

ОБРАТИМЫЕ ТЕПЛОВЫЕ ДВИГАТЕЛИ ФИЛИПСА И КАРНО С РЕАЛЬНЫМ ГАЗОМ В КАЧЕСТВЕ РАБОЧЕГО ТЕЛА

В.Г. Киселёв

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
г. Санкт-Петербург, Россия

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2308-1598>, kis_vg@mail.ru

Резюме: Целью данной работы является исследование квазистатических тепловых двигателей Филиппса и Карно, в рамках которого осуществлен сравнительный анализ их работы как для циклов с рабочим телом «идеальный газ», так и для циклов с рабочим телом «реальный газ». В качестве основного метода исследования использован метод термодинамических потенциалов. В результате проведённой работы установлено, что существующая формулировка теоремы Карно справедлива только для рабочего тела «идеальный газ». Таким образом можно сделать вывод о том, что в общем случае теорема Карно может быть сформулирована, например, так: «Коэффициент полезного действия обратимого теплового двигателя максимален, не зависит от свойств теплового двигателя и является функцией температур только горячего и холодного резервуаров:

$$\eta = 1 - f(t_1, t_2),$$

где $f(t_1, t_2)$ – функция только температур t_1 и t_2 горячего и холодного резервуаров. Данная формулировка справедлива только для рабочего тела «идеальный газ». В случае использования в качестве рабочего тела реального газа коэффициент полезного действия теплового двигателя, помимо зависимости от температур горячего и холодного резервуаров, является функцией термодинамических характеристик рабочего тела и типа теплового двигателя, а своего максимального значения для данного вида рабочего тела и типа двигателя он достигает при наличии обратимости рассматриваемой системы».

Ключевые слова: идеальный газ, изотермическое расширение идеального газа, термодинамический потенциал, энергия Гельмгольца, циклические процессы, цикл Филиппса, цикл Карно, адиабатическое расширение идеального газа, химический потенциал.

Для цитирования: Киселёв В.Г. Обратимые тепловые двигатели Филиппса и Карно с реальным газом в качестве рабочего тела // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2019. Т.21. №4. С.20-32. doi:10.30724/1998-9903-2019-21-4-20-32.

REVERSIBLE CARNOT AND PHILIPS HEAT ENGINES WITH A REAL GAS AS A WORKING BODY

VG.Kiselev

Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University, St.Petersburg, Russia

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2308-1598>, kis_vg@mail.ru

Abstract: In the article, on the basis of the theory of thermodynamic potentials, a study was made of the quasistatic Phillips and Carnot heat engines in which a comparative analysis was made of their work both for cycles with a working body, an ideal gas, and for cycles with a working body, real gas. On the basis of the conducted research, it was established that the existing formulation of the Carnot theorem is valid only for the working fluid “ideal gas”. In general, based on the above calculations, the Carnot theorem can be formulated, for example, like this: “The efficiency of a reversible heat engine is maximum, does not depend on the properties of the heat engine and is a function of the temperatures of only hot and cold tanks:

$$\eta = 1 - f(t_1, t_2),$$

where $f(t_1, t_2)$ is a function only of the temperatures t_1 and t_2 of the hot and cold tanks. This formulation is valid only for working fluid ideal gas. In the case of using real gas as a working fluid, the efficiency of a heat engine, in addition to dependence on the temperatures of hot and cold tanks, is a function of the thermodynamic characteristics of the working fluid and the type of heat engine, and reaches its maximum value for this type of working fluid and engine type if there is reversibility the system under consideration».

Keywords: ideal gas, isothermal expansion of an ideal gas, thermodynamic potential, Helmholtz's energy, cyclic processes, Carnot cycle, Philips cycle, adiabatic expansion of an ideal gas, chemical potential.

For citation: Kiselev VG. Reversible Carnot and Philips heat engines with a real gas as a working body. *Power engineering: research, equipment, technology*. 2019;21 (4):20-32. (In Russ). doi:10.30724/1998-9903-2019-21-4-20-32.

Введение

В ряде предыдущих публикаций [1–3] автором для анализа простейших термодинамических процессов (изотермическое равновесное и неравновесное расширение идеального газа, смешение идеальных газов и функционирование обратимых тепловых машин Филиппса и Карно с идеальным газом в качестве рабочего тела) был использован метод термодинамических потенциалов. Целью данной работы является проведение сравнительных исследований термодинамических циклов Филиппса и Карно с рабочим телом «реальный газ», базируясь на базовых положениях, положенных в основу более ранних публикаций [1–3], и рассмотрение влияния термодинамических свойств этого газа на коэффициент полезного действия (КПД) данных тепловых двигателей. Следует отметить, что применение теории термодинамических потенциалов к системе «смесь идеальных газов» явилось ключевым фактором в появлении статьи под названием «Парадокс Гиббса и его решение» [1], поэтому второй целью представленной работы автор считает косвенное подтверждение основных принципов, положенных в основу этой более ранней публикации. Для реализации поставленных целей рассмотрим циклические процессы Филиппса и Карно с различными рабочими телами, включающими как реальные, так и идеальные газы.

Достаточно подробный анализ работы цикла Филиппса с рабочим телом «идеальный газ» можно найти, например, в монографии Д. Эверета [4, стр. 259–263], а цикла Карно, соответственно, в монографии И. Пригожина [5, стр. 83–86]. Как в первом, так и во втором случае в соответствии с теоремой Карно КПД этих тепловых двигателей с рабочим телом «идеальный газ» η_i определяется следующим соотношением [5, стр. 87]:

$$\eta_i = 1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 - \frac{T_B}{T_A}, \quad (1)$$

где T_A – температура верхней, а T_B – соответственно нижней изотермы рассматриваемых циклов; Q_{AB} – количество тепла, поступившего в систему при прохождении ею верхней изотермы; Q_{CD} – количество тепла, отданного системой во время прохождения ею нижней изотермы.

