# ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ПЕРЕНОСА

*УДК 541.121*

***B. Andresen*[1], *P. Salamon*[2], *А. М. Цирлин*[3]**

## СТУПЕНЧАТАЯ АППРОКСИМАЦИЯ ФУНКЦИЙ И ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

*Рассмотрена аналогия между задачами аппроксимации функций кусочно-постоянными функциями и задачами, возникающими в термодинамике при использовании промежуточных равновесных состояний в необратимых процессах. Получены условия оптимального выбора границ участков постоянства для различных постановок таких задач. Получено решение задачи охлаждения с промежуточными равновесиями и показано, что задача о выборе числа и расположения тарелок в колонне ректификации также является задачей о промежуточных равновесиях.*

***Ключевые слова:*** *минимум производства энтропии, кусочно-постоянные функции, промежуточные равновесные состояния, диссипация энергии.*

**Введение.** Задаче приближения функций полиномами разного типа, гармоническими функциями и сплайнами посвящена обширная литература [1, 2]. Это один из важнейших разделов математического анализа. Значительно меньший интерес исследователей привлекла задача приближения функций кусочно-постоянными (ступенчатыми) функциями. Между тем при таком приближении возникает много интересных задач, часть из которых рассмотрена в этой работе. Особым классом таких задач являются задачи о проведении необратимых термодинамических процессов "от ступени к ступени" с введением промежуточных равновесных состояний [3]. Аппроксимирующая функция $x_s(t)$ целиком определяется той функцией $x(t)$, которую она приближает, и значениями $t_i$, в которых она скачком меняет свое значение от $x(t_i)$ до $x(t_{i+1})$. Значения "точек разрыва" $t_i$ являются искомыми переменными в таких задачах (рис. 1).

Критерии, по которым ищутся эти переменные, могут быть разными. В задачах приближения это может быть расстояние между $x(t)$ и $x_s(t)$ в той или иной метрике или равномерное приближение. Поскольку выбор $t_i$ влияет на функцию $x_s(t)$ только на предшествующем ей и на следующем за ней интервале, то этот выбор должен так минимизировать суммарное различие между $x(t)$ и $x_s(t)$ только на интервале $t_{i-1}$, $t_{i+1}$, чтобы с введением каждой новой точки скачка $t_i$ уменьшение критерия на этом интервале было максимально.

В термодинамике возникает два класса задач, в которых критерием является минимум производства энтропии. Для одного класса задач продолжительность процесса $\tau$ ограничена и задана средняя величина потока энергии или вещества. Нужно найти такой закон изменения интенсивных переменных подсистем, участвующих в обмене, чтобы производство энтропии было минимально. Это задачи о процессах минимальной диссипации [4].

Другой класс задач — задачи о ступенчатых процессах с промежуточными равновесиями. Для самопроизвольно протекающих процессов интенсивные переменные контактирующих друг с другом систем выравниваются в силу уравнений состояния за счет потоков энергии или вещества, возникающих между ними и меняющих их экстенсивные переменные. В таких процессах суммарная энтропия возрастает

[1]Университет Копенгагена, Дания; э-почта: andresen@nbi.ku.dk; [2]Университет Сан Диего, США; э-почта: petersalamo@gmail.com; [3]Институт программных систем имени А. К. Айламазяна РАН. 152021, Ярославская обл., Переславский район, село Веськово, ул. Петра Первого, 4а; э-почта: tsirlin@sarc.botik.ru. Поступила 22.04.2025.

