

УДК 621.435:536.7

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ЦИКЛЫ РАБОТЫ ТЕПЛОВЫХ МАШИН

© 2015 Е. Л. Михеенков

Самарский государственный аэрокосмический университет
имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет)

Рабочим телом в процессах расширения циклов тепловых машин являются продукты сгорания горючих. Общим свойством всех горючих веществ является факт их состава – все они являются углеводородами, т.е. их молекулы состоят из атомов углерода и водорода. В статье рассмотрены только свойства продуктов стехиометрического сгорания горючего в среде атмосферного воздуха. Продукты сгорания представляют собой смесь окислов составляющих элементов CO_2 , H_2O и основного элемента воздуха – азота N_2 . Именно продукты сгорания определяют процессы расширения в наиболее распространённом цикле работы энергетических установок – цикле Брайтона. В статье проверяется привлечение методов статистической физики для описания свойств продуктов сгорания.

Энергетические установки, углеводороды, стехиометрическое горение, продукты горения, расчётные методы, статистическая физика, термодинамические свойства.

doi: 10.18287/2412-7329-2015-14-2-129-136

Техническая термодинамика оперирует при анализе состояния веществ и энергетики процессов термическими уравнениями, потенциалами, исходя из предположения молекулярного строения вещества, находящегося в различных фазовых состояниях. Термодинамика позволяет анализировать все природные явления с единой точки зрения, поэтому естественными были появления разделов химической термодинамики с расчётом свойств веществ и химических превращений на основе термодинамических потенциалов.

Более подробное рассмотрение явлений природы лежит в основе *статистической термодинамики*, дающей единую связь микро - и макромоделей свойств всех веществ, объясняющей с единой точки зрения все физические, химические и электрические процессы.

Рассмотрим основы подхода статистической физики к законам термодинамики. Имеется два фактора: температура и мера неупорядоченности движений образующих её микрочастиц – энтропия S . Интересной является связь термодинамической температуры с энтропией. Под термоди-

намической температурой понимается такая величина, которая при стремлении к нулю сопровождается снижением внутренней микроскопической неупорядоченности (и следовательно, энтропии). Достижение наивысшей упорядоченности соответствует понятию абсолютного нуля термодинамической температуры тел. Термодинамическая температура тел от абсолютного нуля может быть переведена в энергетическое измерение умножением на число k , называемое *постоянной Больцмана*: $k = 1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹.

На основании первого начала термодинамики $dU = TdS - PdV$, откуда $\left(\frac{dU}{dV}\right)_T = T\left(\frac{dS}{dV}\right)_T - P$. Для идеального газа взаимодействие молекул не учитывается, а энтальпия зависит от концентрации частиц в единице объёма. Внутренняя неупорядоченность идеального газа при постоянной температуре

$$\left(\frac{dS}{dV}\right)_T = \text{const} \frac{N}{V} = k \frac{N}{V}.$$

Уравнение состояния идеального газа $PV = NkT$. Для моля число частиц $N = N_A = 6,02204 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро,

т.е. для грамм-моля идеального газа $PV_m = RT$ и универсальная газовая постоянная $R = kN_A = 8,3143 \text{ Дж}\cdot\text{гмоль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, а величина k фактически является газовой постоянной единичной молекулы.

Статистическая термодинамика оперирует теми же термодинамическими потенциалами, что и классическая: внутренней энергией U , энтальпией H , свободной энергией (Гельмгольца) F и свободной энтальпией (энергией Гиббса) G :

$$U = U(S, V), H = H(S, P),$$

$$F = F(T, V) \text{ и } G = G(T, P).$$

Молекулы могут быть одноатомными, но большинство веществ имеют двухатомные структуры. Если молекулы образованы атомами одного и того же элемента, то их называют *гомоядерными*, а если молекулы создаются разными элементами, то их называют *гетероядерными*. Внутреннее состояние молекул определяется типом электронного состояния, а также характером колебательных и вращательных состояний. Двухатомные молекулы имеют только одну степень свободы колебательного движения атомов по линии центров атомов и две степени свободы вращательного движения. Характер электронного состояния молекулы зависит от того, является ли её электронная оболочка замкнутой как у атомов инертных газов, или нет, а также от того – скомпенсированы ли в ней собственные моменты количества движения (спины) электронов или нет.