В данной формуле и в дальнейшем, за исключением прямых цитирований, тепло, входящее в систему, будем считать положительным, а выходящее из неё – отрицательным. Аналогично работа, совершённая системой – положительна, а совершённая над системой – отрицательна.

В свою очередь, из монографии И. Пригожина [5, стр. 83] следует, что существующая формулировка теоремы Карно, которая «...сводится к утверждению, что коэффициент полезного действия обратимого теплового двигателя максимален, не зависит от свойств теплового двигателя и является функцией только температур горячего и холодного резервуаров:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - f(t_1, t_2), \quad (2)$$

где $f(t_1, t_2)$ — функция только температур t_1 и t_2 горячего и холодного резервуаров» справедлива для вполне конкретного понятия КПД, которое задаётся вполне определённым соотношением, а именно:

$$\eta_i = \frac{Q_{AB} + Q_{CD}}{Q_{AB}}. \quad (3)$$

Последнее уравнение можно представить и в следующем виде:

$$\eta_i = \frac{A}{Q_{AB}} \quad (4)$$

где A – общая объёмно-механическая работа, совершаемая в рассматриваемом циклическом обратимом процессе с участием идеального газа в качестве рабочего тела.

Ключевым моментом в определении КПД термодинамической системы, как видно из предыдущего материала и как следует из расчёта коэффициента полезного действия различных термодинамических систем [4,5], является реализация следующего соотношения:

$$A = Q_{AB} + Q_{CD} \quad (5)$$

Иными словами, во всех этих случаях молчаливо предполагается, что объёмно-механическая работа идеальной тепловой машины равна разности количеств теплоты, входящих в систему и выходящих из неё. Реализация последнего уравнения и приводит к соответствующему понятию КПД (формула 4), справедливость которого многократно подтверждена и которое в общем случае имеет место, как мы покажем в дальнейшем, только при использовании в тепловых машинах идеального газа в качестве рабочего тела. Однако есть и другая технически более конкретная формулировка понятия КПД, которую мы находим, например, в политехническом словаре¹ и монографии С. И. Исаева [6] «Коэффициент полезного действия – безразмерная величина η , характеризующая степень совершенства какого-либо технического устройства в отношении осуществления в нём процессов передачи энергии или её преобразования из одной формы в другую. КПД показывает, какая часть (W_P) суммарной подводимой энергии W полезно используется в рассматриваемом устройстве:

$$\eta = \frac{W_P}{W}. \quad (6)$$

Ключевым моментом, отличающим последнюю формулу от аналогичного соотношения, традиционного для термодинамики (3), является использование только полезной работы и суммарной подводимой энергии. В то время как в классической термодинамике принято вместо величины W_P применять величину A , которая определяется формулой (5), т. е. в её формировании участвует и тепло, отводимое из системы. Следует отметить, что в случае использования в качестве рабочего тела в тепловой машине идеального газа W_P полностью соответствует величине $A = Q_{AB} + Q_{CD}$ из формулы (5). Однако при применении газа реального отличие значений этих величин друг от друга может стать весьма существенным и привести к различному толкованию КПД тепловых машин, что мы и покажем в следующих разделах данной работы на примере сравнения циклов Филиппса и Карно, работающих попеременно с реальным и идеальным газом в качестве рабочего тела.

Материалы и методы КПД цикла Филиппса с реальным и идеальным газом в качестве рабочего тела

Как мы уже сказали, достаточно подробный анализ работы цикла Филиппса с рабочим телом «идеальный газ» можно найти, например, в монографии Д. Эверета [4, стр. 259–263]. Там же приведён рисунок, описывающий соответствующий цикл $A-B-C-D$ в координатах давление–объём.

Несколько модернизируем данный график, введя в него диаграмму цикла Филиппса с реальным газом $a-b-c-d$ в качестве рабочего тела, и назовём полученный рис. 1 «Циклы Филиппса и Карно с рабочими телами «реальный» и «идеальный газы» в координатах давление–объём». Примем, без ограничения общности, что в системе находится поочередно по одному молю газа (идеального или реального), что коэффициент летучести реального газа меньше единицы ($\gamma < 1$) и что область изменения параметров давления и объёма рассматриваемых газов соответствует зоне, расположенной ниже верхней точки пересечения изотерм реального и идеального газа на рис. 2, которая носит название «Зависимость давления от объёма для идеального (1) и реального (2) газов».

¹ Политехнический словарь. Москва: Издательство «Советская энциклопедия». 1977, с. 237.

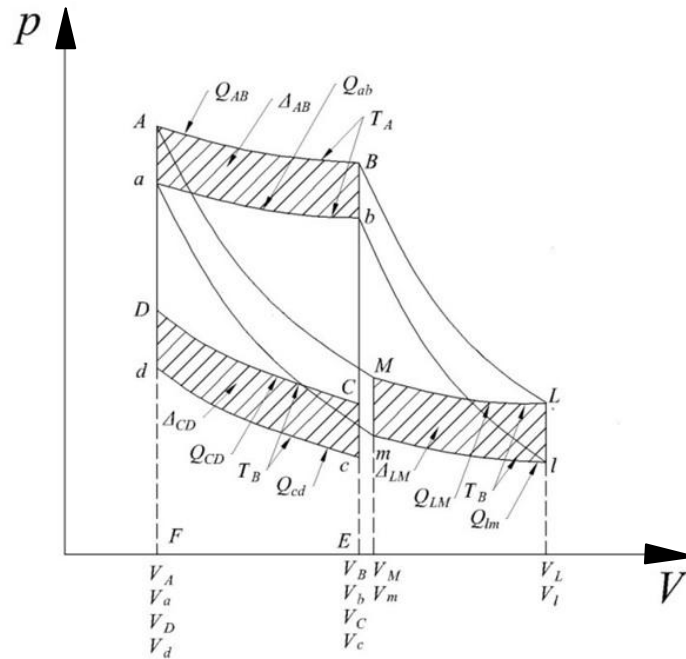


Рис. 1. Циклы Филиппса и Карно с рабочими телами «реальный» и «идеальный» газы в координатах давление–объём

