах. Их целью было определение либо возникающих при этом способе сгорания максимальных давлений и температур, либо теплоемкостей или степеней диссоциации при высоких температурах, либо, наконец, продолжительности сгорания. Продолжительность, кроме того, может определяться при всех опытах, так как изменение давления есть функция времени. В последнее время благодаря применению шарообразной бомбы определение скорости сгорания сделалось значительно проще, однако этот способ дает средние значения, которые не могут быть перенесены на шаровые бомбы других диаметров или вообще на сосуды другой формы.

Опять-таки Малляром и Ле-Шателье были произведены опыты и подсчеты, которые, несмотря на то, что они производились различными путями, привели к тем же основным положениям и остались образцами для новейших опытов. Эти же экспериментаторы установили, что шаровая форма камеры сгорания является наиболее целесообразной для исследования процессов сгорания в закрытых сосудах. „Мы решили, конечно, придать нашему опытному резервуару шарообразную форму, часто оказывающуюся наиболее рациональной. Но вследствие конструктивных затруднений и связанных с этим задержек в опытах мы от этого отказались. Мы не думали, кроме того, что является особенно важным избрать именно шарообразную форму. Вообще мы не думали, что при дальнейшем увеличении объема воспламенение останется равномерным, потому что слишком неравномерным и, так сказать, капризным было наблюдаемое нами распространение пламени в трубках. Исследование показало нам в дальнейшем, что между этими двумя видами воспламенения нет никакой зависимости.

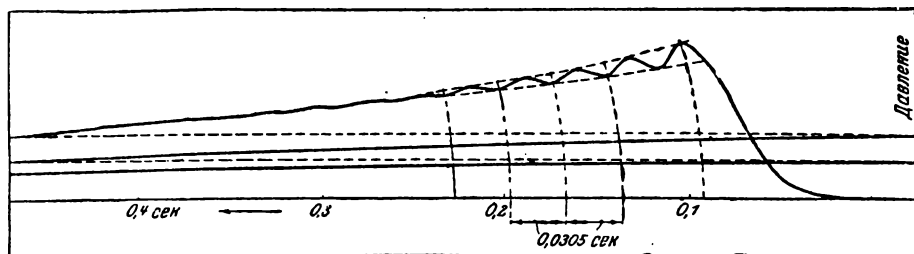
В шаровом пространстве, как мы это установили, распространение может быть весьма равномерным, и пламя, если точка запала помещена центрально, касается почти везде одновременно стенок сосуда“.

Сосуд для опытов со сгоранием, примененный Малляром и Ле-Шателье, представлял собой цилиндр диаметром 170 мм и высотой 170 мм, следовательно, емкостью 3,86 л. Распространение пламени в подобном цилиндрическом пространстве при запале в середине мало отличается от распространения его в шаре. При этом опыте, а также и при всех последующих, давление измерялось регистрирующим манометром.

<sup>1</sup> Схематическое изображение этих фотограмм см. Nernst, VDI, 1905 г., стр. 1426.

метром, индикатором, причем запись производилась на равномерно вращающемся барабане.

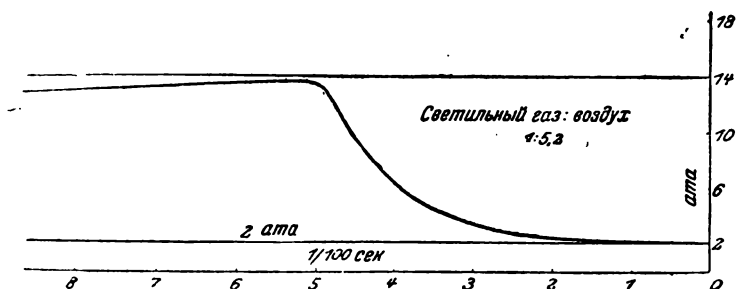
Малляр и Ле-Шателье применили манометрическую трубку в форме спиральной пружины; трубка эта была наполнена водой, доходящей до бомбы. Изменения давления вызывали смещение (повороты) пружины.



Фиг. 200.

жины. При новейших опытах, например, опытах Лангена (Langen)<sup>1</sup> и Хаусера (Hausser)<sup>2</sup>, применялись обычные индикаторы для паровых машин. Более чувствительной и почти свободной от действия инерции масс оказывается плоская пружина, устанавливаемая, по возможности, вблизи внутренней стенки, изменения формы пружины передаются на зеркало оптического индикатора (Naegel, Pier, Bierrum).

Фиг. 200 дает диаграмму Малляра и Ле-Шателье ( $C_2$ ,  $N_2$  с воздухом). Фиг. 201 и 202 — диаграммы, полученные в бомбе в Дрезденской лаборатории<sup>3</sup>.



Фиг. 201.

В отношении скорости сгорания Малляр и Ле-Шателье нашли по сравнению с опытами в трубках значительное расхождение. Если разделить замеренное время сгорания, т. е. время с момента запада до наивысшего давления сгорания на максимальный путь, проходимый в цилиндре, то, например, для смеси метана с воздухом при 80%

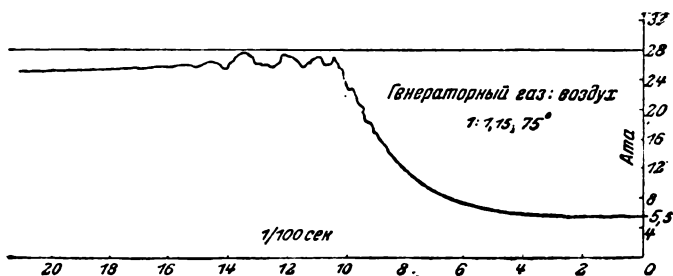
<sup>1</sup> VDI, 1903 г., стр. 622.

<sup>2</sup> Forsch. Arb., 1903 г., стр. 622.

<sup>3</sup> Forsch. Arb., 54. A. Naegel, „Vers. über die Zündgeschwindigkeit explos. Gasgemische“.

метана получим 0,94 м/сек по сравнению с 0,23, полученным в трубке. При 10% метана в цилиндре получаем 2,65 м/сек, в трубке— 0,40 м/сек. Короче говоря, скорость в закрытом цилиндре в несколько раз больше скорости в закрытой с одной стороны трубке.

Этот результат оказывается действительным для закрытых цилиндров вообще. Так, например, Нагель для смеси водорода с воздухом при 22% H<sub>2</sub> и 1 ата начального давления получил в шаровой бомбе скорость 7,82 м/сек, в то время как Малляр получил в трубке только 2 м/сек. Для смеси светильного газа с воздухом при давлении 1,9 ата и 15% содержания газа Хаусер получил продолжительность сгорания в 0,030 сек., причем опыт производился в цилиндре диаметром 40 мм и длиной 260 мм, а смесь была в ней подожжена в точке на расстоянии 180 мм от дна. Это дает среднюю скорость, равную 0,18/0,03=6 м/сек. Нагель, наоборот, в шаровой бомбе диаметром 400 мм получил для смеси светильного газа с воздухом при содержании газа в 16% при 2 ата, следовательно, почти при том же состоянии смеси,



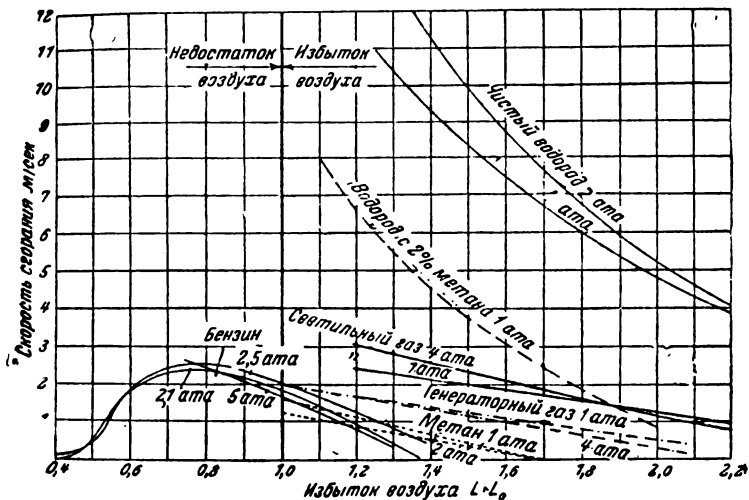
Фиг. 202.

скорость 3,85 м/сек. Короче говоря, в закрытой с обеих сторон трубке Хаусера скорость, следовательно, была бы еще значительно больше, чем в бомбе. Таким образом скорость в высокой степени зависит также от формы закрытого сосуда. Какова зависимость при одинаковой форме между скоростью и абсолютной величиной сосуда, до сих пор неизвестно. Несомненно, что в двух шарах различных диаметров будут наблюдаться разные скорости. Если бы, например, один шар имел вдвое больший диаметр по сравнению с другим, то и продолжительность сгорания при одинаковой радиальной скорости пламени в большом шаре будет вдвое больше, чем в малом. В действительности же это мало вероятно, так как большой шар имеет емкость в восемь раз большую, и для его воспламенения потребуется время не вдвое больше, а какое-то иное. Малляр установил, что в течение большей части времени сгорания в одинаковые промежутки времени сгорают приблизительно одинаковые объемы. Таким образом из всего сказанного выше можно сделать заключение, что наши сведения о скорости сгорания в закрытых сосудах далеко еще не полны.

На фиг. 203 дан график, который сравнивает результаты опытов, произведенных разными способами и различными исследователями (Naegel, Neuman, Bucher) в шаровой бомбе Дрезденской лаборатории.

Малляр и Ле-Шателье пытались произвести теоретический подсчет распространения сгорания в шаровой бомбе.

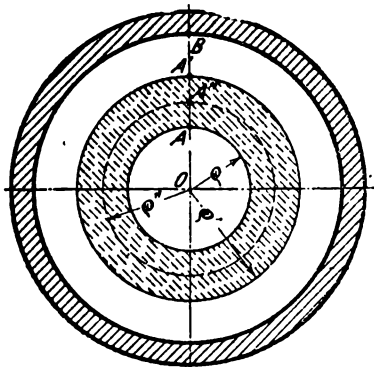
Представим себе, что еще не воспламенившаяся горючая смесь представляет внутренний шар диаметром  $OA$  (фиг. 204). В момент наступа-



Фиг. 203.

ющего сгорания эта смесь вследствие расширения от нагревания примет объем шара большего радиуса  $OA'$ . Одновременно еще не сгоревшая часть, представляющая собой как бы полный шар с начальной толщиной стенки  $BA$ , должна будет сжаться до толщины стенки  $BA'$ . Следовательно, под влиянием сообщения теплоты сгорания сперва имеет место расширение внутренних частиц, а затем адиабатическое сжатие внешних частиц. Вследствие расширения температура сгорания сперва будет ниже, чем при сгорании при постоянном объеме, и следовательно, ниже, чем в конце процесса. С другой стороны, еще не сгоревшие частицы нагреваются вследствие сжатия.

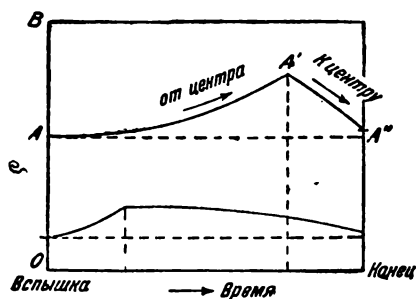
Начиная с того момента, когда внутренняя масса шара сгорела до  $A$  и расширилась до  $A'$ , начинается сгорание оболочки шара  $A'B$ . После того как вся эта масса и вместе с ней и все содержимое шара сгорели, она должна принять некоторый объем, больший, чем в начале ее воспламенения при  $A'$ . С другой стороны, по тем же причинам масса  $OA'$  должна быть сжата до  $A''$ . Следовательно, каждая шарообразная часть массы газа испытывает сперва рас-



Фиг. 204.

ширение, а затем сжатие, так что каждый элемент массы движется сперва по радиусу к периферии, а затем таким же образом обратно. Если отложить значения путей какого-либо элемента массы по оси ординат, а соответствующие промежутки времени по оси абсцисс, то получится кривая, подобная изображенной на фиг. 205. Ближайшее рассмотрение процесса дает возможность видеть, что конечное положение элемента не совпадает с начальным. Однако если в конце сгорания повсюду внутри наблюдается одна и та же температура, то каждая частица, если пренебречь влиянием вихревого движения, должна вновь стать на свое старое место. Из этого противоречия следует, что температура в конце сгорания сперва распределяется внутри неравномерно и выравнивается лишь впоследствии благодаря теплопроводности и лучеиспусканию.

Этот процесс теоретически был исследован также Нагелем. Им было установлено, что температура в конце сгорания внутри шара,



Фиг. 205.

в центре может быть сперва значительно выше, чем на периферии, например, внутри  $2150^{\circ}\text{C}$ , снаружи  $1450^{\circ}$  или в другом случае — внутри  $180^{\circ}$ , снаружи  $850^{\circ}$ .

Такое неравномерное распределение температуры наблюдается не только в шарообразных бомбах, но также и в сосудах другой формы с постоянным объемом, в том случае, если сжигаемая горючая смесь газа вначале находится в состоянии покоя. В газовых смесях это последнее условие не вполне

соблюдается, так как весьма значительные завихрения препятствуют созданию существенной разности температур за исключением тех мест, где нет завихрений.

Далее, технически весьма важным является вопрос о возможности существования в закрытых сосудах двух рассмотренных выше видов распространения пламени, а именно, при помощи колебательных движений газовой массы и при помощи взрывной волны.

Если иметь в виду описанный выше процесс сгорания в шаровой бомбе, то следует ожидать, что вследствие неизбежных и весьма быстро происходящих движений частиц взад и вперед в горячей смеси должны возникать очень значительные колебания.

Ряд различных опытов Малляра и Ле-Шателье, поскольку дело касается смесей горючих газов с воздухом, до сего времени совпадает с тем, что говорит Нагель об отдельных опытах: „наблюдать наступление взрывной волны при опыте не удалось ни разу“.

Напротив, при опытах, произведенных различными экспериментаторами с шаровой бомбой, ни разу в горячей массе не удалось установить средней силы или сильных колебаний, которые узнаются благодаря появлению более или менее громкого шума: „При средних смесях газа наблюдается ярко выраженный шум, начинающийся значительно

позже сгорания и продолжающийся дольше последнего; шум этот в дальнейшем переходит в вой и резкий свист“.

„Линия сгорания на индикаторной диаграмме, как правило, протекает без колебания. Лишь вблизи наибольшей скорости вспышек при смесях (бензина с воздухом), содержащих 20—30% воздуха, на диаграмме появились колебания, которые при возрастающем начальном давлении увеличивались так быстро, что при 5 *ата* уже невозможно было получение точной диаграммы. В связи с этим при взрывах появляется шум, увеличивающийся по мере повышения начального давления. При наивысшем начальном давлении в 5 *ата* воспламенение сопровождалось сильным продолжительным воем (Naegel). Подобные же наблюдения были сделаны на шаровой бомбе Нерста и Биррума (Bierum).

Напротив в докладах Малляра и Ле-Шателье (короткая цилиндрическая бомба) и Хаусера (длинная цилиндрическая бомба) нет никаких замечаний о шумах при вспышке.

Согласно этому ясно, что при некоторых обстоятельствах в шаровой бомбе могут иметь место звуковые колебания газа, являющиеся при сгорании; эти колебания могут быть сравнимы с громкими звуками, наблюдаемыми Малляром и Ле-Шателье при колеблющемся сгорании в трубке, открытой с одной стороны. Верно то, что наблюдаемые в обоих случаях явления родственны.

С этими звуковыми колебаниями могут быть также связаны временные местные повышения давления, могущие приобретать значительную величину. При опытах Неймана с такими смесями паров бензина и воздуха (в шаровой бомбе), в которых бензин входил в избытке (воздуха 0,67 или 0,74 теоретически необходимого), оказалось, что при 2,5 и 5 *ата* начального давления повышение давления становилось непостоянным. По истечении некоторой доли от всего времени сгорания повышение давления дало резкий скачок, являвшийся следствием сильного толчка от взрыва (фиг. 206). Этот толчок был так силен, что потребовались особые меры для удержания укрепленного на мембране зеркала в его положении“.

Теперь возникает вопрос о том, является ли в данном случае распространение пламени следствием возникновения взрывной волны. Это приходится отрицать. Повышение давления во второй половине времени сгорания кажется очень ускоренным, но средняя скорость сгорания, подсчитанная с момента толчка, имеет величину, которая ни в коем случае не достигает скорости взрывной волны. Все время сгорания равно 0,0972 сек. и на долю сгорания, происходящего толчками, во время которого все возросшее давление падает, приходится 0,0127 или 1/80 сек.

Если весь радиус шара в 200 *мм* рассматривать как путь пламени, то средняя скорость сгорания будет  $0,2 \cdot 80 = 16$  *м/сек*. Эта величина в восемь раз большая всей средней скорости в 2,05 *м/сек*, что же

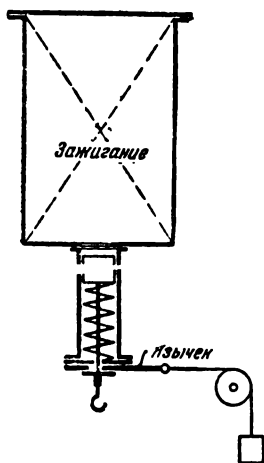


Фиг. 206.

касается взрывной волны, скорость которой равна  $1\,000\text{ м/сек}$ , то о ней не может быть и речи. Увеличение скорости лежит скорее в границах, которые Малляр и Ле-Шателье установили для колеблющегося сгорания.

Практически наибольший интерес представляет абсолютное повышение давления над расчетным наивысшим давлением, причем первое может возникать как следствие колеблющегося сгорания.

По этому поводу новейшие опыты не дают определенных численных ответов. Напротив из опытов Малляра и Ле-Шателье могут быть выведены некоторые предельные значения этих давлений.



Фиг. 207.

Эти исследователи вели опыты в приборах, механизм которых был настолько чувствителен, что указывал каждый значительный толчок, выходящий за пределы конечного давления при спокойном сгорании. Ко дну относительно короткого цилиндра было присоединено приспособление для измерения давления, предложенное Дебре (Deprez, фигура 207). Оно состояло из индикаторного поршенька, который сверху прижимался пружиной; натяжение последней измерялось повешенным снаружи грузом. Между диском на поршневом штоке и крышкой цилиндра индикатора был зажат задвинутый поперек язычок, держащийся только трением. Если давление в цилиндре преодолевало сопротивление пружины, то язычок выдвигался совсем в том случае, если нагрузка длилась достаточно долго. Если же давление продолжалось весьма

короткое время, то язычок выдвигался на тем более короткое расстояние (например, 3, 2, 1 мм и меньше), чем менее продолжительным было давление.

У быстро горящих (бризантных) смесей, а именно:

водород с кислородом  
водород с воздухом  
окись углерода с кислородом  
метан с кислородом

были обнаружены при сгорании в гремучей смеси или с некоторым избытком горючего газа свойства, которые не наблюдались в медленно горящих смесях. При нагрузках пружины, которые были определены ранее как соответствующие нормальному давлению сгорания, началось движение язычка от 3 до 1 мм и меньше. Так, например, при смеси из 40 объемных долей кислорода с 60 частями водорода было установлено, что при напряжении пружины, соответствующем 23 единицам давления, язычок только еще шевелился, при давлении 22 единицы отодвигался на 1 мм, при 20 — на 2 мм, при 19 — на 3 мм и при давлении 17 выходил совершенно.



Таким образом во время сгорания на поршень должны действовать давления, которых хотя и достаточно, чтобы при давлении 23 единицы преодолеть натяжение пружины и заставить язычок двигаться, но, однако, они длятся слишком короткое время, так что язычок не может освободиться. Только наименьшее давление в 17 единиц имело необходимую для этого продолжительность. Если полагать, что это соответствует нормальному давлению сгорания, то наивысшее мгновенное давление будет  $23/17 = 1,35$ , или на 35% больше. В другом случае при 85% водорода и 15% кислорода это соотношение было  $19/13 = 1,45$ .

Отсюда можно сделать заключение, что обнаруженная в трубках взрывная волна с ее бурным повышением давления в закрытых сосудах, имеющих форму цилиндра с измеримой длиной, даже при наиболее бризантных (дробящих) смесях невозможна. Напротив, при бризантных смесях всегда надлежит считаться со случайными сверхнормальными повышениями давления, причем нормальное давление сгорания может быть превзойдено на значительную величину, например, на 50%. Наряду с составом смеси имеет также большое значение форма и величина пространства сгорания и положение точки запала<sup>1</sup>.

Этот весьма важный для техники вопрос до сих пор еще не достаточно разрешен (здесь имеются в виду те высокие требования, которые предъявляются к цилиндрам бензиновых авиационных и автомобильных двигателей).

К тому же отсутствуют также опыты, дающие возможность определить влияние начальной температуры на скорость сгорания, и те приблизительные превышения давлений, которые наблюдаются при этих смесях.

При опубликовании своего труда о газовых турбинах Хольцварт (Holzwarth) пытался подсчитать превышения давлений при сгорании со взрывом на основании тех же соображений, которые были применены Малляром и Ле-Шателье при объяснении явлений взрывной волны. При этом Хольцварт показал, что явления превышения давления ни в коем случае не ограничиваются так называемыми бризантными смесями, а что они наблюдаются также при медленно горящих смесях силового газа с воздухом, если начальная температура достаточно высока.

Как уже было сказано выше, во время постепенного сгорания в закрытом сосуде еще не успевшая сгореть масса газа подвергается адиабатическому сжатию со стороны уже сгоревших и расширяющихся масс продуктов сгорания. Если, далее, температура несгоревших масс поднимется до температуры ее воспламенения  $T_e$  (а это наступает тем скорее, чем выше начальная температура  $T_0$  смеси), то эта сжатая масса воспламеняется во всех своих частях одновременно; постепенное сгорание со скоростью, которая может быть измерена в этот момент,

<sup>1</sup> Несомненно, имеет значение и температура стенок, которая обуславливается охлаждением. Однажды автор наблюдал подобного рода толчки на работающем вхолостую газовом двигателе, пущенном опять в ход без охлаждения водой непосредственно после продолжительной работы. Толчки были настолько сильны, что машину пришлось остановить.

меняется мгновенным сгоранием остаточных масс, которое протекает при наивысших неопределимых скоростях и вследствие этого принимает характер взрыва. Если это сгорание протекает так быстро, то газы не имеют времени для расширения, то они испытывают повышение температуры, соответствующее сгоранию при постоянном объеме. Если далее подсчитываемая обычным способом конечная температура для всей массы газовой смеси, сжигаемой в сосуде постоянного объема  $V$ , будет  $T_1$ , то повышение температуры будет  $T_1 - T_0$  и таково же должно быть повышение температуры остаточной массы, взрывающейся при постоянном объеме. Конечная температура этой массы будет (так как ее начальная температура была  $T_e$ ) равна

$$T_e + T_1 - T_0,$$

следовательно, на  $(T_e - T_0)$  выше, чем нормальная температура сгорания  $T_1$ .