У Больцмана основным является принцип, что между энтропией S и статистическим весом неупорядоченности W имеется однозначная связь $S = f(W)$.

С учётом того, что статистический вес макросостояния является величиной мультипликативной, а энтропия тела – аддитивной, следует понимать, что если тело состоит из двух практически совершенно независимых частей, которые можно обозначить индексами 1 и 2, то соотношения между статистическим весом W и энтропией S макротела в целом и со-

ставляющими элементами должны подчиняться системе:

$$W = W_1 W_2,$$

$$S = S_1 + S_2.$$

Данный подход принят при рассмотрении балансов энергий и энтропии. В каждом стабильном электронном состоянии двухатомной молекулы сила взаимного притяжения образующих её атомов уравнивается силой электрического отталкивания между их ядрами. Это равновесие имеет место при определённом значении межъядерного расстояния r_e , при котором потенциальная энергия молекулы минимальна. Внешние воздействия выводят атомные ядра в молекуле из равновесия, вследствие чего расстояния между ними изменяются на $\Delta r = r - r_e$. Это вызывает обратную реакцию со стороны внутримолекулярных сил, которые стремятся вернуть молекулу в состояние равновесия, что и является причиной возникновения колебаний ядер внутри молекулы. При малых отклонениях ядер из положения равновесия ($\Delta r \ll r_e$) возвращающая сила пропорциональна Δr ($f = -k_e \Delta r$, где k_e – силовая постоянная молекулы), и ядра колеблются по гармоническому закону с частотой ω_e :

$$\omega_e = \sqrt{\frac{k_e}{\mu}},$$

где μ – приведённая масса молекулы АВ;

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}, \text{ где } m_A \text{ и } m_B \text{ – массы атомов}$$

А и В.

При больших отклонениях от положения равновесия ($\Delta r \sim r_e$) возвращающая сила определяется степенями Δr , что порождает ангармонические колебания. Увеличение внешнего воздействия может вызвать распад молекулы на два несвязанных между собой атома. Достаточно сильные внешние воздействия вызывают и развитие вращательных движений молекул.

В первом приближении молекула может рассматриваться как *гармонический осциллятор* – система с внутренней

упругой связью, способная совершать гармонические *колебательные* движения, а с другой стороны – как *жесткий ротор*, т.е. как система двух материальных точек, находящихся на неизменном расстоянии друг от друга и имеющая возможность *вращаться* вокруг осей, перпендикулярных линии центров атомов. Квантовая механика приводит к следующим возможным значениям энергии гармонического осциллятора, характеризуемого частотой колебания ω_e :

$$\varepsilon_{кл.д.м}^{2.о.} = hc \omega_e (v + 1/2),$$

где v – *колебательное квантовое число*, которое может иметь значения 0, 1, 2, ... Значению $v = 0$ соответствует основное колебательное состояние гармонического осциллятора, $v = 1$ – первое возбуждение и т.д. Смежные уровни энергии гармонического колебания осциллятора отстоят друг от друга на одну и ту же величину $hc\omega_e$, причём величина его энергии может быть сколь угодно большой. Но в действительности при некоторой частоте ν_{\max} происходит распад, диссоциация молекулы на два атома.

Статистические суммы Q атомов и молекул представляются в виде

$$Q = Q_{nc} Q_{вн},$$

где Q_{nc} – поступательная составляющая статистической суммы, а $Q_{вн}$ – внутренняя составляющая:

$$Q_{nc} = \sum e^{-\frac{\varepsilon_{nc}}{RT}};$$

$$Q_{вн} = \sum g_{вн} e^{-\frac{\varepsilon_{вн} - \varepsilon_{вн,0}}{RT}}.$$

В первом выражении для Q_{nc} сумма берётся по всем возможным состояниям поступательного движения атомов или молекулы и через ε_{nc} обозначена энергия их поступательного движения (причём при температуре абсолютного нуля $\varepsilon_{nc,0} = 0$). Во втором выражении для $Q_{вн}$ сумма берётся по всем возможным внутренним энергетическим состояниям атома или молекулы, определяемым статистическим весом $g_{вн}$ и энергией $\varepsilon_{вн}$. Посту-

пательные составляющие термодинамических функций *зависят от двух параметров состояния* (V и T или P и T), тогда как внутренние составляющие *зависят только от температуры газа*. Определяющие пары V и T или P и T выбираются в зависимости от рассматриваемых задач – говорят о процессах при постоянном объёме и температуре или при постоянном давлении и температуре.