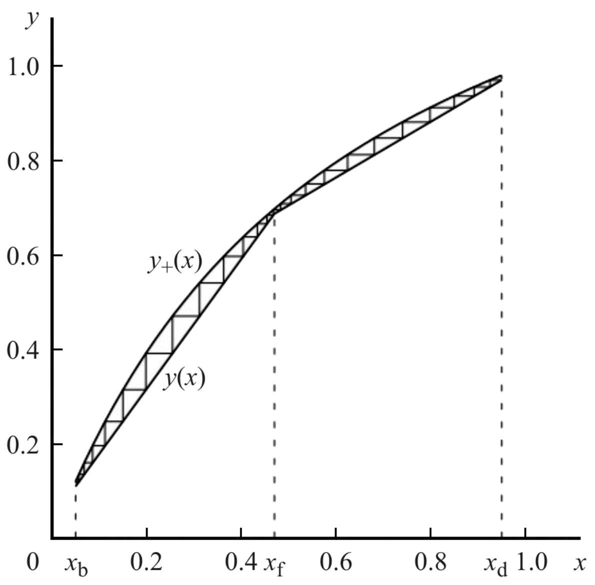


Рис. 1. Аппроксимация монотонной ступенчатой функции

и в том случае, когда их продолжительность не ограничена. Прирост энтропии можно уменьшить за счет введения промежуточных равновесных состояний так, что параметры системы выравниваются с каждым из них "от ступени к ступени". Искомыми переменными являются уровни промежуточного равновесия, когда процесс проходит через несколько состояний, в каждом из которых его интенсивные переменные выравниваются с переменными, характеризующими состояние окружающей среды. Эти состояния желательно выбирать на таком уровне, чтобы уменьшение энтропии оказалось максимально.

Два упомянутых класса задач в определенной степени противоположны друг другу. В задачах о минимальной диссипации время процесса ограничено. В задачах о промежуточных равновесиях каждый процесс выравнивания параметров системы с параметрами промежуточного резервуара длится сколь угодно большое время, так что общая продолжительность процесса возрастает во столько раз, во сколько возрастает число равновесий. Диссипация стремится к нулю лишь при стремлении числа промежуточных равновесий к бесконечности.

В ряде случаев искомой является зависимость числа ступеней $k$ от требуемой степени приближения или числа промежуточных равновесий от прироста энтропии при проведении процесса "от ступени к ступени".

**Задачи ступенчатой аппроксимации.** Пусть задана функция $x(t)$ такая, что существует интеграл $X = \int_0^{t_k} x(t)\,dt$. Производная $\dfrac{dx}{dt} < 0$. Требуется найти такие "точки разрыва" $t_i$, $i = 1, 2, \ldots, k$, чтобы

$$I = \int_0^{t_k} (x(t) - x_s(t))\,dt \quad \to \quad \min / x_s(t) = x(t_i) \quad \text{при} \quad t_{i-1} < t \le t_i\,, \quad t_k - \text{fix}\,. \tag{1}$$

Значение функции $I$ можно записать как

$$I = X - X_s = X - \int_0^{t_k} x_s(t)\,dt = X - \sum_{i=1}^{k} x(t_i)(t_i - t_{i-1})\,, \quad t_0 = 0\,.$$

Условие минимума этого выражения по $t_i$ приводит к краевой задаче

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t_i} (t_i - t_{i-1}) + x(t_i) - x(t_{i+1}) = 0\,, \quad t_0 = 0\,, \quad t_k,\, x(t_k) - \text{fix}\,. \tag{2}$$

Поскольку функция $x(t)$ и ее производная заданы, уравнение (2) определяет зависимость $t_i^* = \Phi(t_{i-1}, t_{i+1})$ — оптимизационное соотношение.

***Оптимизационное соотношение.*** Связь между абсциссами скачков может быть получена и в неявной форме $\Phi(t_{i-1}, t_i, t_{i+1}) = 0$, но в том случае, когда это равенство разрешимо относительно $t_i^*$ и отвечает следующим условиям:

1) $t_{i-1} < \Phi(t_{i-1}, t_{i+1}) < t_{i+1}$;
2) $\Phi(t_{i-1}, t_{i+1}) = \Phi(t_{i+1}, t_{i-1})$ (симметрическая функция);
3) $\Phi(t_{i-1}, t_{i+1}) = \Phi[\Phi(t_{i-1}, t_i^*), \Phi(t_i, t_{i+1})]$.

Последнее равенство соответствует утверждению о том, что значение $t_i^*$ должно быть оптимально не только для $t_{i-1}$, $t_{i+1}$, но и для значений $t$, вычисленных по той же формуле и лежащих между $t_{i-1}$, $t_i$ и между $t_i$, $t_{i+1}$. Этим условиям отвечают функции, реализующие осреднение $t_{i-1}$, $t_{i+1}$, такие как среднее арифметическое или среднее геометрическое этих значений.

*Пример 1*. Пусть

$$x(t) = x_0 - \alpha t\ , \quad t_k = \frac{x_0}{\alpha}\ , \quad x(t_k) = 0\ .$$

Условие (2) примет форму

$$\frac{\alpha(t_i - t_{i+1})}{t_i - t_{i-1}} = \alpha \quad \to \quad t_i = 0.5(t_{i-1} + t_{i+1})\ , \quad t_i = \frac{t_k}{k}\, i\ . \tag{3}$$

Все интервалы между "точками разрыва" должны быть одинаковыми и равными $t_k/k$, функция $\Phi$ — среднее арифметическое, а минимум различия функции $x(t)$ и ее ступенчатой аппроксимации — $I^* = \dfrac{x_0^2}{2\alpha k}$.