Эта температура при мгновенно наступающем расширении взрывающихся масс может существовать исключительно короткое время, но она достаточна для того, чтобы повысить давление этих отдельных масс (а не давление во всем сосуде) соответственно нагреванию при постоянном объеме. Это давление взрыва может возникнуть только (мгновенно), если взрыв протекает быстрее, чем распространяется давление в нагретой газовой массе (скорость звука).

Если обозначить давление постепенного сгорания, наблюдающееся перед взрывом отдельных масс, через  $p'$  (какая-либо точка на подъеме давления сгорания (фиг. 200—202), а  $p_e$  — мгновенное наивысшее давление при взрыве, то

$$\frac{p_e}{p'} = \frac{T_e + T_1 - T_0}{T_e}$$

или

$$p_e = p' \left( 1 + \frac{T_1 - T_0}{T_e} \right). \quad (1)$$

Для того чтобы иметь возможность определить  $p_e$ , необходимо знать  $p'$ , т. е. давление, при котором начинается взрыв, а это одновременно приводит к вопросу о том, при каких обстоятельствах вообще возможны подобного рода взрывы отдельных масс.

Адиабатическому сжатию еще несгоревших масс температуры  $T_e$  соответствует давление  $p'$ . Для адиабатического сжатия между этим и начальными параметрами  $T_0$  и  $p_0$  существует зависимость

$$\frac{T_e}{T_0} = \left( \frac{p'}{p_0} \right)^{\frac{k-1}{k}} \quad (2)$$

или

$$\frac{p'}{p_0} = \left( \frac{T_e}{T_0} \right)^{\frac{k}{k-1}}. \quad (3)$$

Между нормальным конечным давлением  $p'$ , нормальной конечной температурой  $T$  и начальными параметрами  $p_0$  и  $T_0$  существует при постоянном объеме соотношение

$$\frac{p_1}{p_0} = \alpha \frac{T_1}{T_0}. \quad (4)$$

В дальнейшем коэффициент сжатия  $\alpha$  для упрощения приравняется единице.  $p'$  есть некоторая часть  $p_1$ , следовательно, взрыв может появиться раньше или позже того, как закончится все сгорание. Поэтому полагаем

$$\begin{aligned} p' &= \varphi p_1 & (5) \\ \text{при} & \varphi < 1. \end{aligned}$$

При помощи уравнения (5) из уравнения (4) имеем

$$\frac{p'}{p_0} = \varphi \frac{T_1}{T_0}.$$

Сравнивая с уравнением (3), имеем

$$\varphi \cdot \frac{T_1}{T_0} = \left( \frac{T_e}{T_0} \right)^{\frac{k}{k-1}}$$

и здесь

$$T_1 = \frac{T_0}{\varphi} \left( \frac{T_e}{T_0} \right)^{\frac{k}{k-1}}, \quad (6)$$

и если требуется выразить  $T_0$  через  $T_1$ ,

$$T_0 = \frac{T_1}{\varphi^{\frac{k-1}{k}}} \cdot \left( \frac{T_e}{T_1} \right)^k. \quad (6a)$$

Уравнения (6) и (6a) дают то условие, которое должно быть соблюдено для того, чтобы возможен был взрыв отдельных несгоревших частей.  $T_e$  определяется из уравнения, выведенного в гл. 75 для температуры вспышки, и в сущности зависит только от состава горючей смеси. Показатель  $k$  есть показатель адиабаты, который для двухатомных газов до температуры в несколько сот градусов мало отличается от величины 1,4, а для многоатомных несколько меньше.  $\varphi$  может достигать максимум до единицы. В этом случае частичный взрыв несгоревших газов не имеет места, так как в тот момент, когда он мог бы появиться, достигается нормальное наивысшее давление, т. е. сгорание оканчивается. Чем меньше  $\varphi$ , тем в большем количестве долей общей массы горючей смеси наблюдается взрывное сгорание.

Чтобы определить пределы взрывной способности смеси, следует полагать  $\varphi = 1$ , благодаря чему уравнение (6) дает

$$T_{1\min} = T_0 \left( \frac{T_e}{T_0} \right)^{\frac{k}{k-1}}. \quad (7)$$

Таким образом если смесь обладает взрывной способностью, то она должна иметь температуру сгорания, которая по меньшей мере достигает значения, даваемого уравнением (7).

Написав уравнение (7) в виде

$$T_{1\min} = \frac{T_e^{\frac{k}{k-1}}}{T_0^{\frac{k-1}{k}}}, \quad (7a)$$

видим, что эта средняя температура должна быть тем выше, чем ниже начальная температура. Приняв за средние значения

$$T_e = 600 + 273 = 873, \quad k = 1,38,$$

получим

$$\lg T_{1\min} = 10,70528 - 2,63 \cdot \lg T_0. \quad (7b)$$

Отсюда имеем для

$t_0 = 0^\circ$	50	100	150	200	300	400° С
$T_0 = 273$	323	373	423	473	573	673° абс.
$t_{1\min} = 19\ 600$	12\ 500	8\ 500	6\ 000	4\ 400	2\ 560	1\ 580° С
$t_{1\min} - t_0 = 19\ 600$	12\ 450	8\ 400	5\ 850	4\ 200	2\ 260	1\ 180° С

Таким образом для того чтобы газовые смеси при начальной температуре между 0 и 100° С могли обладать взрывными свойствами в указанном выше смысле, при нормальном процессе сгорания должны иметь место повышения температуры в 8 400 — 20 000°. Такого рода смесей не существует. Однако при начальной температуре 200 — 300° положение вещей меняется. При 200° во всяком случае необходимо еще бурное повышение температуры в 4 200°, только для того чтобы достигнуть границы взрывной способности. По данным Малляра и Ле-Шателье конечная температура сгорания  $C_2N_2$  с одной объемной частью кислорода равна 4 190°. При гремучем газе из водорода температуры достигались свыше 3 300°. Повышение температуры на 2 000°, как это видно из табл. 1, т. I, при технических газовых смесях — обычное явление.

Следовательно, только те смеси проявляют взрывную способность, начальная температура которых превышает приблизительно 300°.

При рассмотренных выше опытах начальная температура лежала всегда значительно ниже 100°. В этом случае имеется, следовательно, какая-то другая причина вероятного колебания горячей массы, благодаря которой могут быть вызваны частичные взрывы.

Другой случай имеет место при рассмотрении работы газовых и бензиновых двигателей. Силовой газ перед воспламенением обычно сжимается приблизительно до 12 *атм*. Всасываемая смесь имеет минимум 70°, так что температура, получающаяся к концу сжатия из формулы

$$\frac{T}{273 + 70} = 13^{\frac{0,38}{1,38}},$$

равна 441°. Таким образом смесь, если она обладает нормальным повышением температуры в 2 000°, имеет значительную взрывную способность. Из уравнения (6) следует

$$\varphi = \frac{T_0}{T_1} \cdot \left( \frac{T_e}{T_0} \right)^{\frac{k}{k-1}}.$$

Полагая  $T_0 = 441 + 273 = 714$ ,  $T_1 = 714 + 2\ 000 = 2\ 714$ ,  $T_e = 650 + 273 = 923$ , имеем  $\varphi = 2/3$ . Взрыв начинается после того, как повыше-

ние давления достигло  $\frac{2}{3}$  расчетного значения, следовательно, при давлении

$$p' = \frac{2}{3} p_1$$

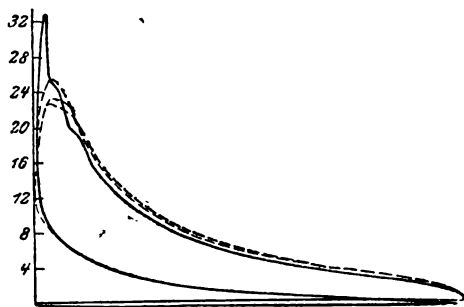
или

$$p' = \frac{2}{3} p_0 \frac{T_1}{T_0} = \frac{2}{3} \cdot 13 \cdot \frac{2714}{714} = 33 \text{ ата.}$$

Мгновенное давление вспышки<sup>1</sup> согласно уравнению (1) должно было бы повыситься до

$$p_e = 33 \cdot \left(1 \frac{2000}{923}\right) = 105 \text{ ата.}$$

Если же в действительности столь высокие давления и не достигаются, вследствие охлаждающего влияния стенок, все же можно наблюдать, что в газовых двигателях с высоким сжатием, в особенности при богатых смесях, имеется склонность к значительному местному превышению давления. В практической работе газовых двигателей избегают пользоваться особо богатыми смесями, так как при этом при известных обстоятельствах возникают наиболее сильные толчки. Но это явление становится опасным лишь тогда, когда температура стенок вследствие недостаточного охлаждения превышает допустимые пределы<sup>2</sup>, как это, например, может наблюдаться при длительной работе авиационных двигателей.



Фиг. 208.

На фиг. 208 изображена индикаторная диаграмма газового двигателя, работающего светильным газом (при давлении конца сжатия, равном 15 ата). Среди нормального сгорания внезапно обнаруживается превышение давления на 6—8 ата<sup>3</sup>.

## Влияние завихрений в газовой смеси на продолжительность сгорания

В горючей смеси, находящейся в движении, воспламенение должно распространяться иначе, чем в неподвижной. В этом случае пламя

<sup>1</sup> Индикатор может не указывать наивысшего давления, так как последние возникают в разных местах пространства (а не только там, где установлен индикатор) и повсюду не распространяются. Кроме того, необыкновенно короткая продолжительность его еще увеличивает трудность замера. Что скорость реакции может достигнуть необходимых величин, доказывает возникновение взрывных волн в трубках.

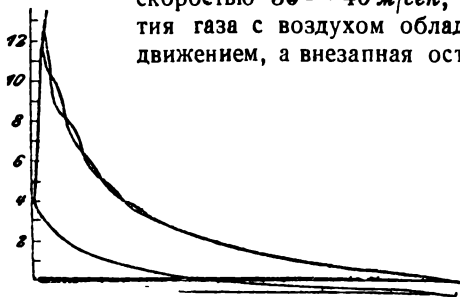
<sup>2</sup> См. примечание на стр. 465 книги.

<sup>3</sup> Ранее зажигание, как это видно из сплошной линии диаграммы, также вызывает нормально более высокое давление, чем зажигание в мертвой точке.

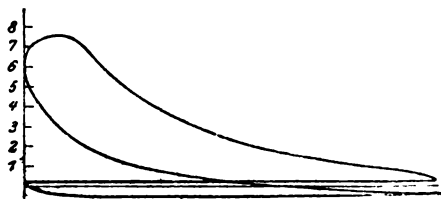
передается от одной частицы к другой не только вследствие теплопроводности, но также вследствие его собственного движения вместе со смесью. В данном случае, как и в предыдущих, следует ожидать, что при более богатых смесях сгорание будет происходить быстрее, чем при более бедных.

При конструировании газовых двигателей этот факт считается общеизвестным, явствующим из индикаторных диаграмм, подобных изображенным на фиг. 209 и 210. На диаграмме холостого хода, снятой при работе двигателя на богатой смеси, сгорание протекает значительно быстрее, чем на диаграмме, полученной при работе на бедной смеси.

Этот основной случай имеет место в цилиндрах газовых двигателей. Газовая смесь, поступающая во время всасывания в цилиндр со средней скоростью 30—40 м/сек, вследствие предшествующего сжатия газа с воздухом обладает уже значительным внутренним движением, а внезапная остановка скорости потока в цилиндре



Фиг. 209.



Фиг. 210.

вызывает бурные завихрения по всей горячей смеси. Далее, между концом всасывания и началом воспламенения поршень совершает почти полный свой ход, в течение которого газ сжимается. При большом числе оборотов этот промежуток времени очень короткий, например, при 200 об/мин —  $\frac{3}{20}$  сек., при 1 200 об/мин —  $\frac{1}{40}$  сек. Этого времени, конечно, недостаточно, для того чтобы горячая смесь могла прийти в состояние покоя. В конце сжатия она будет обладать еще большим внутренним вихревым движением, которое будет тем сильнее, чем больше число оборотов в минуту.

Малляр и Ле-Шателье сообщают, что уже при опытах Шлезинга (Schloesing) и Мондезира (Mondèsir), проведенных с целью изучения процессов сгорания, было установлено то большое влияние, которое имеет внутреннее движение на продолжительность сгорания газовых смесей. Очень медленно сгорающие смеси могут дать пример мгновенного сгорания, т. е., собственно говоря, взрыва, если в момент сгорания вызвать оживленное внутреннее движение.

Последнее время особенно подробно занялся изучением этого вопроса Клерк (Dugald Clerk)<sup>1</sup>. Клерк вследствие целого ряда наблюдений и сравнений уже давно пришел к тому убеждению, что газовые двигатели были бы невыполнимы, если бы продолжительность сгора-

<sup>1</sup> Engineering, 1913 г., стр. 61.

ния в их цилиндрах была такой же, как при опытах сгорания в закрытых сосудах. „В газовом двигателе при 150 об/мин, следовательно, при 0,2 сек. продолжительности хода, было бы невозможно до конца хода достигнуть максимального давления (так как получение такого давления в бомбе само по себе требует 0,2 сек.). В обычном двигателе, работающем при числе оборотов 150 в минуту, максимальное давление достигается уже спустя  $1/20$  —  $1/30$  сек. Я не мог дать исчерпывающего объяснения причины этой разницы до тех пор, пока в течение нескольких опытов не установил, что в одинаковых двигателях продолжительность повышения давления изменяется с числом оборотов, убывая при возрастании последних, и что причиной этому служит образование завихрений, возникающих при потоке газа во время всасывания и продолжающихся в период хода сжатия“.

Клерк привел доказательства этому на самом двигателе. Он дал двигателю возможность работать нормально и получил обычную диаграмму при быстром сгорании. Потом на несколько ходов зажигание было выключено, а также, после того как цилиндр наполнился свежей смесью, было закрыто и распределение впуска и выпуска. Таким образом усиленное внутреннее вихревое движение горючей смеси было успокоено, и когда зажигание было вновь включено, то линия сгорания обнаружила настолько ярко выраженное замедление сгорания, что диаграмма приняла вид, с точки зрения расхода газа, очень невыгодный. Отсюда Клерк заключает, что завихрения вследствие всасывания служат основным условием быстрого сгорания и вопросом развития двигателя.

Клерк определяет скорость сгорания в работающем газовом двигателе в 4—5 раз большую, чем при опытах в бомбе.

Одновременно с Клерком Гопкинсон (Hopkinson) исследовал влияние завихрений на продолжительность сгорания совсем другим путем. В середине цилиндрической камеры сгорания с диаметром 300 мм и высотой 300 мм был помещен вентилятор. Изменением числа оборотов последнего могли быть вызваны различные степени завихрений массы газа. Опыты обнаружили значительный рост скорости сгорания вследствие движения газа. В смеси, состоящей из одной объемной части светильного газа и девяти частей воздуха, продолжительность сгорания при неработающем вентиляторе была 0,13 сек. При числе оборотов вентилятора 2 000 в минуту для сгорания требовалось 0,03 сек., при 4 500 об/мин — 0,02 сек, следовательно, только 1/6 часть времени, требующегося для сгорания при спокойном состоянии газа.

Хольцварт определил скорость сгорания смеси светильного газа теплотворной способности  $475 \text{ кал/м}^3$  с воздухом в камерах своей турбины в  $9,5 \text{ м/сек}$  — по сравнению  $1$ — $2 \text{ м/сек}$ , наблюдаемым в шаровой бомбе. При скоростях, подобных последним, газовая турбина была бы невыполнима.

## 78. Поверхностное сгорание или сгорание без пламени

Под поверхностным сгоранием подразумевается сгорание смеси горючего газа и воздуха, происходящее при близком соприкосновении последнего с сильно нагретыми твердыми телами. Так как этот вид

сгорания не сопровождается видимым пламенем и процесс сгорания проявляется скорее лишь накалом твердого тела, то это сгорание может быть названо также беспламенным.

Основные явления следующие: если возьмем горючую газовую смесь, содержащую необходимое количество воздуха для сгорания (или с некоторым избытком воздуха) и будем пропускать эту смесь под давлением через пористую пластину из огнеупорного материала, поджигая ее с другой стороны пластины, то сперва горение в воздушном пространстве будет сопровождаться появлением пламени. Как только, однако, поверхность пластины достаточно нагреется, пламя исчезает. Начиная с этого момента, сгорание происходит внутри тела, т. е. в порах пластины, а сама пластина со стороны выхода газов сильно раскаливается. Напротив, со стороны входа при достаточной скорости газа она остается настолько холодной, что газы на внутренней поверхности еще не воспламеняются. Таким образом сгорание происходит исключительно внутри твердого пористого тела.

Подобное же явление наблюдается при пропускании смеси газа и воздуха через слой крупнозернистого огнеупорного материала. После непродолжительного горения на поверхности сгорание переносится внутрь и частицы пребывают в раскаленном состоянии, причем огонь на внешней поверхности не появляется.

Особый технический интерес представляет применение этого вида сгорания для получения пара в котлах с дымогарными трубами. Дымогарные трубы 75 мм диаметром и длиной  $1-1\frac{1}{2}$  м наполнены по всей своей длине огнеупорным зернистым материалом с величиной зерен в поперечнике около 10 мм. Смесь газа с воздухом подводится к одной единственной трубе через отверстие 13 мм, сделанное в огнеупорной пробке, закрывающей дымогарную трубу со стороны входа. Для просасывания газа через трубы у выхода из котла требуется разрежение в 500 мм вод. ст., которое осуществляется при помощи вентилятора. Сгорание в скором времени устанавливается таким образом, что начало его лежит непосредственно за пробкой. Оно ни в коем случае не распространяется по всему диаметру, а тем более по всей длине дымогарной трубы. Сгорание заканчивается уже на протяжении длины трубы в 100 мм, а диаметр зоны сгорания не превышает 25 мм. В этом очень малом цилиндрическом пространстве длиной в 100 мм и диаметром 25 мм содержимое трубы раскаливается добела. Теплоотдача этой зоны в окружающую среду настолько велика, что огнеупорная масса вблизи стенок трубы имеет лишь красный накал, благодаря чему стенки трубки не повреждаются.

Содержимое трубки за зоной сгорания служит просто для ускорения передачи тепла к стенкам. В конце дымогарной трубы продукты сгорания входят при температуре лишь около 200°. Эти котлы обладают непревзойденной до сего времени часовой производительностью пара в 105—150 кг пара на 1 м<sup>2</sup> поверхности нагрева (по сравнению с 40 кг в других котлах).

Тот факт, что сгорание происходит внутри огнеупорной массы, объясняется тем, что эта масса некоторое время после воспламенения газовой смеси нагревается лучеиспусканием от пламени. Как только



какая-либо частица ее достигнет температуры воспламенения газовой смеси 550—600°, последняя должна от нее воспламениться. Когда это произошло, то огнеупорный материал очень быстро прогревается до более глубоких своих слоев (навстречу потоку газа), а зона, в которой началось сгорание, вследствие этого проникает все более в глубь массы. Эта последняя со стороны выхода скоро принимает температуру сгорания смеси. Через эти горячие слои массы частицы газа не могут пройти не сгоревшими, поскольку в наличии имеется достаточное количество кислорода, и понятно, что осуществленное подобным образом сгорание должно быть очень полным даже в случае отсутствия избытка воздуха, необходимого при обычном сгорании<sup>1</sup>. Для объяснения этого обстоятельства и большей скорости сгорания была применена также теория катализаторов (т. е. веществ, ускоряющих реакцию), свойствами которых обладают сильно нагретые внутренние поверхности<sup>2</sup>.

Исследованиями и техническим оформлением вопросов поверхностного сгорания занимались преимущественно Боне (Bone) в Англии и Шнабель (Schnebel) в Германии<sup>3</sup>. Практически применение этого способа для нагревания паровых котлов и промышленных печей, производимое, начиная с 1913 г., встретило значительные затруднения<sup>4</sup>.

В особенности при применении пористых пластин или пластин с отверстиями или, наконец, пустотелых камней обнаружилось, что зона сгорания в процессе работы постепенно переходила от стороны выхода к стороне входа газов и после более или менее продолжительного времени достигала камеры распределения. Причиной этому служит то, что стремившееся обратно вследствие теплопроводности количество тепла было больше того количества тепла, которое отнималось холодной еще несгоревшей смесью от массы пластин или слоя огнеупорного материала. Каким образом преодолевались эти трудности, например, засаривание слоев во время работы и т. д., указать здесь не представляется возможным<sup>5</sup>.

С принципиальной точки зрения весьма важным является то открытие, что для достижения одинакового качества сгорания вместо

<sup>1</sup> Это является главным преимуществом этого вида топков по сравнению с обычными топками, в особенности в том случае, если дело касается достижения особо высоких температур сгорания. Однако Нейман совершенно правильно замечает, что из соображений выгоды работы сгорание должно производиться при 15—20% избытка воздуха. Избыток воздуха 50—100%, как в топках с твердым топливом, в обычных газовых топках вообще не нужен, если они не работают с газами очень низкого качества.

<sup>2</sup> Сравнительное рассмотрение различных теорий, предложенных для объяснения этих явлений, см. „Stahl und Eisen“, 1913 г., стр. 593. Единства суждений по этому поводу, повидимому, пока не наблюдается.

<sup>3</sup> По этому поводу см. VDI, 1913г., стр. 281. Блюм (Blum), Die flammenlose Verbrennung und ihre Bedeutung für die Industrie „Stahl und Eisen“; 1913г., стр. 593 „Flammenlose Oberflächen-Verbrennung“ (B. Neumann) (Критическая оценка котла Шнабеля по сравнению с другими котлами содержится в „Stahl und Eisen“, 1913 г., стр. 1934. G. Neumann, Разбор котла Bone, Schnebel. Статьи Bone в Engineering, 1911 г., стр. 487, 1912 г., стр. 633.

<sup>4</sup> См. „Stahl und Eisen“, 1921 г., стр. 228. O. Essich, Zur Entwicklung der Oberflächen-Verbrennung.

<sup>5</sup> См. работы Эссиха (Essich).

пористых пластин или слоистых масс могут быть применены пластинки из огнеупорного вещества с многочисленными сверлениями. Со стороны входа сверления должны быть настолько узкими, чтобы скорость потока, проходящего сквозь них, была выше скорости сгорания. Благодаря этому зона сгорания не может перейти на стороны входа.

Далее следует заметить, что благодаря поверхностному сгоранию могут быть достигнуты почти полностью теоретические температуры сгорания, что другими способами, вследствие потерь тепла лучеиспусканием, или достижимо с трудом или вовсе не достижимо<sup>1</sup>.

Точных исследований по этому вопросу, повидимому, еще не производилось.

## ГАЗОВЫЕ ТУРБИНЫ<sup>2</sup>

### 79. Сущность газовых турбин и результаты испытаний

Под газовой турбиной или турбиной внутреннего сгорания подразумевается двигатель, подобный паровой турбине, приводимый в действие непосредственно продуктами сгорания топлива, химическая энергия которых, таким образом, превращается в работу. Ввиду больших успехов паровой турбины за последнее время проблема конструирования газовой турбины, удовлетворяющей всем техническим требованиям, разрабатывалась особенно усиленно. Опыт показал, что своеобразные трудности этой большой технической задачи не так легко преодолимы даже при применении всех имеющихся в распоряжении техники средств. Отсюда вытекает тот факт, что в сущности имеется совершенно новая проблема, подобная той, которая была решена Отто и Дизелем.