Основной характеристикой способности тела совершать *вращательные* движения является его момент инерции. Момент инерции *жесткого ротора*, состоящего из двух материальных точек с массами m_A и m_B , находящихся на неизменном расстоянии r_e , равен произведению приведённой массы ротора на квадрат расстояния $I_e = \mu r_e^2$. Квантовая механика определяет энергию *жесткого ротора* при вращательном движении молекулы следующим выражением:

$$\varepsilon_{вр.д.м}^{ж.р.} = hc B_e J(J + 1),$$

где B_e – вращательная постоянная жесткого ротора, связанная с его моментом инерции соотношением $B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_e}$ и J –

вращательное квантовое число, способное принимать значения 1, 2, 3, Интервалы между смежными уровнями энергии жесткого ротора меняются одинаковыми порциями по мере увеличения квантового числа J , и величина вращательной энергии может быть сколько угодно большой.

Приняв, что колебательные и вращательные движения двухатомной молекулы независимы и ограничившись только основным электронным состоянием, можно определить внутреннюю составляющую статистической суммы в виде

$$Q_{вн.д.м}^{2.о.ж.р.} = g_0^{эл} Q_{кл}^{2.о} Q_{вр}^{ж.р.},$$

где

$$Q_{кл}^{2.о} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{hc}{kT} \omega_e v}, \quad Q_{вр}^{ж.р.} = \sum_J (2J + 1) e^{-\frac{hc}{kT} B_e J(J+1)}$$

– статистические суммы гармонического

осциллятора и жёсткого ротатора. Если ввести обозначение $\theta = hcw_e / k$ и назвать эту величину *характеристической колебательной температурой* (она имеет размерность температуры), то для двухатомных молекул в приближении *гармонический осциллятор – жёсткий ротатор* (г.о.ж.р) внутренняя составляющая может быть представлена в виде

$$[U_m(T) - U_m(0)]_{\text{вн.д.м}}^{\text{г.о.ж.р}} = R\theta \left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right)^{-1} + RT;$$

$$[S_m(T)]_{\text{вн.д.м}}^{\text{г.о.ж.р}} = R \ln g_0^{\text{эл}} - R \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right) + R \frac{\theta}{T} \left(e^{\frac{\theta}{T}} - 2 \right)^{-1} + R \ln \frac{k}{\sigma hc B_e} + R \ln T + R;$$

$$[\Phi_m(T)]_{\text{вн.д.м}}^{\text{г.о.ж.р}} = R \ln g_0^{\text{эл}} - R \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right) + R \ln \frac{k}{\sigma hc B_e} + R \ln T;$$

$$[C_m(T)]_{\text{вн.д.м}}^{\text{г.о.ж.р}} = R \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right)^{-1} + R.$$

На базе вышеизложенного получена система определения свойств и потенциалов веществ. Свойства веществ в статистической термодинамике определяются степенями свободы движения. Для одноатомных молекул основные свойства определяются тремя степенями свободы – перемещения по трём координатам. На каждую степень свободы приходится энергия, равная $0,5R$. Для идеального газа 1-атомные молекулы не взаимодействуют при хаотическом движении друг с другом и поэтому для них теплоёмкость не зависит от температуры и равна $3/2 R$. Вращательные и колебательные движения равны 0. Поэтому для одноатомных идеальных газов изохорная теплоёмкость равна $3/2R$, изобарная теплоёмкость – $5/2R$, а показатель адиабаты равен 1,66 вне зависимости от температуры.

Для большинства газов (двух- и более атомных) даже в идеальной постановке вопроса при тепловом движении молекул кроме трёх степеней свободы поступательного движения следует учитывать

$$Q_{\text{вн.д.м}}^{\text{г.о.ж.р}} = g_0^{\text{эл}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}} \cdot \frac{8\pi^2 I_e k T}{\sigma h^2},$$

где σ – число симметрии: $\sigma = 2$ – для гомоядерных и $\sigma = 1$ – для гетероядерных молекул.