Данный график приведён, в частности, в монографии Н. Измайлова [7, стр. 22]. Обозначим объёмы, соответствующие началу и концу верхних и нижних изотерм цикла Филиппса для идеального газа V_A, V_B, V_C, V_D , а для газа реального V_a, V_b, V_c, V_d . При этом очевидно, исходя из понятия цикл Филиппса и геометрии рис. 1, что $V_A = V_D = V_a = V_d$ и $V_B = V_C = V_b = V_c$. Кроме того, обозначим площади фигур $A-B-b-a$ и $D-C-c-d$, соответственно, S_{ABba} и S_{DCcd} , тогда на основании монографии Н. Измайлова [7, стр. 22] с учётом знака они равны избыточной работе расширения (сжатия) для верхней S_{ABba} и нижней изотерм S_{DCcd} рассматриваемого цикла, т.е. величинам Δ_{AB} и Δ_{CD} . После сделанных вводных замечаний перейдём к непосредственному анализу КПД тепловой машины Филиппса с реальным и идеальным газом в качестве рабочего тела.

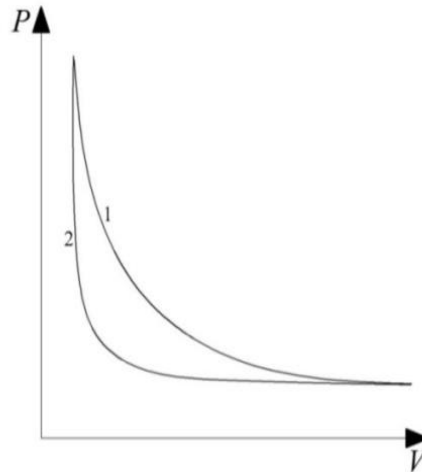


Рис. 2. Зависимость давления от объёма для идеального (1) и реального (2) газов

Такт 1. Изотермические переходы при температуре T_A . Идеальный газ. Переход А–В.

В этом случае, в соответствии с Д. Эверетом [4, стр. 260–261] и Н. Измайловым [7, стр. 21–22], сторонняя работа, совершаемая одним молем идеального газа A_{AB} , определяется выражением

$$A_{AB} = \int_A^B p dV = RT_A \ln \frac{V_B}{V_A} = S_{ABEF}, \quad (7)$$

где P – давление газа (идеального или реального); V – текущий объём газа (идеального или реального); V_A и V_B соответственно молярный объём идеального газа в начале и конце верхней изотермы цикла Филиппа или Карно; T_A – температура газа в верхней изотерме цикла Филиппа или Карно, а R – универсальная газовая постоянная; S_{ABEF} – площадь фигуры $A-B-E-F$.

В таком изотермическом процессе с участием идеального газа теплота Q_{AB} поглощается из резервуара, и при этом выполняется следующее соотношение:

$$A_{AB} = Q_{AB}. \quad (8)$$

Следует особо отметить, что величине A_{AB} и её энергетическому эквиваленту Q_{AB} соответствует площадь фигуры $A-B-E-F$ (рис. 1).

Реальный газ, коэффициент летучести меньше единицы. Переход $a-b$.

В этом случае сторонняя работа, совершаемая реальным газом A_{ab} , определяется следующим соотношением [7, стр. 22]:

$$A_{ab} = \int_a^b P dV = S_{abEF}, \quad (9)$$

где S_{abEF} – площадь фигуры $a-b-E-F$, соответствующая величине сторонней работы A_{ab} машины Филиппа или Карно с реальным газом в качестве рабочего тела на верхней изотерме $a-b$ при его изотермическом расширении.

Следует отметить, что при принятых нами условиях давление реального газа в выбранном нами интервале объёмов всегда меньше давления газа идеального. В свою очередь, разница между объёмно-механической работой идеального газа A_{AB} и объёмно-механической работой реального газа A_{ab} будет составлять некоторую величину Δ_{AB} , которая называется Н. Измайловым избыточной работой расширения и определяется [7, стр. 22] площадью фигуры $A-B-b-a$, то есть иначе можно записать:

$$\Delta_{AB} = S_{ABba} \quad (10)$$

В таком случае следует констатировать (рис. 1), что тепло, получаемое системой с реальным газом (с коэффициентом летучести меньше единицы), расходуется как собственно на совершение сторонней работы A_{ab} , так и на работу против сил внутреннего давления Δ_{AB} , т.е. взаимного притяжения частиц газа. При этом необходимо отметить, что на изотерме $a-b$ само количество тепла, поглощённого реальным газом Q_{ab} остаётся неизменным, то есть равным теплу Q_{AB} , поглощаемому идеальным газом на изотерме $A-B$. Таким образом, для верхней изотермы цикла Карно с попеременным участием реального газа с коэффициентом летучести меньше единицы и идеального газа можно записать следующие соотношения

$$Q_{AB} = Q_{ab}, \quad (11)$$

$$A_{AB} = A_{ab} + \Delta_{AB} > 0, \quad (12)$$

$$\Delta_{AB} > 0. \quad (13)$$

*Такт 2. Изохорное охлаждение идеального и реального газа
Идеальный газ. Переход $B-C$.*

В этом случае, в соответствии с Д. Эверетом [4, стр. 261–262], сторонняя работа отсутствует, т.е. $A_{BC} = 0$. Теплообменник, находящийся внутри машины Филиппа запасает тепло в количестве $C_v(T_A - T_B)$, где C_v – теплоёмкость идеального газа при постоянном объёме, что фактически означает потерю тепла идеальным газом в количестве Q_{BC} , равную

$$Q_{BC} = -C_v(T_A - T_B) \quad (14)$$

В тоже время следует отметить, что теплообмен машины Филиппа с внешней средой отсутствует.