Газовые турбины проектировались, строились и испытывались в особенности в двух странах: во Франции в „Société anonyme des turbomoteurs“ по проектам Арменго (Rene Armengaud) и Лемаль (Ch. Lemale)<sup>3</sup> и в Германии Хольцварт (H. Holzwarth) вместе с Юнгханс (E. Junghans) и машиностроительными заводами Кертинг (Körting), Броун-Бовери (Brown-Boveri) и, начиная с 1913 г., с заводом Тиссен (Thyssen) в Мюльгейм-Пуле.

Последние совершенно отличные друг от друга весьма большие машины по размерам в основе своей соответствуют, с одной стороны, принципам сгорания в двигателях Дизеля, с другой стороны, принци-

---

<sup>1</sup> См., например, данные Банзена (Bansen, „Stahl und Eisen“, 1922 г., стр. 425) о пирометрических к. п. д., достигнутых в различных металлургических печах: коэффициенты эти в наимыгоднейших случаях лишь мало превышают 80%.

<sup>2</sup> В настоящее время на русском языке появилась работа проф. В. В. Уварова „Газовые турбины“, ч. 1, изд. ОНТИ, 1935 г. Лиц, более подробно интересующихся этим вопросом, отсылаем к этой книге. *Прим. ред.*

<sup>3</sup> После статьи Клерка (Clerk в Engineering), 1912, стр. 367, „Note on the Gasturbine“, Armengaud сам опубликовал свои опыты с этой же турбиной в Cassier Magazine, 1907 г. См. также Schweizer Bauzeitung, т. 53, 1909 г., стр. 36, „Essai d'une turbine à pétrole“ A. Barbezat.

пам двигателей Отто. Во французской газовой турбине сгорание протекает при постоянном давлении, как у Дизеля, в немецкой газовой турбине сгорание происходит при постоянном объеме, как в двигателе Отто.

Работа турбины постоянного давления Арменго (Armengaud) состоит в следующем: сжатый воздух под давлением около 5 *ата* и температуре атмосферного воздуха непрерывным потоком подводится к камере сгорания (относительно малых размеров), помещенной на самой турбине. Камера сгорания выложена огнеупорным материалом (карборундом). В эту камеру впрыскивается мелко распыленный керосин, который зажигается раскаленной платиновой проволокой к моменту начала работы. После того как стенки камеры раскалятся, зажигание может быть выключено. Из камеры сгорания трубопровод длиной в несколько метров ведет продукты сгорания к соплам Лавалья. Для того чтобы продукты сгорания не подходили к соплам со слишком высокой температурой в трубопровод впрыскиваются брызги воды, которая предварительно сильно нагревается в рубашке турбины и камеры сгорания. Благодаря горячим газам вода испаряется и перегревается и температура газа приблизительно с 1500° падает до 560°. Эта смесь газа и водяного пара, пройдя через сопла Лавалья, попадает на колесо турбины и выходит с температурой около 420°. Сама турбина состояла из колеса Кертиса диаметром в 950 мм с двумя венцами рабочих лопаток и промежуточным венцом направляющих лопаток. Работа передавалась на трехступенчатый турбокомпрессор; последний был насажен непосредственно на вал турбины. Этот компрессор снабжает необходимым сжатым воздухом камеру сгорания. Турбина по Клерку (Clerk) должна развивать эффективную мощность в 300 л. с., замеренную по расходу сжатого воздуха, который самой турбиной вторично не используется. По Клерку она должна давать расход топлива на 1 л. с. ч., равный 1,75 кг керосина, что соответствует общему термическому к. п. д. 3,6%. Само собой разумеется, что этот расход слишком велик и при применении дорогого топлива экономичная работа невозможна.

Причина столь высокого расхода топлива заключается, главным образом, в том обстоятельстве, что продукты сгорания на своем пути к турбине вследствие впрыска воды охлаждаются приблизительно до 560°. Вместо того чтобы работать сжатыми и нагретыми до 1500° продуктами сгорания, эта турбина, таким образом, в действительности работала на смеси водяного пара и воздуха при 5 *ата* и 560°. Следовательно, к. п. д. ее уподобляется паровой машине без конденсации, работающей сильно перегретым водяным паром при давлении в 5 *ата* и теоретическом к. п. д. 10—12%.

В турбине Хольцварта (Holzwarth) сгорание смеси газа с воздухом производится попеременно в большом количестве камер сгорания, расположенных по окружности вокруг ротора турбины. Отдельные камеры заряжаются воздухом и газом (или распыленной нефтью) при незначительном избыточном давлении, после чего смесь в закрытых камерах воспламеняется. В момент, когда достигается наивысшее давление сгорания, открывается клапан, дающий доступ сильно

нагретым и сжатым от 5 до 11 *ата* продуктам сгорания в коллектор, по которому газы попадают на колесо одно- или двухступенчатой турбины. После того как камера освободилась до начального давления, она продувается свежим воздухом, поступающим через открытый еще клапан сопла на ротор и охлаждающий его. После этого в камеру нагнетаются необходимые количества силового газа и воздуха, нужного для сгорания. Работа, необходимая для зарядки и продувки камер и для приведения в действие вентиляторов, отсасывающих отработавшие газы турбины, производится не самой турбиной, а особой паровой турбиной, рабочий пар для которой вырабатывается в паровом котле, названном Хольцвартом регенератором и нагреваемом отходящими газами турбины. Благодаря этому, с одной стороны, от этой работы разгружается газовая турбина, а с другой стороны, рабочий процесс самой газовой турбины, работающей при повышенном начальном давлении, значительно улучшается.

За время с 1908 по 1914 г. по проектам Хольцварта были построены и испытаны три газовых турбины с вертикальными валами: первая была построена в Ганновере с шестью камерами емкостью в 50 л каждая, вторая в Мюльгейме с десятью камерами емкостью в 200 л каждая и, наконец, третья (в Мюльгейм-Пуре) с десятью камерами с емкостью 230 л каждая. Четвертая, еще большая турбина с семью камерами емкостью в 1000 л каждая и горизонтальным валом строится в настоящее время. В 1920 г. машиностроительным заводом Тиссена (Thyssen) по тому же принципу была построена нефтяная турбина (Ölturbine)<sup>1</sup>. На основании результатов испытаний первых трех турбин в настоящее время имеются все данные для построения газовых турбин, соответствующих всем предъявляемым к ним техническим требованиям, как-то: надежности и продолжительности работы, устойчивости, управления процессами сгорания и регулирования. Очень большое значение имеет вопрос выбора материала для лопаток и дисков. Поэтому, как это уже было высказано Хольцвартом в 1911 г.<sup>2</sup>, „конструирование практически годной экономической машины представляло невообразимые трудности“. После окончания войны вновь было приступлено к конструированию экономических машин, и, по видимому, в этом деле можно ожидать успеха. Если учесть то, что нефтяная и газовая турбины должны вступить в соревнование с совершенными законченными поршневыми двигателями, то будет понятно, какие трудности требуется преодолеть на этом пути и сколько нужно времени, чтобы успешно довести это дело до конца.

---

<sup>1</sup> Elektrotechn. Zeitschr. 1921, № 29 и 30. W. Schüle, „Die Gas- und Ölturbine“.

<sup>2</sup> Hans Holzwarth „Die Gasturbine, Theorie, Konstruktion und Betriebsergebnisse von zwei ausgeführten Maschinen. (1911). Далее „Jahrbuch der Schiffsbautech. Gesellsch“. 1912. Доклад H. Holzwarth и „Journal für Gasbeleuchtung“ № 39, 1912 г., Über die Gasturbine. Diskussionen über die Turbine в Z. VDI, 1912, стр. 968. H. Holzwarth, Der Wirkungsgrad der Explosions-Gasturbine u. A. Stodola, Zum Wirkungsgrad der Explosions Turbine. Далее там же 1920 г., стр. 197. H. Holzwarth, Die Entwicklung der Holzwarth-Gasturbine seit 1914.

## 80. Энергия струи нагретого газа, вытекающего под давлением из резервуара постоянной емкости

Основная задача в теории газовых турбин состоит в следующем: в закрытой камере находится смесь горючего и воздуха при температуре  $T_0$ , давлении  $p_0$  и теплотворной способности  $H_g$  кал/кг (теплотворная способность смеси или содержание химической энергии). Если, далее, смесь воспламеняется и при повышении температуры и давления совершенно сгорает, то какова будет энергия истечения продуктов сгорания, если камера по окончании сгорания опорожняется через открытое отверстие до начального давления  $p_0$  (или только до  $p_i > p_0$ )<sup>1</sup>. При этом предполагается, что при сгорании тепловых потерь через стенки или вовсе нет, или величина их известна и заранее учитывается.

Будем рассматривать два случая: первый случай, когда во время истечения между содержимым резервуара и стенками не происходит теплового обмена, второй — когда в течение этого промежутка времени может происходить тепловой обмен.

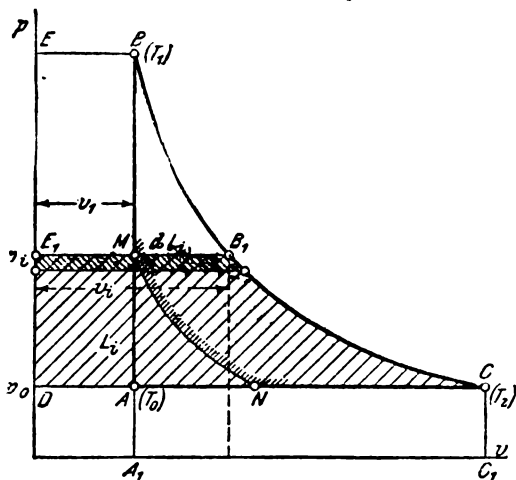
Далее, можем иметь и такой случай, что начальное давление несгоревшей смеси равно атмосферному и истечение происходит в атмосферу, или что давление смеси выше атмосферного, а противодавление ниже последнего. В этой главе будет рассматриваться первый из этих случаев, в следующей — второй, имеющий место в турбине Хольцварта.

На фиг. 211 точка А изображает состояние смеси перед сгоранием, выделению теплоты сгорания соответствует повышение температуры с  $T_0$  до  $T_1$  соответственно уравнению

$$iH_g = c_{sm} (T_1 - T_0), \quad (1)$$

где  $c_{sm}$  — средняя теплоемкость продуктов сгорания.

По поводу определения температуры сгорания  $t_1$  см. т. I, гл. 15а. Она находится приблизительно в пределах от  $1200^\circ$  до  $2400^\circ$  С в зависимости от значения  $H_g$  и начальной температуры  $t_0$ . При



Фиг. 211.

<sup>1</sup> Отверстие следует представлять себе соответствующим максимально развивающемуся количеству энергии потока (следовательно, при надкритических давлениях газа — как сопла Лаваля или как прямое сопло с косым срезом), а также при отсутствии сопротивлений.

очень богатых смесях значения  $t_1$  могут быть верно определены, лишь принимая во внимание диссоциацию продуктов сгорания (гл. 61). Дальнейшее по этому поводу см. в гл. 82.

Повышению температуры соответствует повышение давления согласно уравнению состояния газов

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{T_1}{T_0}, \quad (2)$$

если сгорание не сопровождается сокращением или увеличением объема. Если же происходит изменение объема, то

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{T_1}{T_0} \cdot \frac{R_1}{R_0}, \quad (2a)$$

где  $R_0$  и  $R_1$  — газовые постоянные до и после сгорания (т. I, гл. 9 и 9a). Это влияние выражается преимущественно в незначительном понижении давления сгорания (сокращение объема или, наоборот, увеличение объема, например, у бензина). Для упрощения предполагаем горючее, у которого  $R_1 = R_0$ .

Уравнение (2) может быть также написано и в таком виде:

$$p_1 = p_0 \left( 1 + \frac{T_1 - T_0}{T_0} \right), \quad (3)$$

и так как  $T_1 - T_0$  согласно уравнению (1) не зависит от давления, то из этого следует, что при одинаковом начальном давлении давление сгорания будет тем ниже, чем выше начальная температура смеси.

О возможности превышения этих нормальных давлений сгорания см. гл. 77, о влиянии диссоциации — гл. 61.

## ЭНЕРГИЯ ИСТЕЧЕНИЯ

### А. Адиабатическое расширение внутри резервуара

Этот случай, подобно изложенному в гл. 66, соответствует приблизительно тому положению, когда истечение длится очень короткое время, т. е. при большом отверстии.

Тогда на фиг. 211 линия  $BC$ , дающая зависимость между мгновенными значениями давления и значениями удельного объема внутри камеры во время истечения, будет адиабатой. Но в то же время, начиная с какой-либо точки  $B_1$  до конца, точка  $C$ , эта кривая изображает изменение состояния, испытываемое каким-нибудь элементом газа, находящимся в камере при давлении  $p_i$  при прохождении его через отверстие.

Скорость истечения  $w_0$  в первый момент, когда внутреннее давление имеет еще начальное значение  $p_1$ , выражается

$$w_0 = \sqrt{2gL_0},$$

где  $L_0$  изображает лежащую под  $EB$  площадку работы  $EBCD$  [т. 1, гл. 64, уравнение (4)]. В любой следующий момент при давлении  $p_i$  скорость истечения будет

$$w = \sqrt{2gL_i}, \quad (4)$$

где  $L_i$  изображает площадь  $E_1B_1CD$ , лежащую под  $E_1B_1$ .

Пусть в элемент времени  $dt$ , следующий за моментом времени, соответствующим давлению  $p_i$  (точка  $B_1$ ) вытекает весовое количество  $dG$ . Кинетическая энергия струи газа, в этот момент отнесенная к 1 кг вытекающего газа, будет  $\frac{w^2}{2g}$ , следовательно, для веса  $dG$

$$d\bar{L} = \frac{1}{2} \frac{dG}{g} \cdot w^2 \quad (5)$$

или при значении  $\frac{w^2}{2g}$  из уравнения (4)

$$d\bar{L} = L_i dG. \quad (6)$$

До момента времени, обозначенного точкой  $B_1$ , вытекает весовое количество газа

$$G = \frac{V}{v_1} - \frac{V}{v_t}, \quad (7)$$

где  $V$  — емкость сосуда;  $v_1$  — удельный объем в начале;  $v_t$  — в наблюдаемый момент времени;  $\frac{V}{v_1}$  — начальный вес газа;  $\frac{V}{v_t}$  — вес газа, еще находящегося в точке  $B_1$ .

Дифференцируя уравнение (7), получим

$$dG = -Vd\frac{1}{v_t}. \quad (8)$$

При этом значении из уравнения (6) имеем элементарную энергию движения

$$d\bar{L} = VL_i d\frac{1}{v_t}. \quad (9)$$

При суммировании этих значений от начального давления  $p_1$  до любого среднего давления  $p_i$  имеем

$$\bar{L}_i = -V \int_{p_1}^{p_i} L_i d\frac{1}{v_t}, \quad (10)$$

причем  $L_i$  дает всю кинетическую энергию, полученную вытекающей массой газа при падении давления в камере, откуда происходит истечение, с  $p_1$  до  $p_i$ .

Это выражение, которое верно для газов и паров в любых состояниях, может быть выражено более наглядно.

Интегрируя по частям, получим

$$\int L_i d\frac{1}{v_t} = \frac{L_i}{v_t} - \int \frac{dL_i}{v_t},$$

и полагая, что узкая площадка под  $E_1 B_1$  фиг. 211 выражается

$$dL_i = v_i dp_i,$$

будем иметь

$$\int L_i d \frac{1}{v_i} = \frac{L_i}{v_i} - \int \frac{v_i dp_i}{v_i} = \frac{L_i}{v_i} - p_i,$$

и поэтому

$$\int_{p_i}^{p_0} L_i d \frac{1}{v_i} = \left( \frac{L_i}{v_i} - p_i \right) - \left( \frac{L_0}{v_1} - p_1 \right).$$

Следовательно, согласно уравнению (10)

$$\bar{L}_i = V \left[ \frac{L_0}{v_1} - p_1 - \frac{L_i}{v_i} + p_i \right]$$

или

$$\bar{L}_i = \frac{V}{v_1} \left[ L_0 - L_i \frac{v_1}{v_i} - v_1 (p_1 - p_i) \right]. \quad (11)$$

Здесь

$$\frac{V}{v_1} = G_0$$

изображает находящийся в камере вес смеси, и поэтому можно также написать

$$\bar{L}_i = G_0 \left[ L_0 - L_i \frac{v_1}{v_i} - v_1 (p_1 - p_i) \right]. \quad (11a)$$

Выражение в скобках

$$L_0 - L_i \frac{v_1}{v_i} - v_1 (p_1 - p_i) = \frac{\bar{L}_i}{G_0} \quad (11b)$$

дает, таким образом, кинетическую энергию, отнесенную к 1 кг содержимого камеры, освободившуюся при падении давления от  $p_1$  до  $p_i$ . Уравнения (11) и (11a) показывают, кроме того, что количества энергии, полученные из камер различных емкостей (при одинаковом начальном состоянии газов), пропорциональны емкости камер или же заключающимся в них вначале весовым количествам газов. Величина отверстия при этом значения не имеет.

Если истечение закончилось и, следовательно,  $p_i = p_0$ , то согласно уравнению (11a) общая величина кинетической энергии, получаемой из камеры, вследствие  $L_i = 0$  будет

$$\bar{L} = G_0 [L_0 - v_1 (p_1 - p_0)], \quad (12)$$

это выражение при  $G_0 = 1$  изображается на фиг. 211 площадью  $ABC$ , так как

$$L_0 = \text{площадь } EB CD$$

и

$$v_1 (p_1 - p_0) = \text{площадь } EB AD.$$

Часть всей кинетической энергии, получаемой при опоражнивании лишь до давления  $p_i$ , согласно уравнению (11a) может быть также



изображена графически (фиг. 211). Для этого достаточно из площади  $L_0 = EBCD$  вычесть прямоугольник  $v_1(p_1 - p_i) = EBME$  и, кроме того, часть  $\frac{v_1}{v_i}$  поверхности  $L_i = B_1CDE_1$ . Эта часть может быть получена, если абсциссы кривой  $B_1C$  уменьшить в постоянном отношении  $\frac{v_1}{v_i} = \frac{EB}{E_1B_1}$  (или просто провести адиабату через точку  $M$ ).

Тогда площадь  $BCNM$  будет изображать  $\bar{L}_i$ .

Для газов и паров, следующих уравнению

$$p \cdot v^k = \text{const},$$

могут быть также для  $L$  и  $L_i$  выведены окончательные формулы.

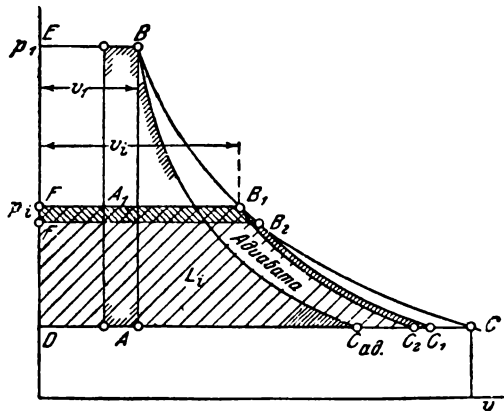
Из фиг. 211 видно, что большая часть кинетической энергии отдается в первой половине процесса истечения. Когда истечение кончается при давлении  $p_i$  (в точке  $B_1$ ), вся потеря выражается лишь площадью  $MNA$ .

### В. Истечение из камеры, сопровождаемое тепловым обменом между газом и стенками

Пусть  $BC$  на фиг. 212 есть кривая, изображающая неадиабатическое изменение состояния газа в камере. Так как стенки камеры нагреты благодаря предыдущему процессу сгорания, а температура газа вследствие расширения падает, то процесс будет идти при сообщении тепла и, следовательно, кривая  $BC$  будет лежать над адиабатой  $BC_{ад}$ , проведенной из точки  $B$ .

В первый момент опорожнения камеры адиабатическая работа будет  $L_0$  и изображается площадью  $EBC_{ад}D$ . Тогда имеем

$$\omega_0 = \sqrt{2gL_0}.$$



Фиг. 212.

Если давление упало до  $p_i$ , точка  $B_1$ , то в этот момент работа  $L_i$  изображается площадью  $FB_1C_2D$ , если  $B_1C_2$  — адиабата, проведенная из  $B_1$ , и тогда

$$\omega = \sqrt{2gL_i}.$$

Для элементарного весового количества истекающего газа, далее, получим, как в п. А,

$$dG = -Vd\frac{1}{v_i},$$

и поэтому кинетическая энергия, отданная при падении давления до некоторого среднего давления  $p_i$ , будет так же, как в п. А:

$$\bar{L}_i = -V \left[ \frac{L_i}{v_i} - \int \frac{dL_i}{v_i} \right]_{p_i}^{p_1}, \quad (13)$$

$$\bar{L}_i = -V \left[ \frac{L_i}{v_i} - \frac{L_0}{v_1} - \int_{p_i}^{p_1} \frac{dL_i}{v_i} \right].$$

Здесь, однако,  $dL_i$  имеет другое значение, чем в п. А. Если провести адиабату через точку  $B_2$ , отстоящую от  $B_1$  на расстоянии  $dp_i$ , то  $dL_i$  есть разность площадок  $FB_1C_2D$ , и  $FB_2C_1D$ , равная разности площадей обеих узких заштрихованных полос. Если изменение состояния происходит при сообщении тепла, то  $dL_i$  меньше, чем  $v_i^2 dp_i$ ;  $L_i$  изменится меньше, чем в п. А.