Для внутренних составляющих термодинамических функций и теплоёмкости молей идеальных двухатомных газов в приближении г.о.ж.р получаются зависимости:

одну степень колебательного движения, две степени вращательного движения для линейных молекул или три – для нелинейных молекул. На долю колебательного движения остается $3n-5$ или $3n-6$ степеней свободы, где n – число атомов в молекуле. Окончательно имеем:

- для линейных (включая двухатомные) $C_V = \frac{5}{2}R + \sum_1^{3n-5} C_E \left(\frac{\theta}{T} \right);$

- для нелинейных многоатомных молекул $C_V = 3R + \sum_1^{3n-6} C_E \left(\frac{\theta}{T} \right).$

В расчётные формулы входит одна из функций Эйнштейна: для теплоёмкости C_E , для внутренней энергии U_E , для энергии Гельмгольца F_E , для энтропии S_E .

Приведём формулы Эйнштейна для расчёта вышеперечисленных термодинамических характеристик веществ как функций от x . Сам же аргумент $x = \frac{\theta}{T} = \frac{h\omega}{kT} = 4,798 \cdot 10^{-11} \frac{\omega}{T}$, где ω – одна из определяющих частот колебания.

Для внутренней энергии

$$\frac{U_E}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C_E dT = R \frac{x}{e^x - 1}.$$

Для энергии Гельмгольца (максимальной работы вещества)

$$-\frac{F_E}{T} = \int \frac{dT}{T} \int C_E dT = -R \ln(1 - e^x).$$

Для энтропии

$$S_E = -\frac{\partial F_E}{\partial T} = R \frac{x}{e^x - 1} - R \ln(1 - e^x).$$

Для теплоёмкости функция Эйнштейна представляется в виде зависимости от величины x :

$$C_E = R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}.$$

Например, по [1] для CO_2 (линейная молекула) число частот $m = 3 \cdot 3 - 5 = 4$. Из этих четырёх частот одна ($\omega = 954$) вырождена дважды, поэтому

$$C_V = \frac{5}{2} R + 2C_E\left(\frac{954}{T}\right) + C_E\left(\frac{1920}{T}\right) + C_E\left(\frac{3360}{T}\right).$$

В [1] приводится табл. 1.

Таблица 1. Величины $\theta = \beta\omega$ для некоторых газов

Двуатомные газы		Многаатомные газы			
Газ	θ	Газ	θ_1	θ_2	θ_3
H_2	6130	CO_2	954(2)	1920	3360
Cl_2	801	N_2O	842(2)	1840	3190
Br_2	461	H_2O	2280	5150	5360
O_2	2224	SO_2	750	1650	1950
N_2	3350	NH_3	1360	2330(2)	4470(2)
HCl	2998	CH_4	1870(3)	2180(3)	4170(2)
NO	2705				4320
CO	3085				

Таким образом, для продуктов стехиометрического сгорания углеводородов CO_2 , H_2O и N_2 расчётные зависимости изобарной теплоёмкости от температуры выглядят следующим образом:

- для CO_2 зависимость получается по изохорной теплоёмкости

$$C_{P_{\text{CO}_2}} = \frac{7}{2} R + 2C_E\left(\frac{954}{T}\right) + C_E\left(\frac{1920}{T}\right) + C_E\left(\frac{3360}{T}\right); \quad (1)$$

- для H_2O

$$C_{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{7}{2} R + C_E\left(\frac{2280}{T}\right) + C_E\left(\frac{5150}{T}\right) + C_E\left(\frac{5360}{T}\right); \quad (2)$$

- для N_2

$$C_{P_{\text{N}_2}} = \frac{7}{2} R + C_E\left(\frac{3350}{T}\right). \quad (3)$$

Следует заметить, что теплоёмкости по этим зависимостям получаются в

кал/моль·град. Напомним, что в статистической физике количество вещества в моле измеряется в г, а объём моля измеряется в л или м^3 .

Если рассматривать отношение теплоёмкости к газовой постоянной, как это проводилось в расчётах и будет показано ниже, то размерность теплоёмкости определяется размерностью газовой постоянной.

Ниже приведены расчёты в среде Excel для N_2 , H_2O и CO_2 с шагом по температуре через 100 К от 300 до 3000 К.

В табл. 2 приведены результаты расчёта и итоговые цифры с меньшим шагом и на рис. 1-3 – графики изменения отношения изобарной теплоёмкости к своей газовой постоянной от абсолютной температуры при расчёте по формулам Бродского, приведённым выше, а также по табличным данным Квасникова [2] и Глушко [3].