*Пример 2*. Пусть

$$x(t) = e^{-\alpha t}\ , \quad t_k = \frac{2}{\alpha}\ , \quad x(t_k) = e^{-2}\ .$$

Условие (2) примет форму

$$t_{i-1} = t_i - \frac{1 - e^{-\alpha(t_{i+1} - t_i)}}{\alpha}\ , \quad i = 1, 2, \dots, k-1\ , \quad t_0 = 0\ . \tag{4}$$

Как правило, для решения подобной краевой задачи (4) используют метод "прострела". При этом задают $t_{k-1}$ и по условию (4) рассчитывают все остальные "точки разрыва" вплоть до $t_0$. Если окажется, что $t_0 = 0$, задача решена. Если нет, задают другое значение $t_{k-1}$ и повторяют расчет.

***Равномерное приближение и его обобщение.*** Другим критерием для выбора "точек разрыва" может служить равномерное приближение $x(t)$ и $x_s(t)$ (минимум максимального отклонения). Максимальное отклонение достигается в точках $t_i$ и равно $\Delta_i = x(t_i) - x(t_{i+1})$. При равномерном приближении эти отклонения одинаковы, так что выполняется условие

$$\Delta_i = x(t_i) - x(t_{i+1}) = x(t_k) \quad \to \quad x(t_i) = x(t_{i+1}) + x(t_k)\ , \quad i = k-1, k-2, \dots\ . \tag{5}$$

Если число ступеней $k$ задано, то $x(t_k) = \dfrac{x_0}{k}$.

Обобщением задачи равномерного приближения является задача аппроксимации функции $x(t)$ ступенчатой функцией $x_s(t)$. Таким образом, чтобы разница между $x(t)$ и $x_s(t) < x(t)$ не превышала разницы между $x(t)$ и некоторой заданной монотонной функцией $x_-(t) < x(t)$ на интервале $[0, \tau]$ при минимальном числе ступеней $k$. Требование минимума $k$ и условие монотонности функций $x_-(t)$, $x(t)$ приводят к тому, что границы ступеней $x_s(t)$ должны лежать на графиках этих функций. В этом случае между точками разрыва существует связь

$$x\_ - (t\_\{i - 1\}) = x(t\_i)\ , \quad i = k, k-1, \dots, 1\ , \tag{6}$$

которая позволяет последовательно от $i = k - 1$ до $i = 1$ найти границы участков постоянства функции $x_s(t)$ при заданных значениях $t_k$, $x(t_k)$, $x_-(t_k)$.

Число ступеней зависит от вида $x(t)$ и $x_-(t)$ и в ряде задач это число нужно найти как функцию их параметров. Пусть переменная $t$ меняется от нуля до $\tau$. Обозначим разность граничных функций как $\Delta x(t) = x(t) - x_-(t)$.

Средняя высота ступени равна

$$h = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \Delta x(t)\, dt\ . \tag{7}$$

Для минимального и максимального числа ступеней получим оценки:

$$k^{\min} = \frac{x_-(0) - x(\tau)}{h}, \quad k^{\max} = \frac{x(0) - x_-(\tau)}{h}. \tag{8}$$

Эти оценки не обязательно целые. Если при $t = 0$ и при $t = \tau$ значения граничных функций одинаковы, то оценки числа ступеней совпадают друг с другом. Если граничные функции зависят от некоторых параметров, то полученные по формулам (7), (8) оценки числа ступеней также зависят от этих параметров.

Для равномерного приближения величина $h = \delta$ и по формулам (8) для функции $x(t) = x_0 - at$, $x_-(t) = x_0 - at - \delta$, $x_-(t) - = 0$ при $t > \frac{x_0 -}{\delta} a$, $\tau = x(0)/a$ имеем $k^{\min} + 1 = k^{\max} = \frac{x_0}{\delta}$.

Граничные функции могут быть и монотонно возрастающими.