Реальный газ.

Переход $b-c$. Коэффициент летучести реального газа меньше единицы

Примем, без ограничения общности и с целью упрощения последующих расчётов, что удельная теплоёмкость реального газа при постоянном объёме $V_b = V_c$ равна C_{bc} и не зависит ни от объёма, ни от температуры в рассматриваемом интервале изменений

соответствующих параметров цикла Филиппса. Очевидно, что в этом случае, по аналогии с предыдущим подпунктом, можно записать, что сторонняя работа $A_{bc} = 0$. Теплообменник, находящийся внутри машины Филиппса, запасает тепло в количестве $C_{bc}(T_A - T_B)$, что фактически означает потерю тепла реальным газом в количестве Q_{bc} . Данное обстоятельство позволяет записать следующее соотношение:

$$Q_{bc} = -C_{bc}(T_A - T_B). \quad (15)$$

В тоже время следует отметить, что и в этом случае теплообмен машины Филиппса с внешней средой отсутствует.

Такт 3. Изотермические переходы при температуре T_B

Идеальный газ. Переход C–D

Рассмотрение этого процесса проведём по аналогии с тактом 1. В этом случае, в соответствии с Д. Эверетом [4, стр. 262], сторонняя работа (отрицательная), совершаемая над идеальным газом, определяется следующим выражением:

$$A_{CD} = \int_C^D PdV = RT_B \ln \frac{V_D}{V_C} = -S_{DCEF}, \quad (16)$$

где S_{DCEF} – площадь фигуры $D-C-E-F$.

Величина сторонней работы A_{CD} , совершаемой над системой, определяется площадью фигуры $D-C-E-F$, изображённой на рис. 1 и взятой с обратным знаком. В таком изотермическом процессе с участием идеального газа теплота Q_{CD} отдаётся в холодильник и при этом выполняется следующее соотношение:

$$A_{CD} = Q_{CD}. \quad (17)$$

Реальный газ с коэффициентом летучести меньше единицы

Переход c–d.

В этом случае сторонняя работа (отрицательная), совершаемая реальным газом A_{cd} , определяется, по аналогии с предыдущим выражением, соотношением

$$A_{cd} = \int_c^d PdV = -S_{dcEF}, \quad (18)$$

где S_{dcEF} – площадь фигуры $d-c-E-F$.

Величина сторонней работы A_{cd} , совершаемой над системой, определяется площадью фигуры $d-c-E-F$, изображённой на рис. 1 и взятой с обратным знаком.

В свою очередь, разница между объёмно-механической работой реального газа A_{cd} и объёмно-механической работой идеального газа A_{CD} будет составлять некоторую величину Δ_{CD} (отрицательную), которая называется Н. Измайловым избыточной работой расширения и определяется [5, стр. 22], при принятой нами системе знаков, разностью площадей фигур $D-C-F-E$ и $d-c-F-E$, взятой с обратным знаком (рис. 1). Иными словами, можно записать

$$\Delta_{CD} = -S_{DCcd}, \quad (19)$$

где S_{DCcd} – площадь фигуры $D-C-c-d$.

В таком случае можно констатировать (рис. 1), что работа, получаемая системой с реальным газом (с коэффициентом летучести меньше единицы), трансформируется в тепло, отдаваемое в холодильник. Кроме того, в холодильник переходит и тепло, генерируемое реальным газом в результате формирования более прочных, чем в начале рассматриваемой изотермы, молекулярных связей и эквивалентное величине работы Δ_{CD} , определяемой площадью S_{DCcd} , взятой с обратным знаком. Таким образом, для нижней изотермы цикла Филиппса с попеременным участием реального газа с коэффициентом летучести меньше единицы и идеального газа можно записать следующие соотношения:

$$Q_{CD} = Q_{cd}, \quad (20)$$

$$A_{DA} = 0, \quad (21)$$

$$\Delta_{CD} < 0. \quad (22)$$

Такт 4. Изохорное нагревание идеального и реального газа**Идеальный газ. Переход D–A.**

В этом случае, в соответствии с Д. Эверетом [4, стр. 262], сторонняя работа отсутствует, т.е. $A_{DA} = 0$. Теплообменник, находящийся внутри машины Филиппа, теряет тепло в количестве $C_v(T_A - T_B)$, где C_v – теплоёмкость идеального газа при постоянном объёме, что фактически означает получение тепла идеальным газом в количестве Q_{BC} , равном величине

$$Q_{DA} = C_v(T_A - T_B) \quad (23)$$

В тоже время, следует отметить, что теплообмен машины Филиппа с внешней средой отсутствует. Сравнение величины Q_{DA} из предыдущей формулы и величины Q_{BC} из раздела «Такт 2», позволяет записать следующее соотношение:

$$Q_{DA} = -Q_{BC} \quad (24)$$

Реальный газ с коэффициентом летучести меньше единицы. Переход d–a

Примем, без ограничения общности, с целью упрощения последующих расчётов, что удельная теплоёмкость реального газа при постоянном объёме $V_d = V_a$ равна $C_{da} = C_{bc}$. Кроме того, она не зависит ни от объёма, ни от температуры в рассматриваемом интервале. изменений соответствующих параметров цикла Филиппа. Очевидно, что в этом случае, по аналогии с предыдущим пунктом, можно записать, что сторонняя работа $A_{da} = 0$. Теплообменник, находящийся внутри машины Филиппа, теряет тепло в количестве $C_{da}(T_A - T_B)$, что фактически означает приобретение тепла реальным газом в количестве Q_{dc} . Данное обстоятельство позволяет записать:

$$Q_{da} = C_{da}(T_A - T_B) \quad (25)$$

Сравнение величины Q_{da} из предыдущей формулы и величины Q_{dc} из раздела «Такт 2» делает актуальным равенство

$$Q_{da} = -Q_{bc} \quad (26)$$

В тоже время следует отметить, что теплообмен машины Филиппа с внешней средой отсутствует.