Вытекающий газ при адиабатическом изменении состояния подчиняется закону

$$p \cdot v^k = \text{const}$$

и

$$L_i = \frac{k}{k-1} (p_i v_i - p_0 v_0), \quad (14)$$

следовательно,

$$dL_i = \frac{k}{k-1} d(p_i v_i). \quad (15)$$

Если изменение состояния остатка в камере следует уравнению

$$p_i v_i^m = \text{const} = p_1 v_1^m, \quad (16)$$

тогда

$$p_i v_i = \frac{p_1 v_1^m}{v_i^{m-1}},$$

$$dp_i v_i = - \frac{(m-1) p_1 v_1^m}{v_i^m} dv_i, \quad (17)$$

и следовательно, согласно уравнению (15)

$$\frac{dL_i}{v_i} = \frac{k}{k-1} (m-1) p_1 v_1^m \frac{dv_i}{v_i^{m+1}},$$

поэтому

$$\int_{p_i}^{p_1} \frac{dL_i}{v_i} = \frac{k}{k-1} \cdot \frac{m-1}{m} p_1 \left[ \left( \frac{v_1}{v_i} \right)^m - 1 \right]$$

<sup>1</sup> Это выражение верно для случая адиабатического расширения в камере, когда состояние за соплом остается все время постоянным,  $p_0 v_0 = \text{const}$ . В рассматриваемом же случае состояние за соплом меняется от точки  $C_{\text{св}}$  до конечной точки  $C$ , так что произведение  $p_0 v_0 \neq \text{const}$ , и результат дифференцирования будет неверен. Поэтому и окончательный вид формулы (18) изменится. См. Известия ВТИ № 1—2, 1933 г., вкнж. В. В. Уваров „К расчету газовых турбин“. *Прим. ред.*

или вследствие

$$\left(\frac{v_1}{v_t}\right)^m = \frac{p_t}{p_1}$$

$$\int_{p_1}^{p_t} \frac{dL_t}{v_t} = \frac{k}{k-1} \frac{m-1}{m} (p_t - p_1).$$

Из уравнения (13) следует

$$\bar{L}_t = G_0 \left[ L_0 - \frac{v_1}{v_t} L_t - \frac{k}{k-1} \frac{m-1}{m} v_1 (p_t - p_1) \right]. \quad (18)$$

Располагаемая кинетическая энергия, получаемая при опоражнивании камеры до противодавления, будет поэтому при  $L_t = 0$ ,  $p_t = p_0$

$$\bar{L} = G_0 \left[ L_0 - \frac{k}{k-1} \frac{m-1}{m} v_1 (p_1 - p_0) \right]. \quad (19)$$

При  $m = k$  отсюда получается опять уравнение (12). При  $m = 1$  получаем  $L = G_0 L_0$ . Таким образом при изотермическом расширении газа в камере получаемая энергия потока была бы равна общему адиабатическому перепаду тепла — площадь  $EBC_{ад}$ . Значение  $\bar{L}$  согласно уравнению (19) для  $G_0 = 1$  кг может быть просто изображено графически, как это показывает фиг. 212.  $L_0$  есть площадь  $EBC_{ад}D$ , так называемый адиабатический перепад тепла. Произведение  $v_1(p_1 - p_0)$  есть прямоугольник  $ABED$ . Если изменение состояния адиабатическое ( $m = k$ ), то весь этот прямоугольник надлежит вычесть из  $L_0$ , и в качестве полезной энергии остается площадь  $ABC_{ад}$ . Если же расширение в камере сопровождается сообщением тепла со стороны стенок, то к площади  $ABC_{ад}$  прибавляется тем большая часть прямоугольника, чем значительней сообщение тепла. При  $m = 1$  это приращение равно всему прямоугольнику; в общем случае оно равно  $1 - \frac{k}{k-1} \cdot \frac{m-1}{m} = 1 - \varphi$  частей прямоугольника  $EBAD$  и изображается заштрихованным по углам более узким прямоугольником со стороной  $BA$ . Если дело касается продуктов сгорания при  $k = 1,3$ , то, например, при  $m = 1,2$

$$\varphi = \frac{1,3 \cdot 0,2}{0,3 \cdot 1,2} = 0,72, \quad 1 - \varphi = 0,28.$$

Получаемая кинетическая энергия таким образом, по крайней мере, на  $\frac{1}{4}$  полной работы давления  $v_1(p_1 - p_0)$  больше, чем в случае адиабатического расширения.

Кроме того, видно, что добавочная работа по сравнению с адиабатической не равна площади  $BCC_{ад}$ , на которую политропическая работа расширения больше адиабатической работы. Работу, полученную при истечении с сообщением тепла содержимому камеры, нельзя представить в виде работы поршневого двигателя, имеющего диаграмму  $ABC$ . Это возможно только при адиабатическом расширении.

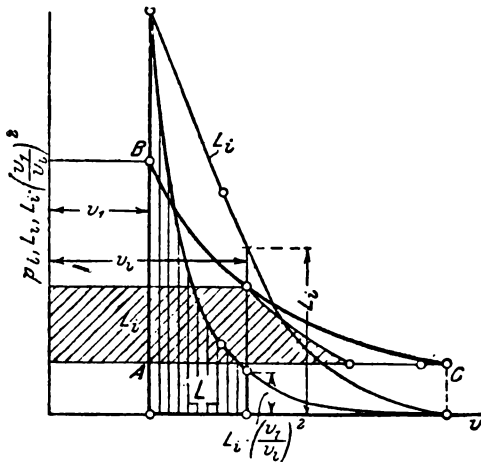
Для изменения состояния с любым сообщением тепла во время истечения (подводом или отводом) и для тел, не подчиняющихся закону для газов или имеющих удельные теплоемкости  $c_p$  и  $c_v$ , изменяющиеся в зависимости от температуры (как продукты сгорания), рекомендуется графическое решение при помощи энтропийных диаграмм.

Вообще согласно уравнению (10)

$$d \frac{1}{v_i} = - \frac{1}{v_i^2} dv_i \text{ и } \frac{V}{v_1} = G_0,$$

$$\bar{L} = G_0 \int_{p_i}^{p_1} L_i \left( \frac{v_1}{v_i} \right)^2 d \frac{v_1}{v_i}. \quad (20a)$$

Поэтому если найти для некоторых точек линии состояния адиабатические перепады работы  $L_i$  и, умножив на квадраты обратной величины



Фиг. 213.

степени расширения  $\frac{v_1}{v_i}$ , отложить эти величины по оси ординат, а по оси абсцисс значения  $\frac{v_1}{v_i}$  (фиг. 213), то площадь под этой кривой будет равна энергии истечения для любой степени расширений.

Можно было также непосредственно использовать и уравнение (10).

**Количество сообщаемого тепла.** Если бы количество находящегося в камере газа при расширении с сообщением ему тепла не уменьшилось бы, то тепло, сообщенное при изменении состояния  $BC$  (фиг. 212), выразилось бы в тепловой диаграмме площадью под  $B'C$  (фиг. 214). Но между состояниями  $B$  и  $B_1$  (фиг. 212) вытекает часть газа  $\frac{G}{G_0}$ , так что в точке  $B_1$  в камере остается уже только часть  $\frac{G_0 - G}{G_0}$ .

В момент времени, следующий за  $B_1$ , весовой единице рабочего тела сообщается небольшое количество тепла, которое на фиг. 214 изображается узкой площадкой под  $B'_1$ . В действительности имеющееся количество газа получает тепло, равное только части  $\frac{G_0 - G}{G_0}$  этой полосы. Теперь имеем

$$G_0 = \frac{V}{v_i}, \quad G_0 - G = \frac{V}{v_1},$$

поэтому

$$\frac{G_0 - G}{G_0} = \frac{v_1}{v_i}.$$

На это значение, которое может быть получено из фиг. 212 как отношение отрезков  $FA_1:FB_1$ , следует умножить ординату  $B_1$ , а на соответствующие соотношения — все ординаты линии  $BC$ . Площадь под полученной таким образом кривой будет изображать все сообщенное тепло.

**Пример 1.** Если представить себе смесь газа и воздуха с теплотворной способностью  $340 \text{ кал/кг}$  при начальной температуре  $50^\circ$ , то диаграмма I, т. I показывает, что при сгорании температура повышается приблизительно до  $1760^\circ$ . Кривая сообщения тепла во время сгорания проходит поэтому согласно диаграмме II, т. I, как  $A'B'$  на фиг. 215. На диаграмме линии давления, проходящие через начальную и конечную точки, характеризуются цифрами  $1,75 p_0$  и  $11 p_0$  (причем  $p_0$  есть единица давления, лежащая в основе графика). Поэтому давление повышается в отношении  $\frac{11}{1,75} = 6,3$ . То же значение может быть получено из отношения  $(1760 + 273):(50 + 273) = 6,3$ . Планиметрируя, находим, что превращенное в работу тепло, изображаемое площадью  $A'B'C'_1$ , составит  $\eta_t = 0,28$  части всего сообщенного тепла под  $A'B'$ , следовательно, в  $0,28 \cdot 340 = 95 \text{ кал/кг}$ . Поршневая паровая машина, например, при  $9 \text{ атм}$  давления пара, температуре  $350^\circ$  и  $0,1 \text{ атм}$  вакуума достигает лишь  $\eta_t = 0,21$ , когда пар в цилиндре расширяется до  $0,7 \text{ атм}$ .

В паровой турбине, работающей при  $13 \text{ атм}$ ,  $350^\circ$  и  $0,1 \text{ атм}$ ,  $\eta_t$  достигает  $0,28$ , следовательно, той же величины, что и в камере газовой турбины. Следовательно, если бы удалось величину побочных потерь в газовой турбине без предварительного сжатия удержать на той же высоте, как в паровой турбине, то последняя в отношении потребления тепла равнялась бы первой.

Процесс в турбине внутреннего сгорания Хольдварта еще более выгоден.

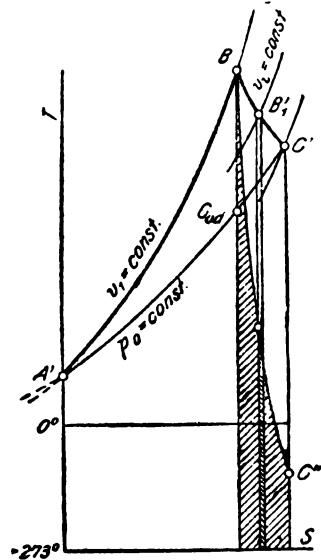
**Пример 2.** Пусть в первом примере температура при сгорании вследствие тепловых потерь через стенки камеры не могла бы подняться до  $1760^\circ$ , а поднялась только до  $1400^\circ$ . Зато во время расширения теплота стенок переходила бы к газу таким образом, что конечная температура содержимого камеры лежала бы на  $100^\circ$  выше, чем конечная температура адиабаты без тепловых потерь во время сгорания.

Сперва из табл. 1, т. I для понижения температуры на  $1760 - 1400 = 360^\circ$  получаем тепловую потерю во время сгорания, равную  $80 \text{ кал/кг}$ .

Повышение давления выразится лишь в  $\frac{1400 + 273}{50 + 273} = 5,18$  раза. Пусть в энтропийной диаграмме прямая  $B''C''$  есть линия расширения, которая на диаграмме  $p\upsilon$  проходит приблизительно политропически. Кривая объема, проходящая через  $B''$ , соответствует  $\frac{2}{3} v_0$ . Заметим, далее, точки пересечения линии  $B''C''$  с кривыми объема

$\frac{2}{3} v_0, 0,8v_0, v_0, 1,5v_0, 2v_0, 3v_0$  и проведем ординаты. Следовательно, начиная с  $B''$  до этих точек, удельные объемы возрастают в отношении

1	1,2	$\frac{3}{2}$	2,25	3	$\frac{9}{2}$
---	-----	---------------	------	---	---------------



Фиг. 214.

Для того чтобы получить кривую действительно сообщенного тепла, разделим ординаты кривой  $B''C''$  на эти значения. Площадь, лежащая под  $B''C''$ , составляет 0,6 площади тепловых потерь во время сгорания (площадь под  $B''C'''$ ). Таким образом кривая состояний  $B''C''$  изображает возможный случай. Идя по ней, 60% тепловых потерь используем обратно, т. е.  $0,6 \cdot 80 = 48$  кал/кг.

Для тех же точек находим адиабатические перепады температуры

1 400—825°	1 368—868°
1 319—880°	1 233—962°
1 175—987°	

и соответствующие перепады работы  $AL_1$

163	140	125	83	55	кал,
-----	-----	-----	----	----	------

а также значения

$$AL_1 \left( \frac{v_1}{v_i} \right)^2$$

163	97,3	55,6	16,3	6,1	кал.
-----	------	------	------	-----	------

Нанеся эти значения тем же способом, как и на фиг. 213, получим площадь под кривой, соответствующую работе  $\overline{AL}_1 = 87$  кал.

Для адиабатического расширения без предшествующих в процессе сгорания тепловых потерь в примере 1 было получено значение  $\overline{AL}_1 = 95$  кал. Хотя, следовательно, в примере 2 при сгорании 340 кал 80 кал потерялись на нагревание стенок, из которых  $0,6 \cdot 80 = 48$  кал во время расширения вновь возвращаются газу, выигрыш в работе в примере 2 лишь на  $95 - 87 = 8$  кал, или около 8% меньше, чем в примере 1, что доказывает чрезвычайно выгодное влияние сообщения тепла во время расширения.

Фиг. 215.

Фиг. 215. Термодинамический цикл на  $p-v$  диаграмме. Ось абсцисс — удельный объем  $v$ , ось ординат — давление  $p$ . Точка  $A'$  — начальное состояние. Процесс  $A'B''$  — сгорание при постоянном давлении  $p_0$  с углом наклона  $50^\circ$ . Процесс  $B''C''$  — расширение по кривой, соответствующей сообщению тепла. Процесс  $C''C'''$  — адиабатическое расширение. Процесс  $C'''A'$  — адиабатическое сжатие. Процесс  $A'B'''$  — сгорание при постоянном давлении  $p_0$ . Процесс  $B'''C'''$  — расширение по кривой, соответствующей тепловым потерям. Площадь под  $B''C''$  заштрихована. Температурные горизонтальные линии:  $1760^\circ$ ,  $7400^\circ$ ,  $1100^\circ$ ,  $1025^\circ$ ,  $500^\circ$ ,  $0^\circ$ ,  $-273^\circ$ . Кривые расширения:  $2/3 v_0$ ,  $1/2 v_0$ ,  $2/3 v_0$ ,  $2 v_0$ ,  $3 v_0$ . Кривые сжатия:  $2/3 v_0$ ,  $1/2 v_0$ ,  $2/3 v_0$ ,  $2 v_0$ ,  $3 v_0$ . Точка  $C''$  имеет температуру  $1100^\circ$ . Точка  $C'''$  имеет температуру  $1025^\circ$ . Площадь под  $B''C''$  обозначена как  $C''od$ . Площадь под  $B'''C'''$  обозначена как  $70$  кал.

## 81. Идеальный процесс газовой турбины Хольцварта

В турбине Хольцварта горючая смесь в момент вспышки имеет не атмосферное давление, как в процессах, рассмотренных в предыдущей главе, а более высокое давление  $p_0$ . Кроме того, за турбиной может иметь место разрежение  $p_2$ , если продукты сгорания отсасываются

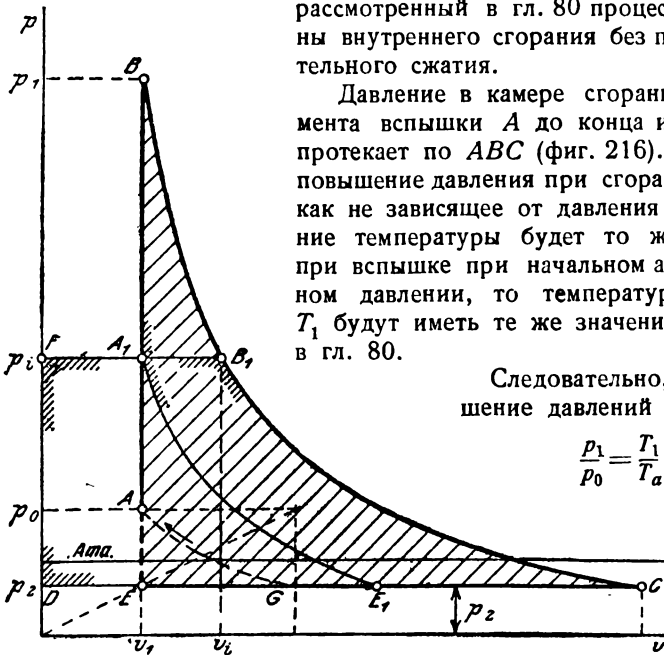
из камеры (гл. 79). Работа сжатия газа и воздуха и работа удаления отработавших газов из турбины в атмосферу осуществляется компрессором, приводимым от паровой турбины, использующей отходящее тепло газовой турбины. Помимо того, что энергия потока, освобождающаяся при истечении содержимого камеры и используемая колесом турбины, вследствие более высокого давления больше, чем в гл. 80, имеем еще то преимущество, что вся механическая работа на валу турбины есть действительная полезная работа. Если, следовательно, пренебречь неизбежными потерями колеса турбины или рассматривать располагаемую энергию колеса, то увидим, что процесс турбины Хольцварта

дает большее количество работы, чем рассмотренный в гл. 80 процесс турбины внутреннего сгорания без предварительного сжатия.

Давление в камере сгорания с момента вспышки  $A$  до конца истечения протекает по  $ABC$  (фиг. 216).  $AB$  есть повышение давления при сгорании. Так как не зависящее от давления повышение температуры будет то же, что и при вспышке при начальном атмосферном давлении, то температуры  $T_0$  и  $T_1$  будут иметь те же значения, что и в гл. 80.

Следовательно, и отношение давлений

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{T_1}{T_a}$$



Фиг. 216.

останется прежним, и так как  $p_0$  больше, чем раньше, то и  $p_1$  будет больше. Скорость истечения из камеры в момент падения давления до любого значения  $p_1$  будет

$$w = \sqrt{2gL_1} \quad (1)$$

Здесь  $L_1$  — мгновенный перепад адиабатической работы между давлениями  $p_1$  и  $p_2$ . Если процесс расширения продуктов сгорания (а также повышение давления при сгорании) происходит без теплообмена со стенками, то кривая  $BC$  есть адиабата (адиабата продуктов сгорания, т. I, гл. 27). Тогда значение  $L_1$  изображается площадью  $B_1CDF_1$  (фиг. 216).

Энергия истечения некоторого количества газа в элемент времени выразится так же, как и в гл. 80:

$$d\bar{L} = -V L_i d \frac{1}{v_i},$$

где  $V$  — объем камеры. При падении давления в камере со своего начального значения  $p_1$  до давления  $p_i$  вся освободившаяся энергия истечения будет

$$\bar{L}_i = -V \int_{p_i}^{p_1} L_i d \frac{1}{v_i}. \quad (2)$$

Предполагая адиабатическое расширение продуктов сгорания, согласно гл. 80 имеем

$$d\bar{L}_i = -v_i \cdot dp_i,$$

и поэтому так же, как в уравнении (11),

$$\bar{L}_i = \frac{V}{v_i} \left[ L_0 - L_i \frac{v_1}{v_i} - v_1 (p_1 - p_i) \right]. \quad (3)$$

При достижении противодавления имеем поэтому

$$\bar{L} = G_0 \left[ L_0 - v_1 (p_1 - p_2) \right]. \quad (4)$$

Вся полученная работа будет, следовательно, изображаться площадью  $BCE$  (фиг. 216), работа до давления  $p_i$  — площадью  $BCE_1A_1$ , причем  $A_1E_1$  есть адиабата, проведенная из  $A_1$  (или адиабата  $B_1C$  с абсциссами, уменьшенными в отношении  $\frac{v_1}{v_i}$ ).

Если наполнение камер происходит при неизменном давлении  $p_0$ , причем и остаточные продукты сгорания выталкиваются при этом давлении, то дополнительно может быть получена прямоугольная площадка  $AEDp_0$ . Однако зарядка такого рода в действительности трудно осуществима, и поэтому рекомендуется эту площадку не учитывать.

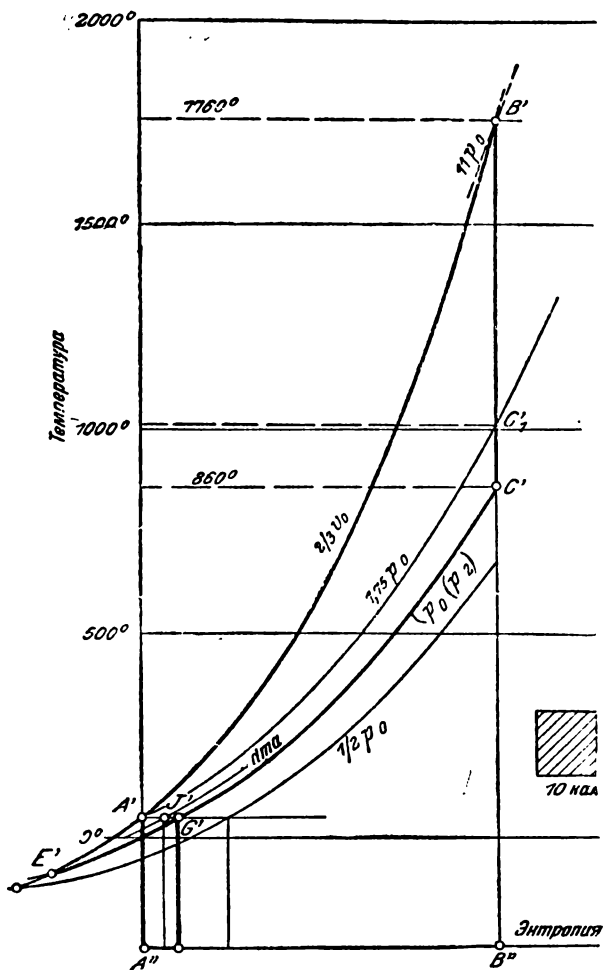
На тепловой диаграмме получим изображение произведенной работы  $\bar{L}$ , если представим себе поверхность  $BCE$  (фиг. 216) как результат кругового процесса, начинающегося в  $A$ , проходящего через  $B_1CE$  и кончающегося также в  $A$ .

Согласно этому в тепловой диаграмме (фиг. 217)  $A'B'$  есть линия постоянного объема ( $v_1 = \text{const}$ ), а площадь под  $A'B'$  до оси абсцисс — теплотворная способность смеси;  $B'C'$  — адиабатическое расширение до противодавления  $p_2$ . Кривая  $C'E'$  на тепловой диаграмме изображает линию  $CE$  (фиг. 216), соответствующую отсасыванию при постоянном давлении  $p_2$  вытекшего газа, а  $E'A'$  — отрезок  $EA$ , соответствующий линии постоянного объема, т. е. продолжению кривой  $B'A'$ . Так как площадь  $B'C'E'$  изображает тепло, превращенное



в работу, а площадь  $A'B'B''A''$  — сообщенное тепло, то отношение этих площадей даст термический к. п. д. процесса.

Если, далее, на фиг. 217 провести через  $A'$  кривую постоянного давления до точки пересечения  $C_1$  с адиабатой через  $B'$ , то треугольная площадь между  $A'B'C_1$  даст работу, полученную из такого же



Фиг. 217.

количества затраченного тепла для того случая, когда смесь перед вспышкой не сжимается, а за турбиной нет разрежения. Видно, что выигрыш в работе при применении предварительного сжатия и разрежения уже при умеренных степенях сжатия значителен.

На фиг. 217 нанесены в масштабе два случая (для воздуха или разжиженных продуктов сгорания). Как и в гл. 80, на 1 кг содер-

жимого камеры приходится 340 кал тепла (площадь  $A'B'B''A''$ ) — проходящая через  $B'$  кривая постоянного давления характеризуется, как и там, величиной  $11 p_0$ , проходящая через  $A'$  — величиной  $1,75 p_0$ , и давление поэтому после сгорания повышается в  $11/1,75 = 6,3$  раза.

В первом случае предполагается, что противодействие истечения соответствует кривой постоянного давления  $p_0$ , так что начальное давление сгорания и противодействие  $p_2$  находятся в отношении  $1,75:1$ . Если бы, например,  $p_2 = 0,9 \text{ ата}$ , то рабочая смесь сжималась бы предварительно  $1,75 \cdot 0,9 = 1,575 \text{ ата}$  и давление сгорания было бы  $1,575 \cdot 6,3 = 9,92 \text{ ата}$ . Термический к. п. д. следует из отношения площадей на фиг. 217 и равен  $38\%$  (для турбины без предварительного сжатия и разрежения он равен  $28\%$ ).