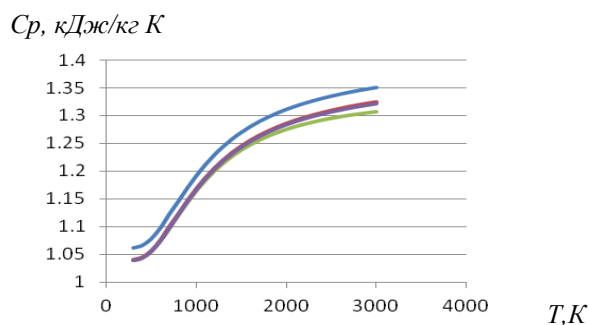


Рис.1. Изобарная теплоёмкость азота N_2 в зависимости от температуры

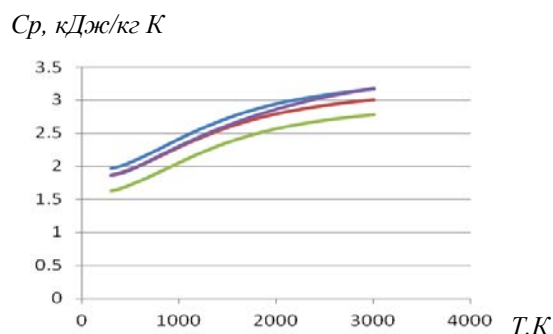


Рис.2. Изобарная теплоёмкость паров H_2O

Из анализа таблиц и графиков рис. 1–3 можно сделать вывод, что значения изобарной теплоёмкости, определённые расчётом с использованием методов статистической физики, хорошо совпадают для азота и двуокиси углерода и менее – для паров воды. Требуются дополнительные уточнения расчётов для паров воды.

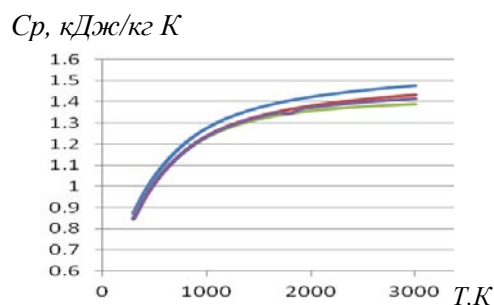


Рис.3. Изобарная теплоёмкость CO_2 в зависимости от температуры

Таблица 2. Расчёт изобарной теплоёмкости для N_2 , H_2O и CO_2

АЗОТ	$C_p N_2 / R = 7/2 + C_E(3350/T)$									
T, K	300	600	900	1200	1500	1800	2100	2400	2700	3000
$X=3350/T$	11,166	5,583	3,722	2,792	2,233	1,861	1,595	1,396	1,240	1,166
C_E/R	0,0017	0,1181	0,3518	0,5423	0,670	0,755	0,812	0,852	0,881	0,902
C_{pN_2}/R	3,5017	3,6181	3,8518	4,042	4,170	4,255	4,312	4,352	4,381	4,402
Пар H_2O	$C_p H_2O / R = 7/2 + C_E(2280/T) + C_E(5150/T) + C_E(5360/T)$									
$x(2280/T)$	7,6	3,8	2,533	1,9	1,52	1,26	1,086	0,95	0,844	0,76
$x(5150/T)$	17,16	8,583	5,722	4,291	3,433	2,861	2,452	2,145	1,907	1,716
$x(5360/T)$	17,86	8,933	5,955	4,466	3,573	2,977	2,552	2,233	1,985	1,786
$C_E 2280$	0,0289	0,338	0,601	0,746	0,828	0,876	0,907	0,928	0,942	0,953
$C_E 5150$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,013	0,107	0,259	0,406	0,526	0,619	0,690	0,744	0,787
$C_E 5360$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,092	0,234	0,379	0,501	0,597	0,670	0,727	0,771
C_{pH_2O}/R	3,528	3,862	4,301	4,74	5,113	5,403	5,62	5,789	5,914	6,011
CO_2	$C_p CO_2 / R = 7/2 + 2 \cdot C_E(954/T) + C_E(1920/T) + C_E(3360/T)$									
$x(954/T)$	3,18	1,59	1,06	0,795	0,636	0,53	0,454	0,397	0,35	0,318
$x(1920/T)$	6,4	3,2	2,13	1,6	1,28	1,066	0,914	0,8	0,71	0,64
$x(3360/T)$	11,2	5,6	3,73	2,8	2,24	1,866	1,6	1,4	1,24	1,12
$C_E 954$	0,4578	0,8135	0,9114	0,949	0,967	0,977	0,983	0,986	0,990	0,991
$C_E 1920$	0,0682	0,453	0,693	0,811	0,873	0,910	0,933	0,948	0,959	0,966
$C_E 3360$	0,0017	0,116	0,349	0,5405	0,669	0,753	0,811	0,851	0,880	0,901
C_{pCO_2}/R	4,485	5,697	6,366	6,749	6,977	7,118	7,21	7,27	7,318	7,351