***Критерий близости общего вида.*** Пусть задана функция $\eta(x, x_s)$, определяющая "расстояние" между функциями $x(t)$ и $x_s(t) < x(t)$, и точки разрыва $t_{i-1}$ и $t_{i+1}$; функции $\eta(x, x_s) \ge 0$, $\eta(x_s, x_s) = 0$. На интервале $[t_{i-1}, t_i]$ — функция $x_s = x(t_i)$, на интервале $[t_i, t_{i+1}]$ — $x_s = x(t_{i+1})$. Нужно найти $t_i$ так, чтобы значение критерия близости функций $x(t)$ и $x_s(t) < x(t)$ на интервале между этими точками было минимально по $t_i$. Условие оптимальности имеет вид

$$\frac{\partial\left(\int\limits_{t_{i-1}}^{t_i} \eta(x, x(t_i))\,dt + \int\limits_{t_i}^{t_{i+1}} \eta(x, x(t_{i+1}))\,dt\right)}{\partial t_i} = 0. \tag{9}$$

После взятия интегралов с учетом свойств функции $\eta$ получим уравнение для расчета $t_i$:

$$\int\limits_{t_{i-1}}^{t_i} \left(\frac{\partial\eta}{\partial x_s}\right)_{x(t_i)} \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t_i} dt = \eta(x(t_i), x(t_{i+1})). \tag{10}$$

**Промежуточные равновесия в необратимой термодинамике.** ***Остывание чашки кофе и энтропия вселенной.*** Рассмотрим задачу о том, насколько вырастет энтропия вселенной при остывании 100-граммовой чашки кофе от температуры кипения 373 K до температуры 300 K. В качестве аргумента удобно принять вместо времени количество теплоты $Q$, отданное кофе окружающему воздуху к моменту $t$. Эта величина монотонно возрастает во времени и, когда температура кофе $T$ сравняется с температурой воздуха $T^0$, величина $Q$ окажется равной $\bar{Q} = 0.42(373 - 300) = 30.7$ Дж. Здесь 0.42 — теплоемкость 100 г кофе в Дж/K. Прирост энтропии вселенной равен

$$\Delta S = \int\limits_0^{\bar{Q}} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{373 - \frac{Q}{0.42}}\right) dQ. \tag{11}$$

Вычисление интеграла приводит к выражению

$$\Delta S = \frac{30.7}{300} - 0.42 \ln \frac{3000.42}{3000.42 - 30.7} = 0.0105 \text{ Дж/K},$$

т. е. приблизительно сотая доля Дж/K. Это, конечно, немного, но ведь ежедневно остывают многие миллионы таких чашечек кофе.

Можно ли уменьшить $\Delta S$ при тех же самых краевых условиях? Оказывается, можно, если первоначально поместить кофе в термос с температурой $T_1$, отвечающей неравенству $T_0 > T_1 > T^0$, и дождаться, пока кофе не остынет до этой промежуточной температуры. После чего этот теплый кофе охладить до температуры воздуха. Такой двухступенчатый процесс называют процессом с промежуточным равновесием. Продолжительность такого процесса вдвое выше, чем при контакте кофе только с воздухом (две бесконечности), но прирост энтропии вселенной уменьшится. Это уменьшение зависит от выбора температуры промежуточного равновесия.

Далее рассмотрим задачу о том, как выбрать значения промежуточных равновесных состояний термодинамической системы, чтобы при заданном числе таких состояний прирост энтропии был минимален.

***Термодинамический процесс общего вида.*** Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из двух подсистем, вторая из которых — резервуар. В момент $t = 0$ подсистемы вступили в контакт друг с другом, после чего интенсивная переменная первой подсистемы $x$ (для простоты скаляр) начала изменяться, приближаясь к значению $y_0$ интенсивной переменной резервуара. Это изменение связано с возникновением потока $g(x, y_0)$, который положителен, когда $x > y_0$. Поток меняет значение экстенсивной переменной первой подсистемы, а это в силу уравнения состояния меняет и $x$. Так что

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{g(x, y_0)}{C}, \quad x(0) = x_0, \tag{12}$$

где $C$ — емкость контактирующей с резервуаром подсистемы. Зависимость $g(x, y_0)$ называют кинетической функцией.

При таком обмене энтропия системы растет:

$$\frac{dS}{dt} = \sigma = g(x, y_0)F(x, y_0), \tag{13}$$

где $F(x, y_0)$ — движущая сила процесса обмена, равная нулю при $x = y_0$ и имеющая тот же знак, что и $g(x, y_0)$, когда эти переменные различны.