Во втором случае предполагается, что противодействие  $p_2$  соответствует кривой  $\frac{1}{2} p_0$ . Это дало бы при  $p_2 = 0,9 \text{ ата}$  начальное давление  $0,9 \cdot 1,75 \cdot 2 = 3,15 \text{ ата}$  и конечное давление  $19,8 \text{ ата}$  и согласно фиг. 217 термический к. п. д.  $50\%$ .

Из этих примеров видно, что предварительное сжатие в газовой турбине внутреннего сгорания дает весьма значительное повышение к. п. д. В то время как у поршневого газового двигателя необходимо по меньшей мере десятикратное сжатие, для того чтобы достигнуть термического к. п. д. (процесс без потерь)  $50\%$ , в процессе газовой турбины Хольцварта для достижения того же значения достаточно сжатия в 3,5 раза.

При этом, однако, предполагается, что работа предварительного сжатия производится не самой газовой турбиной, а паровой турбиной, работающей отходящим теплом газовой турбины. Вопрос заключается в принципиальной возможности получения таким способом степеней сжатия, подобных указанным в приведенном выше примере.

Можно предположить, что в паровой турбине в работу превращается до  $14\%$  затраченного тепла, т. е. отходящего тепла газовой турбины. Отходящее тепло газовой турбины есть то количество тепла, которое может быть отнято от отходящих газов при постоянном давлении  $p_2$  до тех пор, пока они не примут температуры атмосферы; это тепло изображается площадью под  $C'G'$  (фиг. 217). После того как отходящие газы достигли этой температуры, они должны быть сжаты с  $p_2$  до  $1 \text{ ата}$ . Для этого необходима (изотермическая) работа сжатия, равная прямоугольной площади под  $G'I'$  (фиг. 217). Эта работа должна быть совершена паровой турбиной. Далее, воздух, необходимый для сгорания, и силовой газ должны быть сжаты от атмосферного давления до начального давления сгорания  $p_0$ . Вес этих газов равен весу продуктов сгорания, и работа сжатия для  $1 \text{ кг}$  почти не отличается от той же работы для холодных отходящих газов. Поэтому прямоугольная площадка под  $I'A'$  на фиг. 217 может быть рассматриваема как работа, необходимая для сжатия воздуха и силового газа (в калориях). Таким образом вся работа сжатия, совершаемая паровой турбиной, есть площадь под  $G'A'$  на фиг. 217, соответствующая площади  $AGDp_0$  на фиг. 216. Если работа, соответствующая этой площади, может быть произведена паровой турбиной, принимая

во внимание к. п. д. компрессора, то предполагаемая степень сжатия газовой турбины, а поэтому также и могущий быть подсчитанным к. п. д. последней теоретически осуществимы. В рассмотренных выше примерах (фиг. 217) площадь сжатия при малом сжатии соответствует 0,054 отходящего тепла, при более высоком сжатии 0,166. Если сама паровая турбина не может превратить в работу более 0,12 отходящего тепла, то при изотермическом к. п. д. компрессора в 60% турбина может дать в качестве работы сжатия только 0,072 отходящего тепла. Первый случай — незначительное сжатие — был бы тогда возможен и вместе с тем был бы возможен и теоретический к. п. д. газовой турбины 38%. Во втором случае следовало бы осуществить к. п. д. паровой турбины и регенеративной установки равным 25%, что невозможно. Однако следует учесть, что действительная газовая турбина выделяет значительно большее количество отходящего тепла, чем в теоретическом случае (фиг. 217), и поэтому все же возможны более высокие степени сжатия. Дальнейшее по этому поводу содержится в гл. 82. Следовательно, теоретический термический к. п. д. газовой турбины Хольцварта в 40—45%, отнесенный к теплоте сгорания силового газа, можно считать наивысшим.

Для поршневого газового двигателя со сжатием в 14,5 раза (наивысшим возможным) в гл. 35 т. I был подсчитан теоретический к. п. д. в 45% (принимая во внимание переменные удельные теплоемкости), для двигателя Дизеля со сжатием до 40 *атм* — к. п. д. 52%. Согласно всему вышесказанному можно сделать заключение, что газовая турбина внутреннего сгорания Хольцварта имеет теоретические термические к. п. д. того же порядка, что и известные поршневые двигатели внутреннего сгорания, но при более низких степенях сжатия, чем у последних.

## 82. Повышение температуры и давления в газовой турбине Хольцварта и скорости истечения продуктов сгорания. Значение работы и к. п. д. при отсутствии потерь и при учете их

После того как в гл. 80 и 81 были изложены общие принципы работы турбины Хольцварта, необходимо более точно численно определить наиболее важные величины. При этом в основу кладется диаграмма продуктов сгорания, помещенная в гл. 64.

Повышение температуры и давления может быть определено, если известно, какое количество тепла содержится в массе 1 *м<sup>3</sup>* продуктов сгорания (при 0° и 760 *мм*). Теплота продуктов сгорания согласно гл. 15а т. I выражается

$$Q = \frac{h_p^N}{V_{zo}} \frac{1}{1 + (\alpha - 1) \frac{L_0}{V_{zo}}}, \quad (1)$$

где  $h_p^N$  — низшая теплотворная способность 1 *м<sup>3</sup>* газа (0°, 760 *мм*);  
 $V_{zo}$  — объем продуктов сгорания этой массы газа при сгорании с теоретическим количеством воздуха  $L_0$ ;

$\alpha$  — отношение действительного количества воздуха к теоретическому. Для газов высокой теплопроизводительности (светильный газ, газ коксовых печей) и для нефти в среднем приблизительно

$$\frac{h_p^k}{V_{20}} = 850 \text{ кал/м}^3, \quad \frac{L_0}{V_{20}} = 0,88,$$

для газов низкой теплотворной способности (генераторный газ, газ доменных печей)

$$\frac{h_p^k}{V_{20}} = 700 \text{ кал/м}^3, \quad \frac{L_0}{V_{20}} = 0,56.$$

Если состав силового газа или нефти известен, то в отдельных случаях эти значения могут быть найдены (т. I, гл. 9а).

При этих приведенных выше величинах уравнение (1) дает высшее значение  $Q$  (для  $\alpha = 1$ ) для высококачественных горючих не выше 850, для средних горючих — 700 кал/м<sup>3</sup>, в то время как, например, при  $\alpha = 2$  оба вида горючих дают  $Q = 450$  кал/м<sup>3</sup>. При  $\alpha < 2$  значения для высококачественных горючих выше, чем для горючих среднего качества; при  $\alpha > 2$  наблюдается обратное.

На фиг. 218 для тепла продуктов сгорания

$$Q = 600, 550, 500, 450, 370, 300, 200 \text{ кал/м}^3$$

согласно диаграмме IV нанесены найденные конечные температуры  $t_1$  при начальной температуре  $t_0 = 50^\circ$  для сгорания при постоянном объеме<sup>1</sup>.

При  $Q = 450$  точка  $B$  температуры сгорания должна, например, лежать на кривой теплосодержаний  $\mathfrak{B}_L = 0,5$ , так как теплота продуктов сгорания соответствует коэффициенту избытка воздуха  $\alpha = 2$ , следовательно, для высококачественных горючих — содержанию воздуха в продуктах сгорания от 0,5 до 0,45, для газов среднего качества  $\mathfrak{B}_L = 0,3 - 0,35$ . На фиг. 218 рассматривается только первый случай. Таким образом находится  $t_1 = 1663^\circ \text{C}$ . Для прочих значений теплот продуктов сгорания были соответственно найдены точки от  $B_1$  до  $B_7$ . Наиболее высокая температура для  $Q = 600$  была получена равной  $2027^\circ$ . При еще более высоком значении теплот продуктов сгорания температуры заходили бы в область диссоциации и поэтому не могли бы быть точно определены (гл. 61). Принимая во внимание диссоциацию газов, возникает вопрос о целесообразности работы со смесями более богатыми, чем в 600 кал. Нижним пределом, принимая во внимание воспламенение и быстрое сгорание, нужно считать 200 кал.

Приведенным выше значениям теплот продуктов сгорания соответствуют следующие температуры сгорания и отношения температур:

$t_1$	2 027	1 910	1 773	1 663	1 428	1 200	860°
$\frac{T_1}{T_0}$	7,12	6,76	6,34	5,98	5,27	4,56	3,52

<sup>1</sup> При этом была использована диаграмма вдвое больших размеров.



Эти значения отложены на фиг. 219 по оси ординат, а теплоты продуктов сгорания — по оси абсцисс.

Повышение давления при сгорании выражается следующим образом:

$$\frac{p_1}{p_0} = \mu_0 \frac{T_1}{T_0}, \quad (2)$$

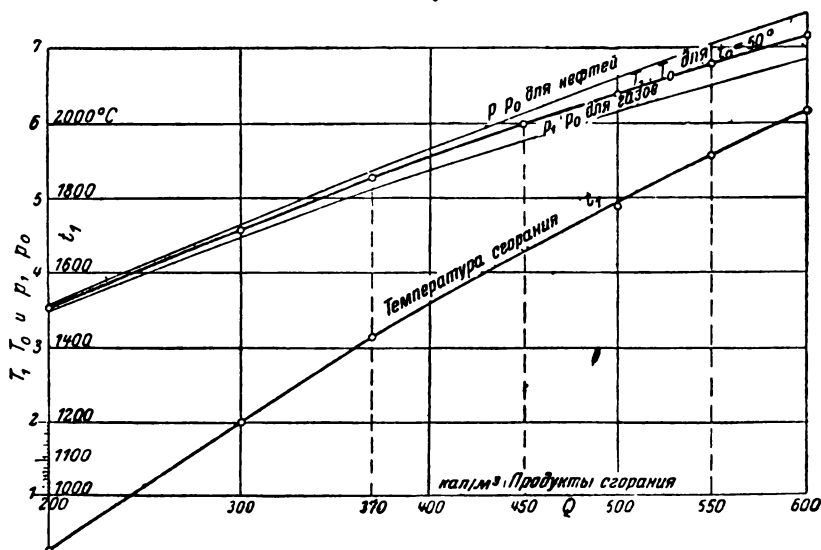
где  $\mu_0$  — отношение объема продуктов сгорания к объему рабочей смеси до сгорания при одинаковом  $pT$  (химический коэффициент молекулярного изменения).

Для газообразного топлива имеем

$$\mu_0 = \frac{V_{z0} + (\alpha - 1)L_0}{1 + \alpha L_0}, \quad (3)$$

для жидкого

$$\mu_0 = \frac{V_{z0} + (\alpha - 1)L_0}{\alpha L_0}. \quad (4)$$



Фиг. 219.

При значении  $V_{z0}$  и  $L_0$  из т. I, гл. 15а получаем, например, для генераторного газа из кокса

$$\mu_0 = \frac{0,83 + \alpha}{1 + \alpha} \leq \frac{1}{0,915}, \quad (5)$$

для газа коксовых печей

$$\mu_0 = \frac{0,69 + 3,69\alpha}{1 + 3,69\alpha} \leq \frac{1}{0,935}, \quad (6)$$

для нефтяного дистиллата

$$\mu_0 = 1 + \frac{0,069}{\alpha} \leq \frac{1,069}{1}. \quad (7)$$

Отношение давлений отличается поэтому в каждом из этих случаев от отношения температур тем меньше, чем больше избыток воздуха.

Для газов  $\frac{p_1}{p_0} < \frac{T_1}{T_0}$ , для нефти  $> \frac{T_1}{T_0}$ . На фиг. 219 по оси ординат отложены средние значения  $\frac{p_1}{p_0}$  для обоих видов горючего.

Максимальное давление  $p_1$  зависит не только от  $\frac{T_1}{T_0}$ , но также и от начального давления  $p_0$ . При изотермическом предварительном сжатии (например, до  $p_0 = 2 \text{ ата}$ ) получается вдвое большее давление сгорания, чем без предварительного сжатия; следовательно, для приводимого выше ряда температур давления от примерно 15 до 7 ата. При адиабатическом предварительном сжатии до того же давления или при повышении температуры смеси каким-либо еще способом сверх принятого начального значения в 50<sup>01</sup> были бы получены более низкие максимальные давления, так как при одинаковом  $t_1 - t_0$  отношение  $\frac{T_1}{T_0}$  будет тогда меньше. Поэтому следует работать при возможно низких начальных температурах.

### Температура в камере и температура истечения

Если пренебречь влиянием стенок камеры на температуру газа, то можно считать, что содержимое камеры во время истечения расширяется адиабатически, причем температура падает согласно отношению

$$\frac{T_i}{T_1} = \left( \frac{p_i}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}. \quad (8)$$

Наиболее низкой температурой обладает содержимое камеры при  $p_i = p_2$ , когда камера опорожняется до атмосферного давления; наоборот,  $p_i = p_0$ , когда после падения давления до давления предварительного сжатия  $p_0$  остаток продуктов сгорания выталкивается поступающей свежей смесью при постоянном давлении. Температура камеры в каждый данный момент отличается от температуры истечения  $t_a$  продуктов сгорания, при которой они выходят из сопла. Если сопло соответствующим образом рассчитано, то каждая частица продуктов сгорания подходит к рабочему колесу турбины при давлении  $p_2$ . Первые вытекающие частицы испытывают, следовательно, адиабатическое расширение с  $p_1$  до  $p_2$ , вытекающие позже — только с  $p_i$  до  $p_2$ . Но так как внутреннее давление  $p_i$  было достигнуто адиабатическим расширением с  $p_1$  до  $p_i$ , то каждая частица в общем испытывает адиабатическое падение давления с  $p_1$  до  $p_2$  и достигает, следовательно, соответствующей этому перепаду неизменной температуры истечения согласно равенству

$$\frac{T_a}{T_1} = \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{k-1}{k}}. \quad (9)$$

<sup>1</sup> Это значение учитывает уже повышение температуры вследствие сжатия или сообщения тепла перед сгоранием.

На фиг. 218 на основании диаграммы определены температуры истечения для семи различных значений теплоты продуктов сгорания. В основу положены отношения давления

$$\frac{p_1}{p_0} = 6,80 \quad 6,48 \quad 6,10 \quad 5,77 \quad 5,10 \quad 4,47 \quad 3,43$$

Без предварительного сжатия ( $p_0 = p_2$ ) степени расширений имеют те же значения. Напротив, при наличии предварительного сжатия с  $p_2$  до  $p_0$  степени расширения будут

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1}{p_0} \cdot \frac{p_0}{p_2}.$$

Для  $Q = 600$  кал, например, без предварительного сжатия адиабатическое расширение изображается вертикалью  $A_1 b_1$ . Положение точки  $b_1$  определяется тем, что горизонтальный отрезок  $b_1 c_1$  до энтропийной кривой постоянного давления, проходящий через  $A$ , соответствует отношению 6,80, взятому по масштабу расширения. Температура истечения равна  $1272^\circ$ . Таким же образом получены отрезки  $A_2 c_1$ ,  $A_3 d_1$  и так далее до  $A_7 h_1$ . Точки  $b_1$ ,  $c_1$ ,  $d_1$  до  $h_1$  лежат на некоторой кривой. Наиболее низкая температура истечения для  $Q = 200$  кал лежит при  $550^\circ$ . Второй ряд точек  $b_{2,5}$ ,  $c_{2,5}$ , ..., до  $h_{2,5}$  был найден для предварительного сжатия до 2,5 ата, третий — для предварительного сжатия в 4 ата и три дальнейших ряда для предварительного сжатия в 6, 8 и 10 ата. В последнем случае температуры истечения лежат между  $625^\circ$  (для 600 кал) и  $170^\circ$  (для 200 кал).

**Скорость истечения продуктов сгорания.** Скорость истечения продуктов сгорания из камеры будет наибольшей в начале процесса истечения.

Для потока без потерь имеем

$$\omega_{\max} = \sqrt{2g \frac{k}{k-1} RT_1 \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]} \quad (10)$$

или, используя уравнение (9),

$$\omega_{\max} = \sqrt{2g \frac{k}{k-1} R(T_1 - T_0)}, \quad (11)$$

откуда, найдя значение  $k$  (т. I, табл. 1), соответствующее данной средней температуре и составу продуктов сгорания, определяются приближенные значения  $\omega_{\max}$ .

Точные значения могут быть получены при помощи диаграммы продуктов сгорания согласно формуле (т. I, гл. 66)

$$\omega_{\max} = 91,53 \sqrt{i_1 - i_2}, \quad (12)$$

где  $i_1$  и  $i_2$  — теплосодержания 1 кг продуктов сгорания до и после адиабатического расширения.



Энтروпийная диаграмма построена для 1 м<sup>3</sup> продуктов сгорания (0° и 760 мм), вес которого составляет  $\frac{\mu}{22,4}$ , где  $\mu$  — молекулярный вес. Поэтому для этого количества разность теплосодержаний будет

$$I_1 - I_2 = \frac{\mu}{22,4} (i_1 - i_2). \quad (13)$$

Благодаря этому из уравнения (12)

$$w_{\max} = 433,2 \sqrt{\frac{I_1 - I_2}{\mu}} \quad (14)$$

или  $\mu = 30$  (среднее значение)

$$w_{\max} = 80 \sqrt{I_1 - I_2}. \quad (15)$$

Для истечения без предварительного сжатия при  $Q = 600$  кал согласно фиг. 218 имеем, например,  $I_1 = 794$ ,  $I_2 = 465$  (абсциссы точки  $B_1$  и  $C_1$ ) и поэтому

$$w = 80 \sqrt{329} = 1451 \text{ м/сек.}$$

При предварительном сжатии до 10 атм  $I_2 = 219$ ,  $w = 1918$  м/сек.

Для  $Q = 450$  без предварительного сжатия  $I_1 - I_2 = 610 - 360 = 250$ ,  $w = 1265$ , при сжатии же в 2,5 раза  $I_2 = 276$ ,  $w = 1482$  м/сек.

Так как значения  $w_{\max}$  согласно уравнению (11) приблизительно пропорциональны корню квадратному из  $T_1 - T_a$ , то из фиг. 218 можно видеть, что при одинаковом предварительном сжатии скорость истечения по мере падения теплоты продуктов сгорания также падает, так как  $T_1 - T_a$  изображается отрезками  $A_1b_2$ ,  $A_2c_1$  и т. д. Теплота продуктов сгорания в 300 кал дает без предварительного сжатия скорость истечения  $w_{\max} = 1030$  м/сек, при предварительном сжатии в 2,5 раза — 1240 м/сек.

При величине применяемого до сего времени в турбине Хольцварта предварительного сжатия в 2,5 раза приходится иметь дело с теоретическими скоростями истечения 1200 — 1500 м/сек. Действительные же скорости истечения лежат в пределах 1050 — 1350 м/сек.

В процессе истечения скорость в соответствии с убывающим отношением давлений  $\frac{p_i}{p_2}$  непрерывно падает. При давлении  $p_i$  имеем

$$w = \sqrt{2g \frac{k}{k-1} p_i v_i \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_i} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]}. \quad (16)$$

При  $v_i = v_1 \left( \frac{p_1}{p_i} \right)^{\frac{1}{k}}$  и  $v_1 = \frac{RT_1}{p_1}$  отсюда имеем

$$w = \sqrt{2g \frac{k}{k-1} RT_1 \left[ \left( \frac{p_1}{p_i} \right)^{\frac{k-1}{k}} - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]}. \quad (17)$$

Отсюда следует, например, что для  $p_1 = 10 p_2$  скорость истечения до давления  $p_i = 0,4 p_1$  падает приблизительно только на  $\frac{3}{4}$  начального значения. Следовательно, скорость истечения падает значительно медленнее, чем давление. Особенно важное значение это явление имеет в отношении влияния струи продуктов сгорания на материал лопаток газовой турбины.

Более точные значения  $w$  могут быть получены из диаграммы продуктов сгорания согласно формуле

$$w = 80 \sqrt{I_1 - I_2}, \quad (18)$$

определяя теплосодержание  $I_1$ , соответствующее адиабатически достигнутому давлению  $p_i$ .

### Располагаемая работа

Развиваемая 1 кг продуктов сгорания энергия истечения при падении давления с  $p_1$  до  $p_2$ , согласно гл. 81, фиг. 216, изображается площадью  $BCE$ , причем предполагается, что давление в камере понижается до противодавления  $p_2$ , как это до сих пор имело место у турбины Хольцварта. Но можно также себе представить, что в момент, когда давление в камере упало до давления сжатия  $p_0$ , впускается продувочный воздух при давлении  $p_0$  и при этом неизменном давлении выталкивает из камеры остаток продуктов сгорания. В этом случае к упомянутой выше рабочей площади присоединяется еще (при некоторых обстоятельствах — значительный) прямоугольник  $p_0 AED$  — работа полного давления продувочного воздуха. Этот процесс обуславливал бы, следовательно, значительно более высокое давление продувочного воздуха, чем до сих пор обычно применявшееся в турбине Хольцварта.

Рабочая площадь  $BCE$  фиг. 216 в тепловых единицах выразится

$$AL_1 = AL_0 - Av_1(p_1 - p_2). \quad (19)$$

Здесь  $AL_0$  представляет собой площадь  $p_1 BCD$ , равную разности теплосодержаний  $i_1 - i_2$  в точках  $B$  и  $C$ . Величина  $v_1(p_1 - p_2)$  есть прямоугольник  $p_1 BED$ . Однако если продувка производится при давлении  $p_0$ , то из  $AL_0$  вычитается только прямоугольник  $p_1 BA p_0$ , площадь которого равна  $v_1(p_1 - p_0)$ .