КПД цикла Филиппа с реальным и идеальным газом в качестве рабочего тела

В случае цикла Филиппа с рабочим телом «реальный газ», его КПД η_r можно рассчитать также с использованием формулы, схожей с соответствующей формулой для идеального газа:

$$\eta_r = \frac{A_r}{Q_{ab}} \quad (27)$$

Однако выражение для работы (обозначим её для рассматриваемого случая A_r) будет выглядеть несколько иначе, так как вместо давления идеального газа при её вычислении придётся использовать давление реального газа, а вместо объёма идеального газа – объём реального газа, которые, естественно, не подчиняются уравнению состояния газа идеального, а при наложенных нами условиях (коэффициент летучести меньше единицы) работа будет меньше, чем соответствующая работа, производимая газом идеальным (при $\gamma > 1$ следует ожидать обратного результата). В таком случае (рис. 1) определение КПД цикла можно проводить с использованием, в частности, результатов, полученных нами в предыдущем разделе данной работы, среди которых следует выделить, прежде всего, следующие утверждения, имеющиеся у нас в отношении идеального газа:

Суммарная работа или тепловыделение (теплопоглощение) на изохорах равно нулю при принятых нами ранее условиях, при использовании идеального газа в качестве рабочего тела в рассматриваемой тепловой машине Филиппа.

Положительная объёмно-механическая работа тепловой машины Филиппа с рабочим телом «идеальный газ» на верхней изотерме (рис. 1) равняется A_{AB} , которая определяется площадью фигуры $A-B-E-F$, то есть величиной S_{ABEF} .

Отрицательная объёмно-механическая работа тепловой машины Филиппа с рабочим телом «идеальный газ» на нижней изотерме (рис. 1) равняется величине A_{CD} , которая определяется площадью фигуры $D-C-E-F$, взятой с обратным знаком, то есть величиной $-S_{DCEF}$.

Общая положительная работа при прохождении одного цикла тепловой машины Филиппа с рабочим телом «идеальный газ» (рис. 1) равняется сумме величин A_{AB} и A_{CD} , которая определяется разностью площадей фигуры $A-B-E-F$ и $D-C-E-F$, т.е. площадью фигуры $A-B-C-D$. Иными словами, справедливо следующее соотношение:

$$A_{ABCD} = S_{ABEF} - S_{DCEF}. \quad (28)$$

В свою очередь, в отношении газа реального можно высказать следующие утверждения:

При принятых нами ранее условиях в рассматриваемой тепловой машине Филиппа при использовании реального газа в качестве рабочего тела суммарная работа и тепловыделение (телопоглощение) на изохорах равно нулю.

Положительная объёмно-механическая работа тепловой машины Филиппа с рабочим телом «реальный газ» на верхней изотерме (рис. 1) равняется A_{ab} и определяется площадью фигуры $a-b-E-F$, то есть величиной S_{abEF} .

Положительная химическая работа (работа по преодолению сил Ван-дер-Ваальса) тепловой машины Филиппа с рабочим телом «реальный газ» на верхней изотерме (рис. 1) равняется Δ_{AB} и определяется площадью фигуры $A-B-b-a$, то есть величиной S_{ABba} .

Общая положительная работа (объёмно-механическая и химическая) тепловой машины Филиппа с рабочим телом «реальный газ» на верхней изотерме (рис. 1) равняется сумме A_{ab} и Δ_{AB} и определяется площадью фигуры $A-B-E-F$, то есть величиной S_{ABEF} .

Отрицательная объёмно-механическая работа тепловой машины Филиппа с рабочим телом «реальный газ», осуществляемая на нижней изотерме (рис. 1), равняется величине A_{cd} и определяется площадью фигуры $d-c-E-F$, взятой с обратным знаком, то есть величиной $-S_{cdEF}$.

Отрицательная химическая работа (работа совершаемая силами Ван-дер-Ваальса в процессе укрепления молекулярных связей) тепловой машины Филиппа с рабочим телом «реальный газ», осуществляемая на нижней изотерме (рис. 1), равняется величине Δ_{CD} и определяется площадью фигуры $D-C-c-d$, взятой с обратным знаком, то есть величиной $-S_{DCcd}$.

Общая отрицательная работа (объёмно-механическая и химическая) тепловой машины Филиппа с рабочим телом «реальный газ» на нижней изотерме (рис. 1) равняется сумме работ A_{cd} и Δ_{CD} и определяется площадью фигуры $D-C-E-F$, то есть величиной $-S_{DCEF}$.

Резюмируя сделанные выводы, можно утверждать, что, с одной стороны, существует формула, определяющая традиционное для термодинамики понятие КПД для тепловых двигателей с рабочим телом «идеальный газ» через объёмно-механическую работу и подводимое тепло:

$$\eta_{iA} = \frac{A_{AB} + A_{CD}}{Q_{AB}}. \quad (29)$$

С другой стороны, существует и эквивалентное ей выражение, определяющее КПД тепловых машин, использующих идеальный газ в качестве рабочего тела, через тепло, подводимое и отводимое от системы:

$$\eta_{iQ} = \frac{Q_{AB} + Q_{CD}}{Q_{AB}}. \quad (30)$$

В случае газа реального, в силу наличия химической работы, ситуация несколько осложняется. Действительно, «тепловой» КПД для реального газа η_{rQ} в этом случае останется в неизменном виде:

$$\eta_{rQ} = \frac{Q_{AB} + Q_{CD}}{Q_{AB}} = \frac{Q_{ab} + Q_{cd}}{Q_{ab}}. \quad (31)$$