Таблица 3. Сравнение расчётных и табличных значений изобарной теплоёмкости веществ
ПС газов, кДж/кг К

T, К	300	600	900	1200	1500	1800	2100	2400	2700	3000
Азот										
Квасн.	1,040	1,075	1,146	1,204	1,244	1,272	1,291	1,306	1,316	1,324
Физхим	1,039	1,074	1,143	1,199	1,237	1,262	1,280	1,292	1,300	1,306
Глушко	1,039	1,075	1,145	1,203	1,243	1,270	1,290	1,303	1,313	1,321
Пары воды										
Квасн.	1,865	2,016	2,222	2,42	2,587	2,721	2,821	2,896	2,954	3,009
Физхим	1,628	1,782	1,985	2,187	2,359	2,494	2,596	2,671	2,729	2,77
Глушко	1,866	2,014	2,23	2,44	2,621	2,775	2,905	3,013	3,104	3,179
Двуокись углерода										
Квасн.	0,847	1,076	1,206	1,283	1,330	1,363	1,386	1,404	1,419	1,431
Физхим	0,847	1,076	1,202	1,275	1,318	1,345	1,362	1,374	1,382	1,389
Глушко	0,846	1,075	1,204	1,280	1,327	1,343	1,377	1,392	1,403	1,413

Библиографический список

1. Бродский А.И. Физическая химия. Т. 1. М.-Л.: Госхимиздат, 1948. 488 с.
2. Квасников А.В. Теория жидкостных ракетных двигателей. Ч. 1. Л.: Судпромгиз, 1969. 543 с.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в четырёх томах. Т. 1, кн. 1. М.: Наука, 1978. 497 с.

Информация об авторе

Михеенков Евгений Леонтьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры теплотехники и тепловых двигателей, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет). E-mail: Eugene.mikh@gmail.com. Область научных интересов: термодинамика циклов тепловых машин, теплопередача.

STATISTICAL PHYSICS AND CYCLES OF OPERATION OF HEAT ENGINES

© 2015 E. L. Mikheenkov

Samara State Aerospace University, Samara, Russian Federation

Products of fuel combustion are the working body in the process of expansion cycles of heat engines. The composition of all combustibles is their common property – all of them are hydrocarbons, i.e., their molecules consist of carbon and hydrogen atoms. The article deals only with the properties of the products of fuel stoichiometric combustion in atmospheric air. The combustion products are a mixture of oxides of constituent elements of CO₂, H₂O and the main element of air – nitrogen N₂. It is the products of combustion that determine the expansion processes in the most widespread operation cycle of power plants – the Brayton cycle. This article is an attempt to use the methods of statistical physics to describe the properties of combustion products.

Power plants, hydrocarbons, stoichiometric combustion, combustion products, computational methods, statistical physics, thermodynamic properties.

References

1. Brodsky A.I. *Fizicheskaya khimiya. T. 1* [Physical chemistry. V.1]. M-L.: Goskhimizdat Publ., 1948. 488 p.
2. Kvasnikov A.V. *Teoriya zhidkostnykh raketnykh dvigateley. Ch. 1.* [Theory of liquid rocket engines. Part 1]. Leningrad: Sudpromgiz Publ., 1969. 543 p.
3. *Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv. Spravochnoe izdanie v chetyrekh tomakh. Tom 1, kn. 1* [Thermodynamic properties of individual substances. Reference book in four volumes. V. 1, Book 1]. Moscow: Nauka Publ., 1978. 497 p.

About the author

Mikheenkov Eugene Leontievich, Candidate of Science (Engineering), Associate Professor of the Department of Heat Engineering and Heat Engines, Samara State

Aerospace University, Samara, Russian Federation. E-mail: Eugene.mikh@gmail.com. Area of Research: thermodynamics cycles of heat engines, heat transfer.