Таким образом в первом случае имеем

$$(AL_1)_{1\text{кг}} = i_1 - i_2 - Av_1(p_1 - p_2), \quad (20)$$

а во втором

$$(AL_1)_{1\text{кг}} = i_1 - i_2 - Av_1(p_1 - p_0). \quad (21)$$

Для 1 м<sup>3</sup> продуктов сгорания (при 0° и 760 мм) работа будет в  $\frac{\mu}{22,4}$  раза больше; следовательно, принимая во внимание уравнение (13), имеем

$$AL_1 = I_1 - I_2 - \frac{A\mu v_1}{22,4}(p_1 - p_2). \quad (22)$$

При  $p_1 v_1 = RT_1$  и  $R = \frac{848}{\mu}$  это уравнение преобразуется в

$$AL_1 = I_1 - I_2 - 0,08864 T_1 \left( 1 - \frac{p_2}{p_1} \right), \quad (23)$$

а уравнение (21) в

$$AL_1 = I_1 - I_2 - 0,08864 T_1 \left( 1 - \frac{p_0}{p_1} \right). \quad (24)$$

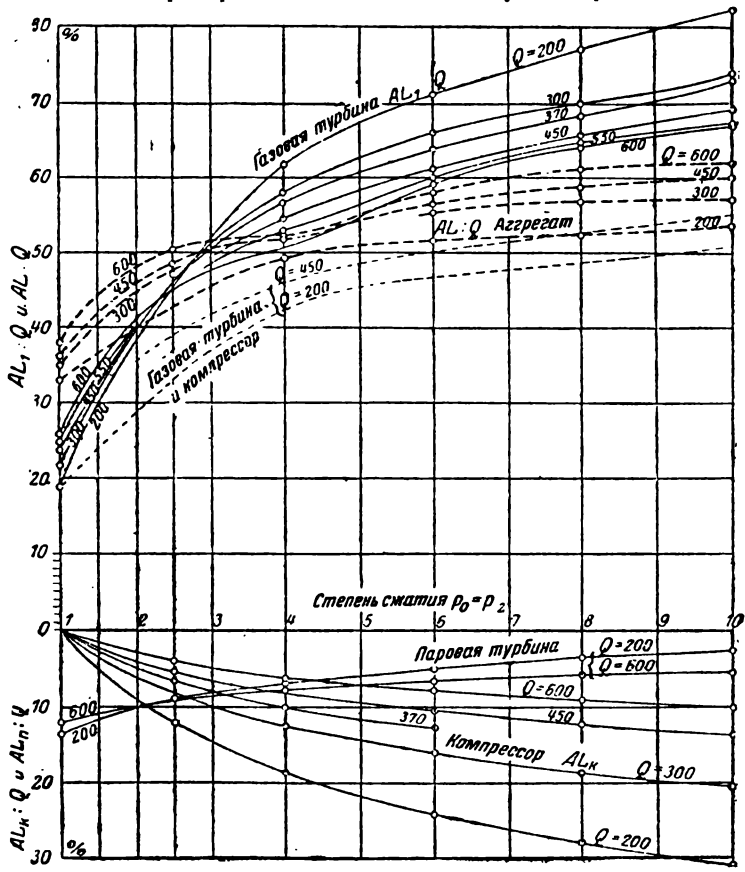
$AL_1$  согласно уравнению (23) или (24) изображает энергию потока, которая может быть получена от 1 м<sup>3</sup> продуктов сгорания при теплоте сгорания топлива  $Q$ ; отношение  $\frac{AL_1}{Q}$  есть значение этой энергии потока, выраженное в долях теплоты продуктов сгорания, или другими словами, это есть коэффициент использования газовой турбиной располагаемой теплоты без учета расхода на сжатие и выигрыша от отходящего тепла. Так как первое обстоятельство может быть компенсировано последним и если пренебречь возможным избытком работы отходящего тепла, то отношение  $\frac{AL_1}{Q}$  будет изображать теоретический термический к. п. д.

Значения  $I_1, I_2, T_1, \frac{p_2}{p_1}$  и  $\frac{p_0}{p_1}$ , необходимые для определения  $\frac{AL_1}{Q}$ , были выше найдены для ряда величин теплот продуктов сгорания  $Q$  и давлений сжатия  $p_0$  (фиг. 218). Полученные значения собраны в приводимой таблице.

$Q = 600$	550	500	450	370	300	200	<i>кал/м<sup>3</sup></i>
$I_1 = 749$	734	669	610	511	420	290	
$I_2 = 465$	433	399	360	304	254	181	для $\frac{p_0}{p_2} = 1$
350	324	294	267	220	180	118	2,5
302	279	245	221	182	145	95	4
261	239	212	190	153	121	76	6
235	215	195	172	137	109	64	8
219	202	179	157	121	97	54	10
$AL_1 = 155$	137	119	108	86	65	37,6	для $\frac{p_0}{p_2} = 1$
270	246	224	201	170	139	90,6	2,5
318	291	273	247	208	174	123,6	4
359	331	306	278	237	198	142,6	6
385	355	323	296	253	210	154,6	8
401	368	339	311	269	222	164,6	10

Коэффициенты полезного действия газовой турбины  $\frac{AL_1}{Q}$ , полученные из этих значений  $AL_1$  при делении их на соответствующие значения  $Q$ , отложены на фиг. 220 по оси ординат, а степени сжатия — по оси абсцисс. Точки для одинаковых значений  $Q$  и, следовательно, для одинаковых температур сгорания соединены между собой. Для всех смесей по мере возрастания степени сжатия возрастает и к. п. д.

При сжатии в 2,5 раза он возрастает приблизительно до 45%. С этого момента значения для бедных смесей становятся значительно выше, чем для богатых. При пятикратном сжатии от смеси с 300 кал получают приблизительно 63%, от смеси с 600 кал—54%. При десятикратном сжатии наиболее бедные смеси дают 73—80%, что в значительной степени должно быть отнесено за счет предварительного сжатия. Таким образом относительно большая доля развиваемой теплоты сгорания может быть преобразована в кинетическую энергию истечения.



Фиг. 220.

Приведенные выше значения  $AL_1$  подсчитаны по уравнению (24) для продувки и зарядки при полном давлении сжатия. Значения, полученные по уравнению (23), с возрастанием степени сжатия становятся меньше — при шестикратном сжатии на 25 кал, следовательно,  $\frac{AL_1}{Q}$  меньше на  $\frac{25}{600} = 0,04$  при 600 кал, на  $\frac{25}{300} = 0,08$  при 300 кал.

**Работа сжатия.** Работа, затрачиваемая на сжатие 1 кг рабочей смеси с внешним давлением  $p_2 - p_0$  при постоянной температуре  $t_0$ ,

выражается

$$AR_2 T'_0 \ln \left( \frac{p_0}{p_2} \right) \text{ кал.}$$

Вес 1 м<sup>3</sup> продуктов сгорания (0° и 760 мм) равен  $\frac{\mu}{22,4}$  кг и также выражается вес соответствующей смеси горючего с воздухом. Работа для сжатия последней будет, следовательно,

$$AL_c = \mu AR_2 T'_0 \ln \frac{p_0}{22,4}.$$

Газовая постоянная продуктов сгорания

$$R = \frac{848}{\mu},$$

и, далее, имеем  $\frac{R}{R_2} = \mu_0$ , следовательно  $\mu R_2 = \frac{848}{\mu_0}$ , поэтому при  $A = \frac{1}{427}$  получаем

$$AL_c = \frac{1,985}{22,4\mu_0} T'_0 \ln \frac{p_0}{p_2} = \frac{0,204}{\mu_0} T'_0 \lg \frac{p_0}{p_2}. \quad (25)$$

Так как 1 м<sup>3</sup> продуктов сгорания, а следовательно, и то же количество смеси горючего и воздуха, заключает в себе теплоту сгорания  $Q$ , то работа, затраченная на сжатие, в долях  $Q$  равна  $\frac{AL_c}{Q}$ . При  $\mu_0 = 0,95$  получаем в качестве среднего значения при  $t'_0 = 15^0$  (внешняя температура)

$$AL_c = 62 \lg \frac{p_0}{p_2}$$

и отсюда для

$\frac{p_0}{p_2}$	1,5	2	2,5	3	4	6	8	10
$AL_c$	11	18,7	24,7	29,6	37,5	48,3	56	62 кал.

Полученные для различных значений  $Q$  значения  $\frac{AL_c}{Q}$  на фиг. 220 также отложены по оси ординат, а степени сжатия—по оси абсцисс. Согласно этому для сжатия нужно затратить тем большую часть теплоты сгорания, чем выше сжатие и чем беднее смесь. Разность ординат кривых  $\frac{AL_1}{Q}$  и  $\frac{AL_c}{Q}$  дает теоретический к. п. д без учета использования отходящего тепла.

Для  $Q = 600, 450$  и  $200$  эти значения также нанесены. При предварительном сжатии в 2,5 раза продуктов сгорания с 400—600 кал достигается теоретический термический к. п. д. 40<sup>0</sup>%, при сжатии в 6 раз — 50<sup>0</sup>%.

**Работоспособность отходящего тепла.** Уходящие из турбины продукты сгорания используются для получения пара в котле. Полученный таким образом пар работает в паровой турбине, дающей на 1 м<sup>3</sup> продуктов сгорания (при 0 и 760 мм) работу  $AL_a$ , которую и необходимо определить.

Температура  $t_d$  выходящих из газовой турбины продуктов сгорания в случае богатой смеси и предварительного сжатия в 2,5 раза выражается цифрой  $1000^\circ \text{C}$  и даже при бедных смесях в  $300 \text{ кал} - 550^\circ \text{C}$ . Возможность и надежность работы турбины требуют понижения этой температуры до  $450^\circ \text{C}$  путем смешения продуктов сгорания с холодным продувочным воздухом. Таким образом для использования в котле отходящего тепла в распоряжении имеются отходящие газы с температурой  $450^\circ$ . Эти нагревающие газы вследствие наличия в них пара не должны на поверхностях нагрева охлаждаться ниже  $80^\circ \text{C}$ , так что из содержащегося в них тепла не может быть использовано больше  $\frac{(450 - 80)}{450} = 0,82$ . Отходящее тепло, заключенное в  $1 \text{ м}^3$  продуктов сгорания, составляет  $I_2 \text{ кал}$  сверх  $0^\circ$  и приблизительно  $I_2 - 7 \text{ кал}$  сверх начальной температуры, так что пару, получаемому в котле, отдается  $0,8 (I_2 - 7) \text{ кал}$ .

В паровой турбине с конденсацией в лучшем случае 20% этого количества превращаются в работу. Имеем, следовательно,

$$AL_d = 0,8 \cdot 0,2 (I_1 - 7) = 0,16 (I_2 - 7). \quad (26)$$

Из теплоты продуктов сгорания  $Q$  в работу турбины, использующей отходящее тепло, следовательно, превращается  $\frac{AL_d}{Q}$  частей.

Имеем для

$Q = 600$	550	500	450	370	300	200	$\text{кал/м}^3$
$AL_d = 73,2$	68	62,7	56,5	47,5	39,6	27,8	для $\frac{P_0}{P_2} = 1$
	55,6	50,8	46,0	41,6	34,0	27,5	2,5
	47,0	43,5	38,1	34,2	28,0	22,0	4

Соответствующие значения  $\frac{AL_d}{Q}$ , которые для смесей различной крепости при одинаковой степени сжатия мало отличаются друг от друга, отложены по оси ординат на фиг. 220 для  $Q = 600$  и  $200 \text{ кал}$ .

Без предварительного сжатия эти значения составляют  $12 - 14\%$ , при сжатии в 2,5 раза —  $9\%$ , при шестикратном сжатии —  $5,5 - 7\%$ . Точка пересечения кривой работы сжатия с кривой работы паровой турбины при одинаковом  $Q$  дает возможность видеть, до какой степени сжатия мощность компрессора покрывается используемым отходящим теплом. Для  $Q = 600$  этот предел лежит при сжатии в 5 раз, для  $Q = 300$  — при сжатии 2,7 раза.

**Общее количество получаемой работы и термический к. п. д. агрегата.** Общее количество работы, полученное от  $1 \text{ м}^3$  продуктов сгорания при теплоте сгорания  $Q$ , выражается

$$AL = AL_1 - AL_c + AL_d \quad (27)$$

как сумма работ газовой турбины, компрессора и паровой турбины. В долях теплоты сгорания это будет

$$\eta_t = \frac{AL_1}{Q} - \frac{AL_c}{Q} + \frac{AL_d}{Q}, \quad (28)$$

г. е. теоретический термический к. п. д. агрегата. На фиг. 220 эти значения также отложены по оси ординат. Без предварительного сжатия достигаются значения в 33—38%, при сжатии в три раза — около 50% и при сжатии в семь раз — до 60%.

### Работа и к. п. д. с учетом потерь

В газовой турбине и в компрессорах имеют место потери, вследствие чего мощность газовой турбины падает, а потребная мощность компрессора возрастает. С другой стороны, количество отходящего тепла, следовательно, и мощность турбины отходящего тепла увеличиваются.

**Газовая турбина.** Действительное давление сгорания меньше теоретической величины этого давления, так как в процессе сгорания часть теплоты сгорания переходит к стенкам камеры. Часть этой теплоты во время наступающего тотчас после сгорания расширения возвращается обратно продуктам сгорания, и кривая процесса расширения вследствие этого располагается выше адиабаты. Температура истечения также растет от начала до конца истечения. Энергия истечения будет меньше подсчитанного выше значения без потерь  $AL_1$ . Оценив потерю приблизительно в 10%, получим действительную могущую быть полученной энергию истечения:

$$\eta_D AL_1 = 0,9 AL_1.$$

Однако вследствие трения в сопле, и в особенности на лопатках колеса, часть этой энергии превращается обратно в тепло, так же как и большая часть остатка кинетической энергии при выходе с лопаток, так что только часть всей энергии истечения превращается в полезную работу на окружности колеса.

Работа давления струи, совершенная на окружности колеса, вследствие трения и вентиляции рабочего диска частично также превращается в тепло, так что в качестве полезной работы вала  $AL_1'$  получим лишь часть  $\eta_M$ <sup>1</sup>. При  $\eta_{оа}$ , обозначающем к. п. д. венца рабочего колеса, поэтому имеем

$$AL_1' = \eta_D \eta_{оа} \eta_M \cdot AL_1 = \eta_{оэ} \cdot AL_1. \quad (29)$$

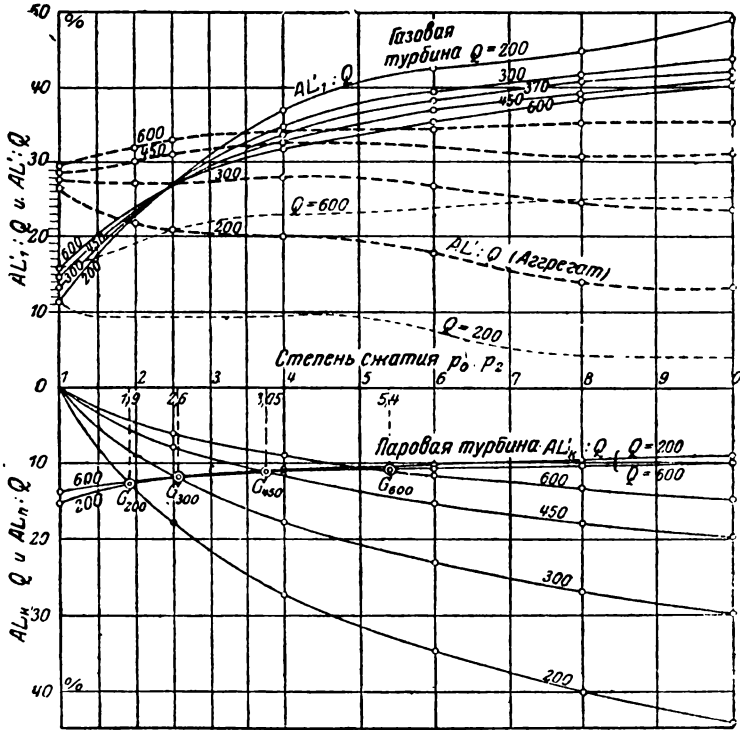
$\eta_{оа}$  в высокой степени зависит от конструкции и выполнения лопаток, а также от переменной скорости струи газа, и поэтому наиболее важной и трудной конструктивной задачей является доведение этой величины до значения, которое необходимо для экономичной работы турбины. Подобные же соображения относятся и к величине  $\eta_M$  (механического к. п. д.), в особенности в отношении вентиляционных потерь. В самом лучшем случае не может быть достигнуто значение

<sup>1</sup> В курсах паровых турбин потери на трение и вентиляцию рабочего диска обычно учитываются внутренним (термодинамическим) к. п. д., а в механический к. п. д. входят потери на трение в подшипниках, привод масляного насоса и т. д. *Прим. ред.*

$\eta_{ос}$  выше 0,6, так что в качестве полезной работы рабочего колеса от теплоты продуктов сгорания  $Q$  остается лишь часть

$$\frac{AL'_1}{Q} = \eta_{ос} \frac{AL_1}{Q} = 0,6 \frac{AL_1}{Q}. \quad (30)$$

На фиг. 221 эти значения отложены по оси ординат, а степени сжатия — по оси абсцисс (сплошные кривые) так, как на фиг. 220, для различных значений  $Q$ . При сжатии в 2,5 раза при богатых и бед-



Фиг. 221.

ных смесях достигается значение к. п. д. около  $27\%$ . При сжатии в шесть раз продуктов сгорания в  $600 \text{ ккал}$  получаем  $35\%$ , в  $300 \text{ ккал}$  — почти  $40\%$ . С возрастанием степени сжатия эти значения продолжают расти.

Далее, действительная работа сжатия в отношении  $\frac{1}{\eta_k}$  больше термического значения  $AL_c$  согласно уравнению (25). В лучшем случае можно полагать  $\eta_k = 0,70$ , так что получаем

$$AL'_c = \frac{1}{0,7} AL_c = \frac{1}{\eta_k} \frac{0,204}{\mu_0} T_0 \lg \frac{p_0}{p_2}. \quad (31)$$



В долях теплоты сгорания это составит  $\frac{AL'_c}{Q}$ . Эти значения также нанесены на фиг. 221 (внизу) по ординатам.

Если эти ординаты вычесть из ординат кривых  $\frac{AL'_1}{Q}$ , то получим термический к. п. д. газовой турбины с учетом затраты мощности на компрессор, но без учета использования отходящего тепла (тонкие пунктирные кривые).

**Паровая турбина, использующая отходящее тепло.** Отходящее тепло, составляющее  $I'_2$ , на величину  $AL_1 - 0,6AL_1 = 0,4AL_1$  больше, чем в теоретическом случае для турбины, работающей без потерь; при этом принято во внимание также тепло, поглощенное охлаждающей водой. Следовательно, имеем

$$I'_2 = I_2 - 7 + 0,4AL_1. \quad (32)$$

Если 80% этого количества переходит в пар и паровая турбина превращает 20% теплосодержания в полезную работу, то последняя будет

$$AL'_d = 0,16 (I_2 - 7 + 0,4AL_1). \quad (33)$$

В долях теплоты продуктов сгорания это будет  $\frac{AL'_d}{Q}$ . Эти значения также отложены на фиг. 221 (внизу) по ординатам. Без сжатия эта полезная работа составляет 15%, со сжатием в 2,5 раза — 12%, со сжатием в 6 раз — 10% теплоты сгорания. Точки пересечения кривых работы компрессора с кривыми работы паровой турбины дают возможность видеть, до какой степени сжатия работа сжатия может покрываться работой паровой турбины.

Общая полезная работа агрегата выразится

$$AL' = AL'_1 - AL'_c + AL'_d, \quad (34)$$

и общий действительный термический к. п. д.

$$\eta'_r = \frac{AL'_1}{Q} - \frac{AL'_c}{Q} + \frac{AL'_d}{Q}. \quad (35)$$

Эти значения также отложены на фиг. 221 по оси ординат.

Меньше всего зависят от состава смеси значения  $\eta'_r$  при работе без сжатия, причем они лежат между 26,5 и 29,5%. С возрастанием сжатия при богатых смесях ( $Q=600$ ) термический к. п. д. сперва возрастает, достигая 34% при степени сжатия приблизительно 3,5 и затем остается неизменным на этой высоте до степени сжатия 6, начиная откуда, оно продолжает медленно возрастать. При  $Q=450$  эти значения до сжатия в 5 раз на 2% меньше предыдущих значений и затем до степени сжатия 8 они падают.

При  $Q=300$  кал к. п. д. остается неизменным до степени сжатия 3 (около 27—28%), до сжатия в 4,5 раза возрастает лишь незначительно и, начиная отсюда, убывает. Совсем бедные смеси ( $Q=200$ ) обнаруживают с самого начала значительное падение.

**Необходимые количества продувочного воздуха.** Как видно из фиг. 218, теоретическая температура выходящих газов для теплоты продуктов сгорания  $Q \geq 400$  кал при всех давлениях сжатия до 10 атм выше  $450^\circ$ ; действительная температура выхода из колеса турбины вследствие сопротивления потоку выше, чем теоретическая. Поэтому Хольцварт после окончания истечения пропускал через камеру и венец колеса турбины струю холодного продувочного воздуха. Количество этого воздуха должно быть таковым, чтобы при смешении с выходящими продуктами сгорания создавалась температура не выше  $450^\circ$ . Необходимо определить, какое количество воздуха  $x$  внешней температуры требуется для этой цели на  $1 \text{ м}^3$  продуктов сгорания.  $x$  будет различным в зависимости от теплоты продуктов сгорания  $Q$ , отношения давлений  $\frac{p_0}{p_2}$  и соответствующей температуры выхода  $T_2$ ; значение его в значительной степени определяется теплосодержанием  $I_2''$  отходящих продуктов сгорания. Из приведенного выше выражения для  $I_2''$ , которое на теплоту охлаждающей воды — следовательно, минимум на  $0,1 I_1$  — больше  $I_2''$ , следует

$$I_2'' = I_2' - 0,1 I_1 = I_2 + 0,4 AL_1 - 0,1 I_1. \quad (36)$$

Согласно этому значению  $I_2''$  могут быть получены для различных значений  $Q$  и  $\frac{p_0}{p_2}$ .

Таким образом количество продувочного воздуха  $x$  определяется из условия, что сумма теплосодержаний  $1 \text{ м}^3$  отходящих продуктов сгорания ( $I_2''$ ) и  $x \text{ м}^3$  ( $0^\circ$  и  $760 \text{ мм}$ ) продувочного воздуха при  $t_0$  равняется теплосодержанию  $1 + x \text{ м}^3$  смеси продувочного воздуха и продуктов сгорания при  $450^\circ$ . Поэтому будем иметь

$$I_2'' + x I_{s, 450} = (1 + x) I_{1+x, 450}$$

и отсюда получим

$$x = \frac{I_2'' - I_{1+x, 450}}{I_{1+x, 450} - I_{s, 450}}. \quad (37)$$

Теплосодержание  $1 \text{ м}^3$  ( $0^\circ$  и  $760 \text{ мм}$ ) воздуха при  $t_0 = 10^\circ$  равно приблизительно  $3 \text{ кал}$ ; теплосодержание  $1 \text{ м}^3$  смеси продувочного воздуха и продуктов сгорания при  $450^\circ$  — около  $145 \text{ кал}$  (диаграмма IV). Поэтому уравнение (37) преобразуется

$$x = \frac{I_2'' - 145}{142} \approx \frac{I_2''}{142} - 1. \quad (38)$$

Отсюда находим помещенные в следующую таблицу значения  $x$ .

При применявшемся до последнего времени сжатии в 2,5 ра а даже для продуктов сгорания в  $600 \text{ кал}$  требуется не больше  $1,6 \text{ м}^3$  продувочного воздуха на  $1 \text{ м}^3$  продуктов сгорания; для средних продуктов сгорания в  $450 \text{ кал}$  — не более  $1 \text{ м}^3$ . Отнесенные к  $1 \text{ м}^3$  рабочей смеси эти количества в  $\mu_0$  раз больше [уравнения (5), (7)].