Однако КПД, связанный со сторонней объёмно-механической работой (назовём его условно «рабочим» КПД), претерпит существенные изменения и будет определяться следующим соотношением:

$$\eta_{rA} = \frac{(A_{AB} - \Delta_{AB}) + (A_{CD} - \Delta_{CD})}{Q_{AB}} = \frac{A_{ab} + A_{cd}}{Q_{ab}} = \frac{A_{ab} + A_{cd}}{Q_{AB}}. \quad (32)$$

Более того, в этом случае можно для описания процесса изменения химической энергии в системе, который в чем-то схож с явлением потери электрической энергии в цепях с переменным током при несогласованной реактивной нагрузке, ввести соответствующую характеристику. Последнюю, по аналогии с предыдущим материалом, мы назовём «химическим» КПД η_{rX} . Однако следует иметь в виду, что фактически η_{rX} характеризует количество тепловой энергии, переносимой в тепловой машине за счет химических процессов при совершении ею одного полного цикла, делённое на количество тепла, поступившего в систему. Таким образом, для этого случая мы можем записать уравнение

$$\eta_{rX} = \frac{(\Delta_{AB}) + (\Delta_{CD})}{Q_{AB}} = \frac{(\Delta_{AB}) + (\Delta_{CD})}{Q_{ab}}. \quad (33)$$

Заканчивая на этом рассмотрение цикла Филиппса, отметим, что для реализации и цели, поставленной нами во введении к данной статье, необходимо провести аналогичный анализ цикла Карно, работающего с реальным и идеальным газом в качестве рабочего тела, что мы и сделаем в следующем разделе предлагаемой работы.

Результаты и их обсуждение

КПД цикла Карно с реальным и идеальным газом в качестве рабочего тела

Для решения задачи по сравнительному исследованию циклов Филиппса и Карно с рабочим телом «реальный газ» воспользуемся рис. 1 под названием «Циклы Филиппса и Карно с рабочими телами «реальный» и «идеальный газы» в координатах давление–объём». Примем, что температуры изотерм цикла Карно равны соответствующим температурам цикла Филиппса (рис. 1), а верхняя изотерма цикла Филиппса полностью совпадает с верхней изотермой цикла Карно. Кроме того, также как и ранее будем считать, что теплоёмкости как реального, так и идеального газа не зависят ни от температуры, ни от объёма в рассматриваемых пределах изменения параметров цикла Карно, что приводит к «сокращению» адиабат и позволяет нам избежать необходимости их учёта при рассмотрении КПД процесса. И наконец, совпадение верхних изотерм цикла Филиппса и цикла Карно делает возможным утверждение о различии этих циклов в отношении КПД, только если будет доказано, что объёмно-механические работы на их нижних изотермах отличаются друг от друга. Как мы установили ранее, для цикла Филиппса с попеременным участием идеального и реального газа в качестве рабочего тела рассматриваемая работа на нижней изотерме определяется формулой

$$A_{CD} = A_{cd} + \Delta_{CD}. \quad (21^*)$$

Соответственно «рабочий» КПД с реальным газом в этом случае представлен соотношением

$$\eta_{rAF} = \frac{(A_{AB} - \Delta_{AB}) + (A_{CD} - \Delta_{CD})}{Q_{AB}} = \frac{A_{ab} + A_{cd}}{Q_{ab}} = \frac{A_{ab} + A_{cd}}{Q_{AB}}. \quad (32^*)$$

Аналогичные формулы для цикла Карно будут выглядеть следующим образом:

$$A_{LM} = A_{lm} + \Delta_{LM}, \quad (34)$$

$$\eta_{rAK} = \frac{(A_{AB} - \Delta_{AB}) + (A_{LM} - \Delta_{LM})}{Q_{AB}} = \frac{A_{ab} + A_{lm}}{Q_{ab}} = \frac{A_{ab} + A_{lm}}{Q_{AB}}. \quad (35)$$

В случае использования идеального газа в качестве рабочего тела между объёмно-механической работой, производимой на верхних и нижних изотермах термодинамического цикла, существует вполне однозначное соответствие, определяемое только отношением абсолютных температур. Данное обстоятельство приводит к равенству логарифмов отношений соответствующих объёмов идеального газа и, следовательно, равенству отношений самих объёмов идеального газа [5, стр. 83–86]. В тоже время и работы A_{CD} и A_{LM} при этих обстоятельствах равны друг другу. Однако в силу того, что в общем случае невозможно вывести сколько-нибудь точную функциональную зависимость изменения давления газа реального при изменении давления газа идеального (это подтверждается, в частности, самим введением понятия «летучесть» и наличием множества уравнений для описания состояния реального газа [8, стр. 140–142, 132–136]), то можно утверждать, что

величины A_{cd} и A_{lm} не равны друг другу. Это обстоятельство позволяет записать следующее соотношение:

$$A_{cd} \neq A_{lm}. \quad (36)$$

Аналогичная ситуация наблюдается и с величинами Δ_{CD} и Δ_{LM} :

$$\Delta_{CD} \neq \Delta_{LM}. \quad (37)$$

Таким образом, можно констатировать, что при использовании одного и того же реального газа в качестве рабочего тела «рабочий» КПД цикла Филиппа и «рабочий» КПД цикла Карно не равны друг другу, и это отличие $\Delta\eta_{rA}$, на основании формул (32*) и (35), можно определить с использованием следующего соотношения:

$$\Delta\eta_{rA} = \frac{|\Delta_{CD} - \Delta_{LM}|}{Q_{AB}} = \frac{|\Delta_{CD} - \Delta_{LM}|}{Q_{ab}}. \quad (38)$$

В отношении «теплого» КПД $\Delta\eta_{rQ}$ можно утверждать, что никаких изменений не наблюдается, т.е. что в этом случае справедливо равенство

$$\Delta\eta_{rQ} = 0. \quad (39)$$

Перед заключительным обсуждением полученных соотношений необходимо отметить, что многие рассуждения, приведённые в литературе в отношении химической энергии идеального газа, содержат в себе внутреннее противоречие. Действительно, в монографии Д. Эверта [4, стр. 70–71] напрямую говорится, что химический потенциал идеального газа μ , который равен его молярной свободной энергии Гиббса, определяется равенством

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln P, \quad (40)$$

где $\mu^0(T)$ – стандартное значение химического потенциала идеального газа.

Иными словами, химический потенциал идеального газа является функцией его давления или объёма при фиксированной температуре. С другой стороны, в монографии И. Пригожина [5, стр. 157–158] читаем: «Из уравнения состояния идеального газа следует, что полная внутренняя энергия при фиксированной температуре не зависит от объёма, т.е. энергия идеального газа зависит только от температуры». В рассматриваемых нами изотермах, с одной стороны, происходит изменение химической энергии, которую принято, как правило, считать частью внутренней энергии, с другой – эти изменения отсутствуют. Для преодоления этого противоречия рассмотрим взаимосвязь между объединённым уравнением термодинамики и химической энергией (в нашем случае для одного моля) идеального газа.

Объединённое уравнение термодинамики и химическая энергия идеального газа

В соответствии с Л. Антроповым [9, стр. 11]: «Для обратимых систем первое и второе начала (законы) термодинамики можно представить в виде четырёх не сводимых друг другу характеристических термодинамических функций:

$$U = TS - PV \quad (41)$$

Для нашего рассмотрения достаточно одной из них, а именно – внутренней энергии. В случае системы с химическими превращениями [9, стр. 14] последнее уравнение следует расширить, включив в него слагаемое, отвечающее химической энергии:

$$U = TS - PV + \sum \mu_i n_i \quad (42)$$

Полный дифференциал этой функции равен [9, стр. 15]

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i \quad (43)$$

Перепишем последнее уравнение для одного моля идеального газа, принимающего участие в изотермическом процессе. Тогда получаем:

$$dU = TdS - PdV - VdP + d\mu \quad (44)$$

Известно, что химический потенциал одного моля идеального газа определяется формулой (40). Тогда его дифференциал при постоянной температуре будет выглядеть следующим образом:

$$d\mu = \frac{RT}{P} dP. \quad (45)$$

Подстановка последнего соотношения в уравнение, стоящее перед ним, и преобразование его с учётом термического уравнения состояния, записанного для одного моля идеального газа, а также сокращение подобных членов позволяют получить уже известную нам характеристическую функцию для внутренней энергии:

$$dU = TdS - PdV. \quad (46)$$

Следовательно, можно утверждать, что введение химической энергии в объединённое уравнение термодинамики, описывающее состояние одного моля идеального газа, математически никоим образом не влияет на вид этого уравнения, а значит и других термодинамических функций, получаемых на его основе. С другой стороны, опираясь на основные положения физической химии [2], в этом случае можно говорить о протекании эндотермической химической реакции в квазистатических условиях, в рамках которой происходит изменение энергии Гиббса рассматриваемой системы в точности равно объёмно-механической работе, совершаемой ею, а также количеству тепла, поглощаемому системой в результате протекания данного процесса.

Выводы

В рамках данной работы установлено, что КПД квазистатических циклов Филиппа и Карно определяется, в том числе, и свойствами реального газа. С точки зрения термодинамики [9, стр. 16–19; 10; 11; 12, 13, 14, 15, 16] этот результат вполне ожидаем, так как известно, что при равновесном протекании электрохимических реакций сторонняя работа, осуществляемая за счёт химической энергии, может происходить как с поглощением, так и с выделением тепла. С другой стороны, разные термодинамические циклы, даже при полном совпадении, например, верхних изотерм и «взаимоуничтожении» у каждого из этих циклов адиабат, имеют существенно различающиеся параметры по давлению и(или) объёму на нижних изотермах. Данное обстоятельство приводит, например, для циклов Филиппа и Карно, в случае использования в них в качестве рабочего тела идеального газа, к производству на этом этапе одного и того же количества работы. В случае же использования в данных циклах газа реального, в силу зависимости его параметров, в частности, давления от объёма, по законам отличным от уравнения состояния идеального газа и как правило с относительным снижением давления при росте их объёма, объёмно-механические работы на этом этапе, а значит и в рассматриваемых циклах в общем случае будут различными. Иными словами, количество объёмно-механической работы, произведённое квазистатической системой, является функцией не только количества тепла, поглощённого ею, но и величины изменения химической энергии, происшедшего в ней в результате рассматриваемого процесса. Очевидно, что аналогичная ситуация, с точностью до знака, будет наблюдаться и при совершении работы над системой. Кроме того, следует отметить, что при функционировании двигателей в зоне давлений выше точки пересечения изотерм реального и идеального газа следует ожидать эффект, противоположный рассмотренному, т.е. не понижение, а повышение «рабочего» КПД тепловых машин Филиппа и Карно.

Резюмируя сказанное, на основании проведённой работы можно сделать следующие выводы:

1. Существующая формулировка теоремы Карно, которая, например, в монографии И. Пригожина [5, стр. 83] представлена в следующем виде: «... коэффициент полезного действия обратимого теплового двигателя максимален, не зависит от свойств теплового двигателя и является функцией температур только горячего и холодного резервуаров:

$$\eta = 1 - \frac{Q_B}{Q_A} = 1 - f(t_1, t_2) \quad (47)$$

где $f(t_1, t_2)$ – функция только температур t_1 и t_2 горячего и холодного резервуаров» справедлива только для рабочего тела «идеальный газ».