$Q$	600	550	500	450	370	300	200
$\frac{P_0}{P_2} = 1$	2,1	1,87	1,62	1,42	0,97	0,62	0,12
$\frac{P_0}{P_2} = 2,5$	1,61	1,40	1,18	0,96	0,62	0,31	< 0
$\frac{P_0}{P_2} = 4$	1,40	1,22	0,97	0,76	0,45	0,17	
$\frac{P_0}{P_2} = 6$	1,22	1,04	0,83	0,64	0,33	0,06	
$\frac{P_0}{P_2} = 8$	1,13	0,94	0,76	0,56	0,27	0,01	
$\frac{P_0}{P_2} = 10$	1,06	0,89	0,68	0,50	0,20	< 0	

Для определения обусловливаемых продувочным воздухом добавочных вентиляционных потерь Хольцварт произвел опыты с двумя приводимыми от электромоторов двухвенечными газовыми турбинами с дисками диаметром 1 м и длиной лопаток 55 и 79 мм. Для вращения дисков при работе без продувочного воздуха потребовалась затрата мощности соответственно 49,5 или 32,3 квт при 3000 об/мин, при работе с продувочным воздухом 54 и 40,3 квт (температура в корпусе 87 и 73° и 55 и 56°, давление 754 мм рт. ст. или 0,25 м вод. ст. избыточного давления). Продувочный воздух поступал к рабочему колесу через рабочие сопла; полости по обеим сторонам диска были соединены отверстиями в диске. Результаты опытов, произведенных при числе оборотов 2600—3200, могут быть представлены известной формулой AEG для паровых турбин при  $\beta = 2,65$  и 2,0 без продувочного воздуха и  $\beta = 2,8$  с продувочным воздухом (для паровых турбин  $\beta = 2,06$ ).

Влияние начальной температуры  $t_0$  рабочей смеси. При наполнении камер рабочая смесь нагревается о ее горячие стенки. Чем выше  $t_0$ , тем меньше при одинаковом давлении наполнения  $P_0$  вес рабочей смеси и соответственно мощность отдельных камер. Теоретический к. п. д. процесса также падает с возрастанием температуры  $t_0$ ;  $\eta_t$  убывает на каждые 100° повышения температуры приблизительно на 0,01, что также обуславливает понижение мощности камер. Далее, с возрастающим  $t_0$  растет температура сгорания  $t_1$  и, следовательно, максимальная скорость истечения продуктов сгорания  $c_{1max}$ . Так как при данной окружной скорости  $u$  отношение  $\frac{c_{1max}}{u}$  становится больше, то к. п. д. на ободе турбины падает. Это служит уже третьей причиной снижения мощности и к. п. д. турбины. Наконец, более высокая температура сгорания влечет за собой увеличенные тепловые потери вследствие большой теплоотдачи охлаждающей воде. Поэтому весьма важно поддерживать  $t_0$  на возможно низком уровне, что также подтверждается опытами.

Коэффициенты отдачи на ободе одно- и двухвенечных колес газовой турбины. Для каждого типа турбинных лопаток существует определенное предельное значение коэффициента отдачи на ободе, определяемое углом  $\alpha_0$  направляющих каналов или сопел, выходным

углом лопатки  $\beta_2$  и отношением  $\frac{c_1}{u}$ . Коэффициент отдачи на ободке в случае простых лопаток растет с возрастанием  $\frac{c_1}{u}$  до значения  $\frac{c_1}{u} = 2$  и затем падает. Для  $\alpha = 17^\circ$ ,  $\beta_2 = 21^\circ 30'$  будем, например, иметь при

$$\begin{array}{cccccccc} \frac{c_1}{u} = & 1 & 1,5 & 2 & 3 & 4 & 6 & 8, \\ \eta_{oa} = & 0,47 & 0,80 & 0,97 & 0,84 & 0,70 & 0,52 & 0,41. \end{array}$$

Вследствие потерь в направляющих каналах и на рабочих лопатках эти значения снижаются еще на 15%. Но в газовой турбине абсолютная скорость истечения продуктов сгорания постепенно падает с значения  $c_{1\max}$  в первый момент истечения до нуля или некоторого значения  $c_{1\min}$  в несколько сот м/сек в конце выпуска в зависимости от того, происходит ли опораживание до внешнего давления или до давления продувочного воздуха. Как показывает исследование,  $\eta_{oa}$  вследствие этого значительно превышает то значение, которое оно имеет при  $\frac{c_{1\max}}{u}$ , так как большая часть располагаемой кинетической энергии и потока превращается в полезную работу при меньших, следовательно, более выгодных, значениях  $\frac{c_1}{u}$ ; значения же  $\frac{c_1}{u}$  вблизи нуля влияния не оказывают вследствие незначительного количества кинетической энергии, оставшейся к этому моменту. Для одновенечного колеса имеем следующие средние значения коэффициента отдачи:

$$\begin{array}{cccc} \frac{c_{1\max}}{u} = & 4 & 6 & 8 & 10 \\ (\eta_{oa})_{cp} = & 0,81 & 0,61 & 0,50 & 0,425, \end{array}$$

а для двухвенечного колеса

$$(\eta_{oa})_{cp} = 0,94 \quad 0,87 \quad 0,75 \quad 0,66.$$

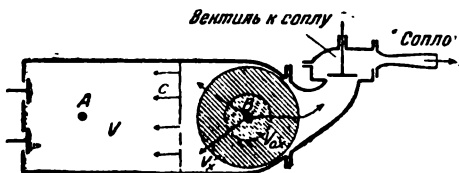
Значения  $c_{1\max}$  лежат между 1 100 и приблизительно 1 550 м/сек; значения  $\frac{c_{1\max}}{u}$  для  $u = 200$  м/сек — между 5,5 и 7,75. Согласно этому наибольшее значение  $(\eta_{oa})_{cp}$  для одновенечного колеса газовой турбины составляет приблизительно 0,61, для двухвенечного 0,87. Следовательно, при термическом к. п. д.  $\eta_t = 0,45$  наибольшее (но вследствие тепловых потерь и потерь потока на трение почти недостижимое) значение „эффективного к. п. д. на венце турбины“ (без расхода на сжатие и выигрыша от отходящего тепла) будет при одновенечном колесе  $\eta'_e = 0,61 \cdot 0,45 = 0,27$ , при двухвенечном  $0,87 \cdot 0,45 = 0,39$ <sup>1</sup>. Если

<sup>1</sup> В номенклатуре к. п. д., принятой комиссией по унификации обозначений, и вообще в курсах паровых турбин употребляемый автором к. п. д.  $\eta'_e = \eta_{oa} \cdot \eta_t$  не встречается, и поэтому называем его „эффективный к. п. д. на венце турбины“. Прим. ред.

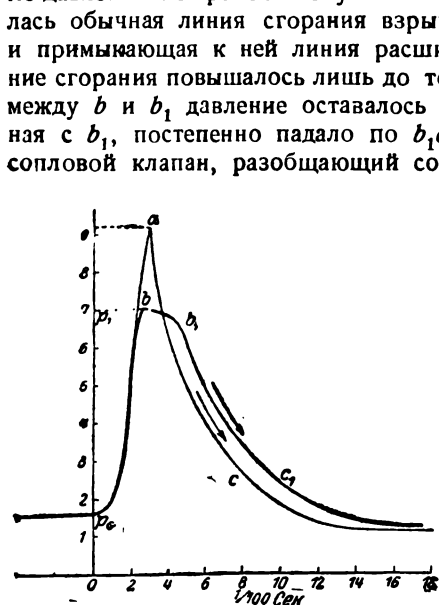
оценить общие тепловые потери и потери потока равными 30%, то для обыкновенного колеса будем иметь эффективный к. п. д. турбины  $\eta_e = 0,274 \cdot 0,7 = 0,20$  и при двухвенечном  $0,39 \cdot 0,7 = 0,273$ . Отсюда следует еще вычесть потери на трение и вентиляцию рабочего колеса.

### 83. Смешанный цикл Хольцварта со взрывом и процессом $p = \text{const}$ для газовых и нефтяных турбин

При опытах с нефтяными турбинами системы Хольцварта, построенными машиностроительным заводом Thyssen, с продольной камерой сгорания и с двумя местами запала смеси *A* и *B* (фиг. 222) Хольцварт обнаружил, что сгорание и истечение происходили весьма различно в зависимости от того, производился ли запал только в *A* или только в *B*. При запале в точке *A* на диаграмме давления по времени получа-



Фиг. 222.



Фиг. 223.

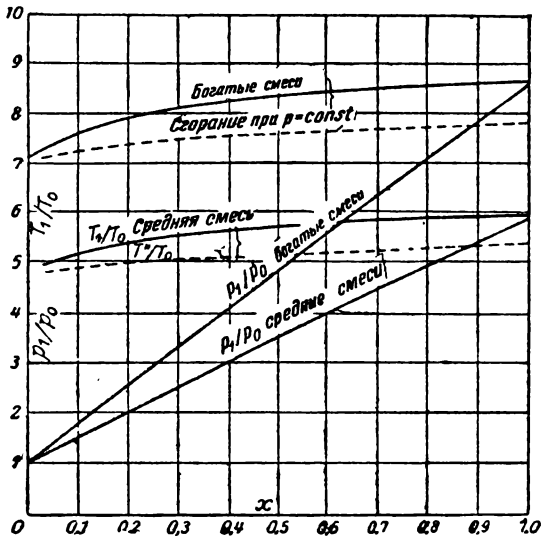
лась обычная линия сгорания взрывом с острым пиком в *a* (фиг. 223) и примыкающая к ней линия расширения *ac*. При запале в *B* давление сгорания повышалось лишь до точки *b*; в течение отрезка времени между *b* и *b*<sub>1</sub> давление оставалось почти неизменным и лишь, начиная с *b*<sub>1</sub>, постепенно падало по *b*<sub>1</sub>*c*<sub>1</sub>. Как при запале в *A*, так и в *B* сопловой клапан, разобщающий сопло от камеры сгорания, открывался в начале сгорания, при запале в *B*, однако, значительно быстрее, чем при запале в *A*. В первом случае проходное сечение соплового клапана в начале процесса постоянного давления было приблизительно вдвое большим, чем самое узкое сечение сопла, так что камера и сопло были свободно сообщены друг с другом.

Наблюдаемое при запале в *B* протекание кривой объясняется следующим: вследствие близости места запала к сопловому клапану постепенно растущее давление сгорания быстрее и с большим значением действует на клапан, чем при запале в более отдаленном месте

*A*, и следовательно, открывает клапан раньше, чем горение распространяется по всему содержимому камеры. Начиная с точки *b*, давление сгорания дальше не повышается, так как продукты сгорания через открытый клапан беспрепятственно вытекают через сопло. То, что давление между *b* и *b*<sub>1</sub>, несмотря на это, не падает, а остается неизменным, объясняется тем, что вследствие продолжающегося горения

в камере образуется столько же продуктов сгорания, сколько их в то же время вытечет.

Протекание процесса сгорания можно представить следующим образом: вокруг точки  $B$  образуется постепенно увеличивающийся в диаметре огненный шар, причем давление в камере постепенно растет. Повышение давления обуславливается тем, что благодаря нагреванию при сгорании данный объем огненного шара ( $V_x$ ) будет больше, чем объем ( $V_{0,x}$ ) рабочей смеси веса  $xG_0$ , из которого он возник, и поэтому пока еще не сгоревшее количество смеси  $(1-x)G_0$  адиабатически сжимается с объема  $V-V_{0,x}$  до  $V-V_x$ . Из равенства давлений в огненном шаре и в еще не сгоревшей смеси находится то



Фиг. 224.

давление, которое относится к сгоревшей части  $xG_0$  всего содержимого камеры  $G_0$ . Когда сгорание закончено ( $x=1$ ), причем истечения значительных количеств смеси не произошло, давление сгорания достигает своего максимального значения, так же как при сгорании при постоянном объеме.

Результаты этих подсчетов<sup>1</sup> сведены на фиг. 224, где сгоревшие в каждый данный момент части  $x$  рабочей смеси отложены по оси абсцисс, а соответствующие давления сгорания

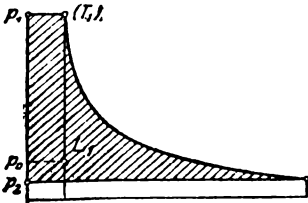
и температуры сгорания — по оси ординат, а именно: для богатых смесей с повышением давления в 8,7 раза, а для бедных в 6 раз. Если, например, сгорела половина содержимого камеры ( $x=0,5$ ), то давление сгорания для богатых смесей достигает величины в 4,9<sub>9</sub> раза большей начального давления, при средних смесях — в 3,5 раза.

По достигнутому давлению в начале сгорания при постоянном давлении, точка  $b$ , согласно фиг. 224 можно определить часть рабочей смеси  $x$ , сгоревшей до этого момента. Остаток  $1-x$  сгорает при постоянном давлении, в то время как зона сгорания, сохраняя свою форму, движется в обратную сторону, а образовавшиеся ранее продукты сгорания вытекают через сопло. Скорость движения зоны сгорания была определена равной около 20 м/сек.

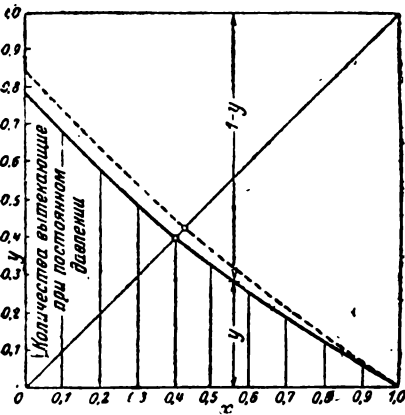
После того как зона сгорания достигает задней стенки камеры, дальнейшее опоражнивание камеры происходит при падении давления

<sup>1</sup> Подсчеты в этой главе не приведены ввиду их значительного объема.

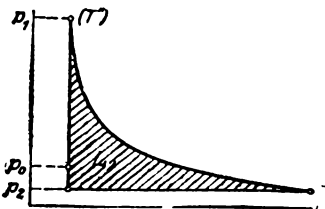
по  $b_1c_1$ . Таким образом к колесу турбины в первый момент истечения — период постоянного давления — продукты сгорания подходят с постоянной скоростью  $c_1$ , соответственно постоянному давлению  $p_1$  и температуре сгоревшей массы  $T_1$  (которая определяется тем же способом, как и  $p_1$ , и оказывается меньшей, чем температура сгорания при постоянном объеме). Энергия потока за этот период  $AL_1$



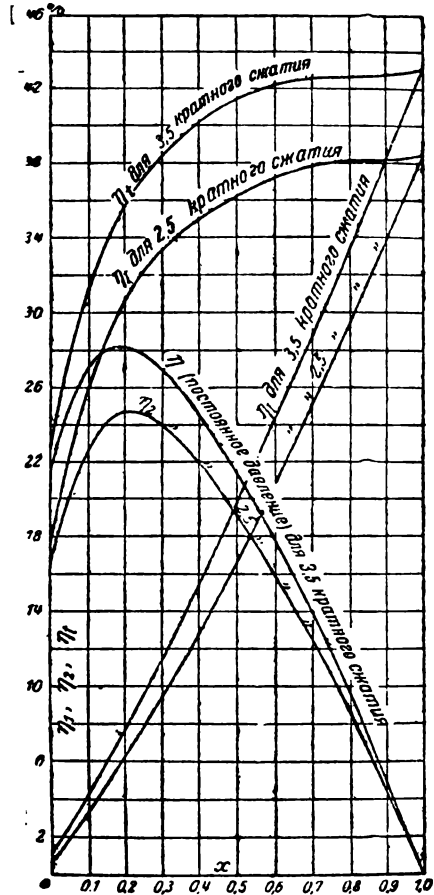
Фиг. 225.



Фиг. 226.



Фиг. 227.



Фиг. 228.

изображается на фиг. 225, как и для паровых турбин. Чтобы определить ее значение, кроме величин  $p_1$  и  $T_1$  должна быть еще определена часть  $uD$  содержимого камеры, вытекающего при постоянном давлении, которая не равна количеству рабочей смеси, сгоревшему при постоянном давлении. На фиг. 226 по оси ординат отложены значения  $y$ , а по оси абсцисс значения  $x$ .

Остаток  $(1 - y) G_0$  поступает к колесу с убывающей скоростью (период разгрузки). Развиваемая при этом энергия потока  $AL_2$  изобра-

жается на фиг. 227 и может быть определена, как только будут известны  $p_1$ ,  $1-u$  и неравная  $T_1$  температура  $T''$  массы  $(1-x)$ , сгоревшей при постоянном давлении.

Энергия потока, развиваемая в течение обоих периодов, выражается

$$AL = AL_1 + AL_2,$$

а в долях теплоты продуктов сгорания

$$\eta_t = \frac{AL}{Q} = \frac{AL_1}{Q} + \frac{AL_2}{Q} = \eta_{t1} + \eta_{t2}.$$

В зависимости от количества рабочей смеси  $x$ , сгорающего при повышении давления, теоретический термический к. п. д. этого цикла  $\eta_t$  будет иметь различные значения. При  $x=1$  он должен достигнуть известного значения для цикла с сгоранием со взрывом (гл. 82).

На фиг. 228 по ординатам отложены значения  $\eta_{t1}$ ,  $\eta_{t2}$  и  $\eta_t$ , а по абсциссам значения  $x^1$ . Видно, что термический к. п. д. смешанного цикла падает ниже к. п. д. цикла со взрывом лишь приблизительно с  $x=0,6$  до  $0,5$ . При сжатии в 2,5 раза  $\eta_t$  падает с  $38\%$  при  $x=1$  только до  $37\%$  при  $x=0,6$ ; при сжатии в 3,5 раза с  $43$  до  $42\%$ . Таким образом с точки зрения термодинамики смешанный способ в пределах его применения не хуже цикла со взрывом. Практически же этот цикл имеет значительные преимущества. Максимальное давление в камере меньше, как это видно из фиг. 223, и вместе с тем меньше влияние первого удара струи продуктов сгорания на лопатки турбины. Ход турбины ровнее, так как каждая камера значительную часть своей работы производит при постоянном давлении, как показывает фиг. 228.

Коэффициент отдачи на венце более высок, так как в период постоянного давления отношение  $\frac{c_1}{u}$  меньше. Таким образом в применении смешанного цикла можно видеть значительный шаг вперед. Как цикл со взрывом он требует незначительного предварительного сжатия, так как высокое сжатие смеси, которое требуется для цикла с постоянным давлением, происходит в этом смешанном цикле в самой камере сгорания за счет расширения сгоревшей части рабочей смеси до периода сгорания при постоянном давлении; следовательно, отсутствуют компрессоры высокого давления и связанные с ними потери.

---

<sup>1</sup> Расход на сжатие с  $p_2$  по  $p_0$  и выигрыш от отходящего тепла при этом не учитываются; эти значения должны определяться точно так же, как и при процессе со взрывом.





1.1 Насыщенный водяной пар от 20 до 224,2 кг/см<sup>2</sup>

Давление $p$ в кг/см <sup>2</sup>	Температура $t$ в °C	Удельный объем жидко- сти 1 000 $\sigma$ в л/кг	Удельный объем пара $v_s$ в м <sup>3</sup> /кг	Удельный вес пара $\gamma_s$ в кг/м <sup>3</sup>	Теплота жид- кости $q$ в кал/кг	Теплота испа- рения $r$ в кал/кг	Общая тепло- та $q+r$ в кал/кг	Внешняя теп- лота испаре- ния $A_p(v_s - \sigma)$ в кал/кг	Внутр. тепл. испарения $P$ в кал/кг
20	211,5	1,176	0,1035	9,6619	215,4	457	673	47,8	410
21	213,9	1,180	0,0985	10,152	218,0	455	673	47,8	407,5
22	216,3	1,184	0,0942	10,616	220,6	453	674	47,9	405
23	218,6	1,189	0,0901	11,099	223,1	451	674,5	47,9	403,5
24	220,8	1,193	0,0864	11,574	225,5	450	675	47,9	402
25	223,0	1,197	0,0829	12,063	227,9	448	676	47,9	400
26	225,1	1,201	0,0799	12,516	230,1	446	676	47,9	398
27	227,1	1,205	0,0771	12,970	232,3	444,5	677	48,0	396
28	229,1	1,209	0,0744	13,441	234,5	443	677	48,0	395
29	231,0	1,213	0,0719	13,908	236,5	441	678	48,0	393
30	232,9	1,216	0,0696	14,368	238,6	439	678	48,0	391
32	236,5	1,223	0,0653	15,314	242,5	436	679	48,0	388
34	239,9	1,230	0,0615	16,260	246,2	433	679	48,0	385
36	243,1	1,236	0,0582	17,182	249,8	429,5	679	48,0	381,5
38	246,3	1,243	0,0552	18,116	253,3	426	679	48,0	378
40	249,3	1,250	0,0524	19,084	257,0	422,5	680	48,0	374,5
42	252,2	1,256	0,0499	20,040	260,0	419,5	680	47,9	372
44	255,0	1,262	0,0476	21,008	263,0	416,5	680	47,8	369
46	257,7	1,269	0,0456	21,930	266,0	413,5	680	47,7	366
48	260,3	1,275	0,0435	22,988	268,9	410,5	679	47,5	363
50	262,8	1,281	0,0416	24,038	271,8	407,5	679	47,3	360
55	268,8	1,295	0,0377	26,525	279,0	400	679	46,9	353
60	274,5	1,309	0,0346	28,902	285,3	392	677	46,6	345
65	279,7	1,323	0,0316	31,646	291,0	384	675	46,0	338
70	284,7	1,336	0,0290	34,483	297,0	376	673	45,3	331
75	289,4	1,349	0,0267	37,453	302,0	368	670	44,5	323,5
80	293,8	1,362	0,0247	40,486	307,6	360	668	43,7	316
85	298,0	1,373	0,0230	43,478	312,6	352	665	43,0	309
90	302,1	1,388	0,0215	46,512	316,7	344	661	42,3	302
95	306,0	1,403	0,0202	49,505	321,0	336	657,5	41,8	293
100	309,7	1,418	0,0189	52,910	326,4	328	654	41,0	287
110	316,7	1,446	0,0168	59,524	335,6	312	648	39,6	273
120	323,3	1,480	0,0150	66,67	344,6	296	640	38,0	258
130	329,5	1,520	0,0133	75,19	354,0	279	633	36,1	243
140	335,3	1,556	0,0118	84,74	363,6	261	625	33,7	228
150	340,7	1,592	0,0106	94,34	373,8	244	618	31,6	212
160	345,9	1,631	0,0095	105,3	383,6	226	610	29,5	196,5
170	350,9	1,680	0,0085	117,6	393,4	207	601	27,2	180
180	355,6	1,730	0,0076	131,6	403,2	188	591	24,8	163
190	360,2	1,790	0,0067	149,2	414,0	168	582	21,8	146
200	364,4	1,880	0,0059	169,5	425,8	146	572	18,8	127
210	368,5	2,00	0,00507	197,2	441,4	117	558	15,1	102
220	372,4	2,28,5	0,00403	248,1	464,0	69	533	9,0	60
224,2	374,0	2,90	0,00290	344,8	499,3	0	499	0,0	0

<sup>1</sup> По Zeitschr. Ver deutsch. Ing., 1911, S. 1506; Sch u l e. Die Eigenschaften der Wasserdampfs nach den neuesten Versuchen.

Паровые таблицы для обычных и низких давлений имеются в т. I.

II. Насыщенный водяной пар от 200 до 374° С

Температура $t$ в °С	Давление $p$ в кг/см <sup>2</sup> (атм)	Удельный объем жидкости 1 000 $v$ в л/кг	Удельный объем сухого пара $v_s$ в м <sup>3</sup> /кг	Удельный вес пара $\gamma_s$ в кг/м <sup>3</sup>	Теплота жидкости $q$ в ккал/кг	Теплота парообразования $r$ в ккал/кг	Полная теплота $\lambda = q + r$ в ккал/кг	Внешняя теплота парообразования $A_p(v_s - v)$ в ккал/кг	Внутренняя теплота парообразования $p$ в ккал/кг
200	15,84	1,157	0,1287	7,7700	203,1	467	670	47,3	420
205	17,56	1,165	0,1167	8,5690	208,5	463	671	47,5	415,5
210	19,43	1,173	0,1059	9,4428	213,8	459	673	47,7	411
215	21,45	1,182	0,0963	10,384	219,2	455	674	47,8	407
220	23,62	1,191	0,0879	11,377	224,6	451	675	48,0	403
225	25,97	1,201	0,0801	12,484	230,0	446	676	48,0	398
230	28,48	1,211	0,07306	13,687	235,5	442	677,5	48,0	394
235	31,18	1,221	0,06705	14,914	240,8	437	678	48,0	389
240	34,08	1,232	0,06140	16,287	246,3	433	679	48,0	385
245	37,17	1,242	0,05650	17,699	251,8	428	680	48,0	380
250	40,48	1,253	0,0519	19,268	257,3	422,5	680	48,0	374,5
255	44,00	1,263	0,0477	20,964	262,9	417	680	47,8	369
260	47,76	1,275	0,0436	22,936	268,4	411	679	47,5	363,5
265	51,75	1,286	0,0402	24,876	273,9	404	678	47,1	357
270	55,99	1,298	0,0370	27,027	279,5	398	677,5	46,8	351
275	60,50	1,311	0,0342	29,240	285,2	391	676	46,6	344
280	65,27	1,325	0,0314	31,847	290,9	383	674	46,0	337
285	70,34	1,340	0,0289	34,602	296,5	375	672	45,3	330
290	75,71	1,356	0,0264	37,879	302,3	366	669	44,4	322
295	81,39	1,371	0,0244	40,984	308,1	357	665	43,8	313
300	87,41	1,387	0,0224	44,643	314,0	347	661	42,9	304
305	93,74	1,403	0,0205	48,780	320,2	337	657	41,9	295
310	100,42	1,416	0,0188	53,191	326,3	327	656	40,8	286
315	107,46	1,436	0,0173	57,803	333,5	316	649,5	40,0	276
320	114,86	1,457	0,0159	62,893	340,3	304	644	38,9	265
325	122,66	1,485	0,0145	68,96	347,6	291	639	37,3	254
330	130,89	1,515	0,0131	76,33	355,1	277	632	35,6	241
335	139,51	1,550	0,01195	83,68	363,0	262	625	34,0	228
340	148,60	1,585	0,01075	93,02	372,6	246	619	31,9	214
345	158,1	1,622	0,00972	102,9	381,8	228	610	29,8	198
350	168,1	1,667	0,00870	114,9	391,4	210	601	27,7	182
355	178,6	1,712	0,00770	129,9	401,8	191	593	25,0	166
360	189,6	1,793	0,00667	149,9	413,4	168	581	21,8	146
365	201,3	1,891	0,00581	172,1	426,3	143	569	18,5	124
368	208,7	1,980	0,00520	163,4	437,7	122	560	15,8	106
370	213,7	2,061	0,00474	211,0	447,1	103	550	13,4	90
372	218,9	2,205	0,00420	238,1	459,5	79	538	10,2	69
374	224,2	2,900	0,00290	344,8	499,3	0	499	0,0	0

III. Энтропия для жидкой воды ( $S_f$ )

Температура $t$ °C	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300
Энтропия $10\,000 S_f$	0	709,5	1 369	1 988	2 572	3 126	3 655	4 162	4 650	5 120	5 575	6 018	6 448	6 869	7 282	7 687
$t$ °C	310	320	330	340	350	360	365	370	374							
$10\,000 S_f$	7 910	8 146	8 380	8 640	8 934	9 270	9 490	9 740	10 550							

IV. Теплоемкость  $c_p$  перегретого водяного пара до 550° при давлениях от 0,5 до 30 ат по Кноблауху и Райшу  
(Мюнхенская лаборатория технической физики)

Давление $p$ в ат	0,5	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
Температура насыщения $t_s$ в °C	80,9	99,1	119,6	142,9	158,1	169,6	179,1	187,1	194,1	200,4	206,1	211,4	216,2	220,8	225,0	229,0	232,8
$t = t_s$	0,479	0,486	0,499	0,525	0,551	0,578	0,605	0,633	0,663	0,694	0,726	0,759	0,794	0,829	0,865	0,902	0,940
$t =$	110°	470	481														
	120°	468	477	498													
	130°	467	475	494													
	140°	466	473	489													
	150°	465	472	486	519												
	160°	465	471	483	512	549											
	170°	465	470	481	507	538											
	180°	466	469	479	502	528	561	602									
	190°	466	469	478	498	522	549	583	625								
	200°	466	469	478	495	515	539	567	601	643							



V. Средняя теплоемкость между температурой насыщения и  $t^{\circ}$  (до  $550^{\circ}$ ) при давлениях от 0,5 до 30 атм по Кно-блауху и Райшу

(Мюнхенская лаборатория технической физики)

$p = \text{атм}$ $t_s = ^{\circ}\text{C}$	0,5	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
	$t = t_s$	0,479	0,486	0,499	0,525	0,551	0,578	0,605	0,633	0,663	0,694	0,726	0,759	0,794	0,829	0,865	0,902
$t = 120^{\circ}$	473	481	494														
$t = 140^{\circ}$	471	478	490	517													
$t = 160^{\circ}$	469	476	490	512	538	569											
$t = 180^{\circ}$	468	474	487	512	530	556	584	615	653	692	733	779	829	884	944		
$t = 200^{\circ}$	467	473	485	507	524	546	570	596	625	657	692	722	758	799	844		
$t = 220^{\circ}$	467	473	483	503	524	546	570	596	625	657	692	722	758	799	844		
$t = 240^{\circ}$	467	472	482	500	519	539	559	581	605	631	659	689	722	758	799		
$t = 260^{\circ}$	467	472	481	497	515	533	551	570	590	611	635	658	684	712	742	772	806
$t = 280^{\circ}$	468	472	480	496	512	527	544	562	579	597	617	636	658	680	703	727	751
$t = 300^{\circ}$	469	473	480	495	510	524	539	555	570	585	603	619	638	656	675	695	714
$t = 320^{\circ}$	470	473	480	494	508	521	535	548	563	577	592	607	622	638	654	670	686
$t = 340^{\circ}$	470	474	481	493	507	518	532	545	557	570	583	597	610	623	637	651	665
$t = 360^{\circ}$	471	474	481	494	506	516	529	540	552	565	576	588	600	612	624	635	648
$t = 380^{\circ}$	472	475	482	494	505	515	527	538	548	560	570	581	600	612	624	635	648
$t = 400^{\circ}$			483	494	505	514											
$t = 450^{\circ}$			485	495	505	513											
$t = 500^{\circ}$			487	497	505	513											
$t = 550^{\circ}$			490	499	506	513											

VI. Теоретические значения полезного перепада тепла для 1 кг пара и термические к. п. д. паровых турбин и паровых машин

А. НАСЫЩЕННЫЙ ПАР

а) Паровые турбины с давлением в конденсаторе 0,04 атм

<i>p</i> в атм тепловой перепад в кал/кг $\eta_t$ термический к. п. д.	1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70	80	90	100
<i>p</i> . . . . .	110	120	130	150	180	200	210	220	224,2							
<i>AL</i> . . . . .	249,8	248	246	241,5	232	224	218	206	188,5							
$\eta_t$ . . . . .	0,385	0,388	0,389	0,391	0,393	0,392	0,390	0,387	0,378							

б) Паровые машины с давлением в конденсаторе 0,1 атм и конечным давлением расширения 0,5 атм

<i>p</i> в атм <i>AL</i> в кал/кг $\eta_t$	1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70	80	90	100
<i>p</i> . . . . .	110	120	130	150	180	200	210	220	224,2							
<i>AL</i> . . . . .	211,0	209,9	208,7	206,0	199,3	193,7	189,7	181,7	172,8							
$\eta_t$ . . . . .	0,326	0,328	0,330	0,334	0,338	0,338	0,340	0,341	0,346							

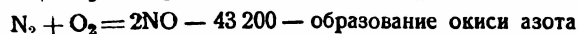
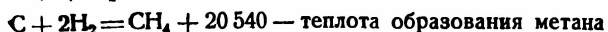
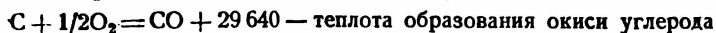
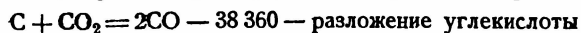
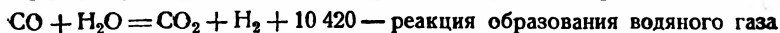
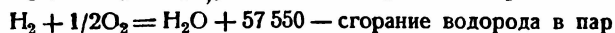
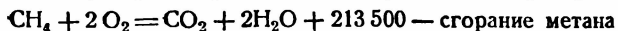
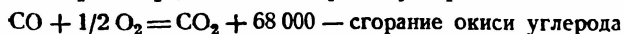
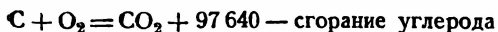
В. ПЕРЕГРЕТЫЙ ПАР 350°

Паровые турбины с давлением в конденсаторе 0,04 атм, паровые машины — с 0,1 атм и с конечным давлением 0,5 атм

<i>p</i> в атм <i>AL</i> турбина . . . . . Паровая машина . . . . . $\eta_t$ турбина . . . . . Паровая машина . . . . .	1	2	5	8	10	13	15	18	20	25	30	35	40	45	50
<i>p</i> . . . . .	156	177	208	222	229	237	241	246	249	257	262	268	271	273	275
<i>AL</i> турбина . . . . .	93	120	154	168	177	185	189	195	198	206	213	219	224	226	228
$\eta_t$ турбина . . . . .	0,207	0,234	0,276	0,294	0,305	0,315	0,320	0,326	0,331	0,342	0,350	0,358	0,364	0,367	0,370
Паровая машина . . . . .	0,123	0,159	0,208	0,224	0,236	0,245	0,252	0,259	0,264	0,276	0,285	0,294	0,301	0,304	0,306

## VII. Теплота реакций

для химических реакций при  $p = \text{const}$  при  $t = 17^\circ \text{C}$  в кал



---

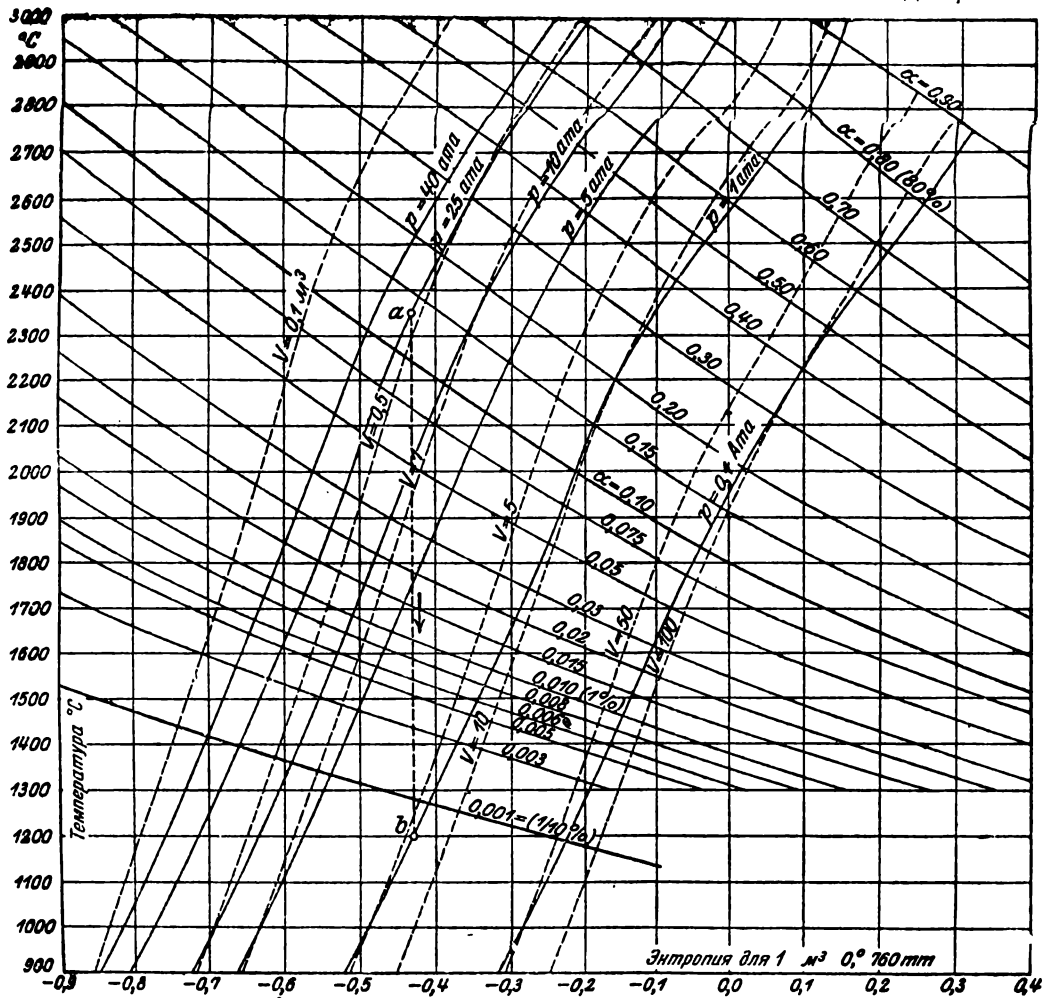
---

<sup>1</sup> В гл. 20 использованы более старые данные.



## ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
17	13 сверху	кривых	кривые	тип.
17	14 „	перпендикулярные	перпендикулярных	„
209	16 „	0,001	0,01	перев.
280	13 „	$+ 1 \cdot m_{O_2} \cdot m_{H_2O}$	$+ 1m_{O_2} = 2m_{H_2O}$	„
287	5 снизу	$\left( \frac{W_p}{R_k - T} - 1 \right)$	$\left( \frac{W_p}{R_k \cdot T} - 1 \right)$	„
287	1 „	$\alpha(1 + \alpha)(2 + \alpha)$	$\alpha(1 - \alpha)(2 + \alpha)$	авт.
305	13 сверху	$g_{O_2} \cdot c_{pO_2} \cdot c_{pCO_2}$	$g_{O_2} \cdot c_{pO_2} + g_{CO_2} \cdot c_{pCO_2}$	перев.
386	3 „	$\frac{1}{2m} - \frac{1}{2}$ $\left( \frac{p_a}{p_i} \right)$	$\frac{1}{2m} + \frac{1}{2}$ $\left( \frac{p_a}{p_i} \right)$	корр.
390	7 „	$+ \frac{1}{1,25 \cdot 0,8} \cdot 9^{0,1} z_i$	$+ \frac{1}{1,25 \cdot 0,8} \cdot 9^{0,1} z_i$	тип.
417	19 снизу	$\Delta p = \Delta \pi T_k$	$\Delta p = \Delta \pi P_k$	ред.
495	3 „	$\left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{k-1}{k}}$	$\left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}$	авт.



T-S-диаграмма для диссоциированной углекислоты, разбавленной 79 объемными частями азота

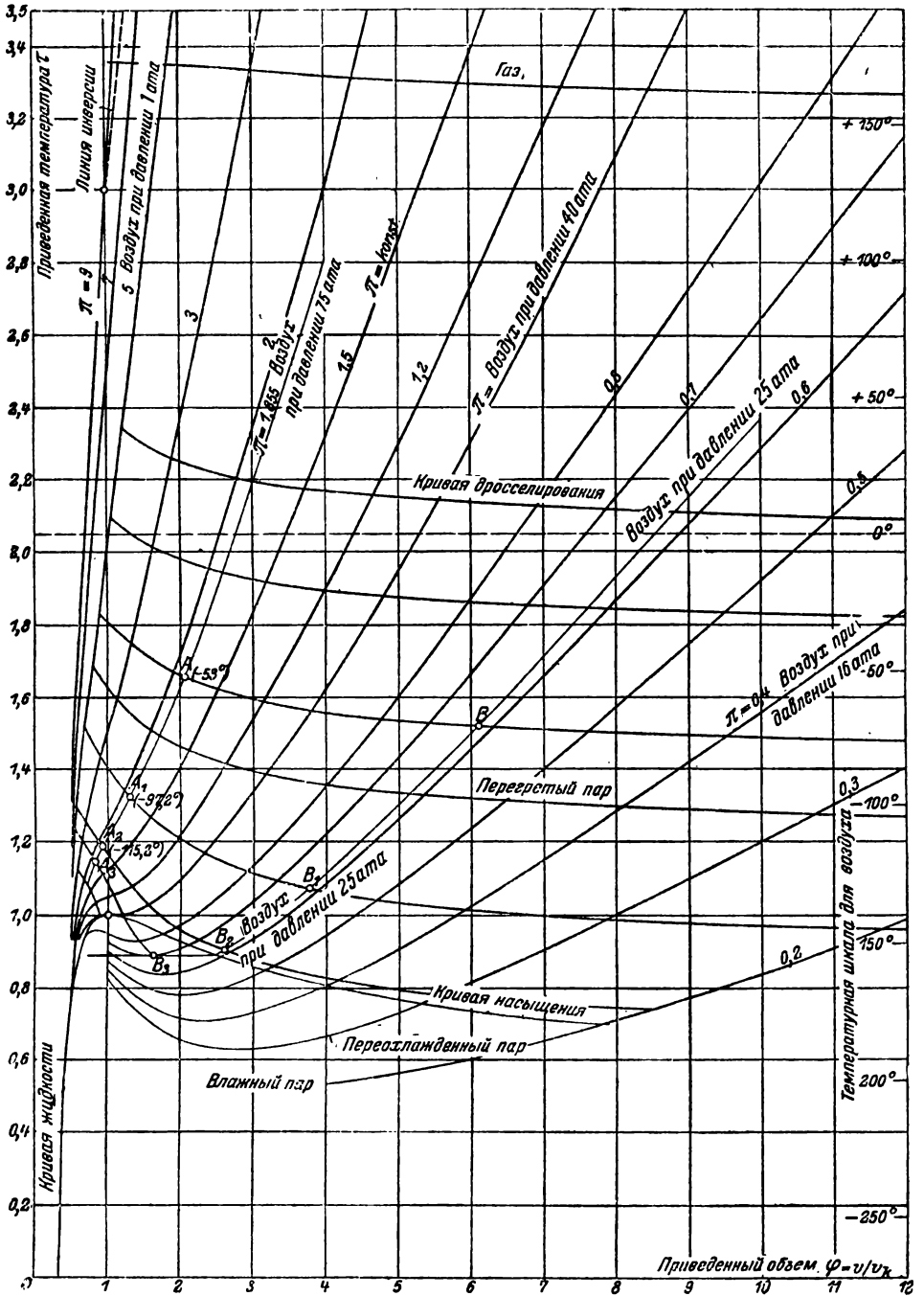


Диаграмма  $tp$  по Ван-дер-Ваальсу  
(с кривыми дросселирования)

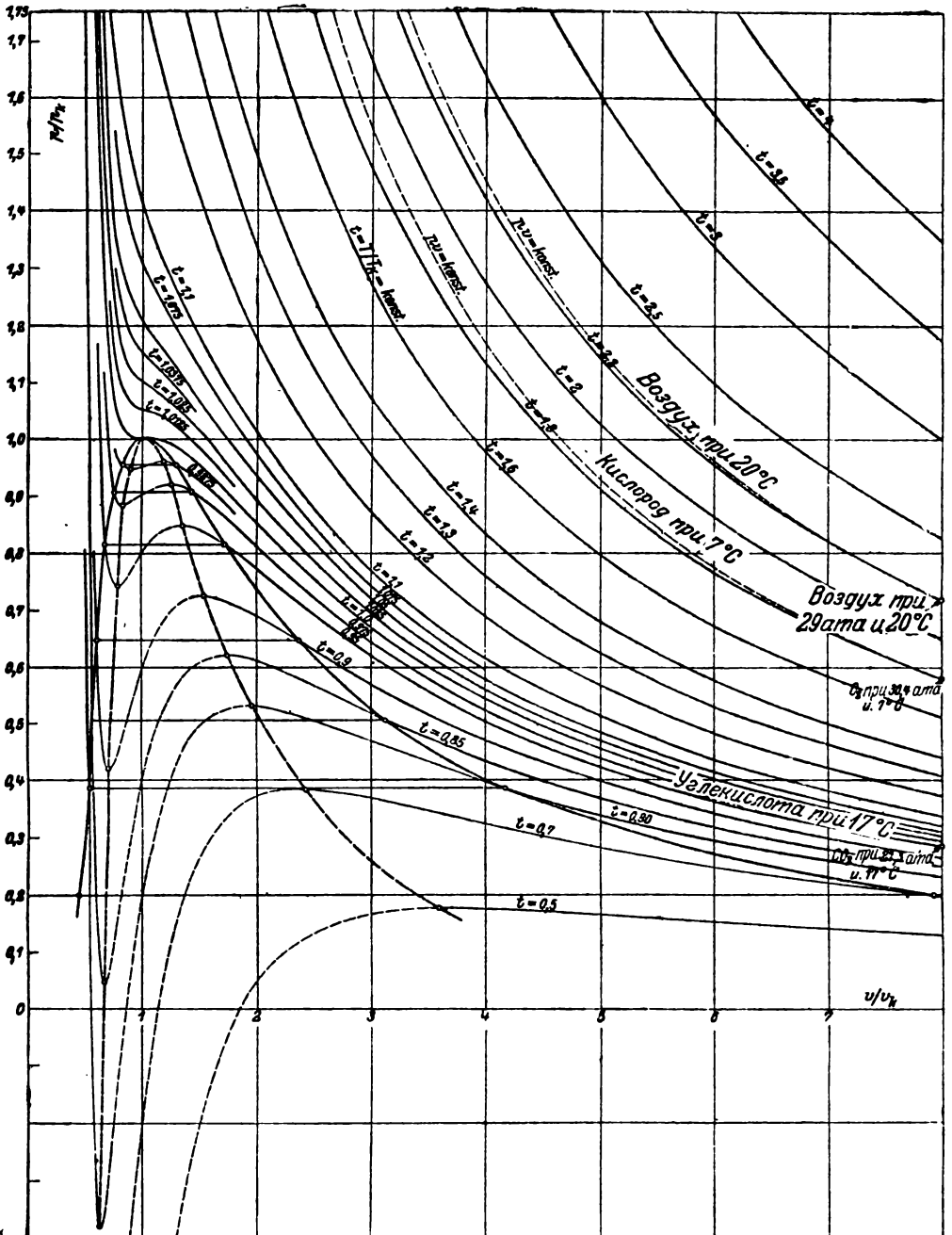


Диаграмма  $p/v$  с изотермами по Ван-дер-Ваальсе



# JS Диаграмма для водяного пара

1 мм = 2 кал/кг