2. В общем случае, на основании приведенных вычислений, теорема Карно может быть сформулирована, например, так: «Коэффициент полезного действия обратимого теплового двигателя максимален, не зависит от свойств теплового двигателя и является функцией температур только горячего и холодного резервуаров:

$$\eta = 1 - f(t_1, t_2) \quad (48)$$

где $f(t_1, t_2)$ – функция только температур t_1 и t_2 горячего и холодного резервуаров. Данная формулировка справедлива только для рабочего тела «идеальный газ». В случае использования в качестве рабочего тела «реальный газ» коэффициент полезного действия теплового двигателя, помимо зависимости от температур горячего и холодного резервуаров,

является функцией термодинамических характеристик рабочего тела и типа теплового двигателя, а своего максимального значения для данного вида рабочего тела и типа двигателя он достигает при наличии обратимости рассматриваемой системы».

Литература

1. Киселёв В.Г. Парадокс Гиббса и его решение // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2016. № 11-12. С. 129–137.
2. Киселёв В.Г. Изотермическое расширение идеального газа и химическое сродство // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2017. Т. 19. № 11-12. С. 142–151.
3. Киселёв В.Г. Тепловые машины Филиппа и Карно с точки зрения теории термодинамических потенциалов // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2018. Т. 20. № 9-10. С. 154–165.
4. Эверетт Д. Введение в химическую термодинамику: монография. М.: «Издательство иностранной литературы», 1963. 279 с.
5. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур: монография // М: Мир, 2002. 461 с.
6. Исаев С. И. Курс химической термодинамики. М.: «Машиностроение» 1975. 255 с.
7. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов: монография. М.: «Химия», 1976. 488 с.
8. Карапет'янц М.Х. Химическая термодинамика: монография. М.–Л.: «Государственное научно-техническое издательство химической литературы», 1953. 611 с.
9. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: монография. М.: «Высшая школа», 1975. 568 с.
10. Gibbs J. Willard. The Collected Works. N.Y. London–Toronto: Longmans, Green and Co. 1928. T. 1. XXVIII. pp.434.
11. Thomson W., Mathematical and Physical Papers. 1882. Article «On the dynamical theory of heat» 1851. VI. pp. 174–232.
12. Ihnatovych V. Study of the possibility of eliminating the Gibbs paradox within the framework of classical thermodynamics. Preprint at <http://arxiv.org/pdf/1306.5737>. 2014.
13. Ihnatovych V. The logical foundations of Gibbs' paradox in classical thermodynamics. Preprint at <http://arxiv.org/pdf/1305.0742>. 2014.
14. Ihnatovych V On the incorrectness of the proof of the Gibbs theorem on the entropy of a mixture of ideal gases, which was given by J. W. Gibbs. Preprint at <http://arxiv.org/pdf/1804.08721>. 2018.
15. Ihnatovych V. Explanation of the Gibbs paradox. URL: <https://zenodo.org/record/2908285>.
16. Ihnatovych Volodymyr. Explanation of the Gibbs paradox. Zenodo. 2019, May 18. <http://doi.org/10.5281/zenodo.2908285>.

Авторы публикации

Киселев Владимир Геннадьевич – д-р.техн. наук, профессор кафедры «Атомная и тепловая энергетика» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. E-mail: kis_vg@mail.ru.

References

1. Kiselyov VG. Paradoxs Gibbsa i ego reshenie. *Power engineering: research, equipment, technology*. 2016;11-12:129–137.
2. Kiselyov VG. Izotermicheskoe rasshirenie ideal'nogo gaza I himicheskoe srodstvo. *Power engineering: research, equipment, technology*. 2017;19(11-12): 142–151.
3. Kiselyov VG. Teplovye mashiny Filipisa I Karno s tochki zreniya teorii termodinamicheskikh potencialov *Power engineering: research, equipment, technology*. 2018; 20(9-10):154–165.
4. Everet D. *Vvedenie v himicheskuyu termodinamiku*: monografiya. Everet. M.: «Izdatel'stvo inostrannoj literatury», 1963.
5. Prigozhin I., Kondepudi D. *Sovremennay termodinamika. Ot teplovykh dvigatelej do dissipativnykh struktur*. M: Mir, 2002.
6. Isaev SI. *Kurs himicheskoy termodinamiki*. M: «Mashinostroenie» 1975.
7. Izmajlov NA. *Elektrohimiya rastvorov*: monografiya. M: «Himiya», 1976.
8. Karapet'yanc MH. *Himicheskaya termodinamika*. monografiya. M.–L.: «Gosudarstvenno-nauchno-tekhnicheskoe izdatel'stvo himicheskoy literatury», 1953.
9. Antropov LI. *Teoreticheskaya elektrohimiya*: monografiya. M: «Vysshaya shkola», 1975.
10. Gibbs J. Willard. *The Collected Works*. N. Y. London - Toronto: Longmans, Green and Co., 1928. T. 1. XXVIII. pp. 434.

11. Thomson W. Mathematical and Physical Papers. 1882. *Article «On the dynamical theory of heat»* 1851. pp. 174-232.
12. Ihnatovych V. Study of the possibility of eliminating the Gibbs paradox within the framework of classical thermodynamics. Preprint at <http://arxiv.org/pdf/1306.5737>. 2014.
13. Ihnatovych V. *The logical foundations of Gibbs' paradox in classical thermodynamics*. Preprint at <http://arxiv.org/pdf/1305.0742>. 2014.
14. Ihnatovych V *On the incorrectness of the proof of the Gibbs theorem on the entropy of a mixture of ideal gases, which was given by J. W. Gibbs*. Preprint at <http://arxiv.org/pdf/1804.08721>. 2018.
15. Ihnatovych V. Explanation of the Gibbs paradox. Available at :URL: <https://zenodo.org/record/2908285>.
16. Ihnatovych Volodymyr. *Explanation of the Gibbs paradox*. Zenodo. 2019, May 18. Available at: doi.org/10.5281/zenodo.2908285.

Authors of the publication

Vladimir G. Kiselev – Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia.

Поступила в редакцию

28 марта 2019 г.