Введем вспомогательную переменную $G(t)$ — количество переданной от подсистемы к резервуару энергии или вещества к моменту $t$. Она монотонно растет во времени в соответствии с уравнением

$$\frac{dG}{dt} = g(x, y_0), \quad G(0) = 0, \quad G(\tau) = \bar{G}. \tag{14}$$

Сделаем замену независимой переменной $t$ на $G$. Задача о выборе промежуточных равновесных состояний резервуара примет форму

$$\Delta S = \int_0^{\bar{G}} F(x, y)\, dG \quad \to \quad \min_y / y(G) = y_s(G), \quad x(G) = x_0 - \frac{G}{C}, \quad x(0) = x_0. \tag{15}$$

Здесь $y_s(G)$ — ступенчатая функция, принимающая значения $x(G_i)$ при $G_{i-1} \le G \le G_i$.

Сделанная замена переменной не только упростила задачу, она показывает, что на решение задачи о выборе промежуточных равновесных состояний не влияет кинетика обмена. Решение зависит только от формы движущей силы.

На интервале $[G_{i-1}, G_{i+1}]$ прирост энтропии зависит от выбора $G_i$, он равен

$$\Delta S_i = \int_{G_{i-1}}^{G_i} F\left(x_0 - \frac{G}{C}, x_0 - \frac{G_i}{C}\right) dG + \int_{G_i}^{G_{i+1}} F\left(x_0 - \frac{G}{C}, x_0 - \frac{G_{i+1}}{C}\right) dG. \tag{16}$$

Условие экстремума этого выражения по $G_i$ определяет оптимальное значение $G_i$ через границы интервала. Оно имеет форму

$$\frac{\partial \Delta S_i}{\partial G_i} = 0 \quad \to \quad -\frac{1}{C}\int_{G_{i-1}}^{G_i} \frac{\partial F\left(x_0 - \frac{G}{C}, x_0 - \frac{G_i}{C}\right)}{\partial\left(x_0 - \frac{G_i}{C}\right)} dG - F\left(x_0 - \frac{G_i}{C}, x_0 - \frac{G_{i+1}}{C}\right) = 0. \tag{17}$$

Оптимальное положение промежуточного равновесия не должно меняться, когда значения $G_{i-1}$ и $G_{i+1}$ меняются местами, поэтому решение уравнения (17) должно быть симметрической функцией двух этих переменных.

***Процесс охлаждения.*** Процесс охлаждения проще, чем термодинамический процесс общего вида, и результат здесь можно довести до аналитического выражения. Рассмотрим процесс охлаждения тела при контакте с резервуаром, температура которого может принимать ступенчатые значения $T_i^0$, которые ниже, чем начальная температура тела.

Температура тела, имеющего теплоемкость $C$ и начальную температуру $T_0$ при контакте с резервуаром, имеющем температуру $T^0 < T_0$, изменяется в соответствии с уравнением

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{q(T, T^0)}{C}, \quad T(0) = T_0, \quad q(T, T^0) > 0. \tag{18}$$

Энтропия системы, состоящей из охлаждаемого тела и резервуара, возрастает как

$$\frac{dS}{dt} = q(T, T^0)(1/T^0 - 1/T), \quad S(0) = 0. \tag{19}$$

Введем новую переменную $Q$, соответствующую уравнению $dQ/dt = q(T, T^0)$. Это количество теплоты, переданной охлаждаемым телом резервуару до текущего момента времени. Величина $Q$ изменяется от нуля до $\bar{Q} = C(T_0 - T^0)$.

В силу неизменности знака теплового потока $Q$ монотонно зависит от $t$, поэтому эту величину можно сделать новой независимой переменной. При такой замене уравнения (18) и (19) примут более простой вид:

$$\frac{dT}{dQ} = -\frac{Q}{C}, \quad T(Q) = T_0 - \frac{Q}{C}, \quad \frac{dS}{dQ} = (1/T^0 - 1/T(Q)), \quad S(0) = 0. \tag{20}$$

Отметим, что при этой замене уравнения (20) не содержат функции $q(T, T^0)$, а значит, все следствия, полученные из этих уравнений, справедливы для любой кинетики теплообмена. Кроме того, процесс в функции времени стремился к равновесию асимптотически, а изменение нового аргумента ограничено интервалом $[0, \bar{Q}]$.

Прирост энтропии в функции $Q$ имеет вид:

$$\Delta S(Q) = \frac{Q}{T^0} - C \ln \frac{T_0 C}{T_0 C - Q}. \tag{21}$$

С учетом связи между $Q$ и $T$ можно этот прирост выразить как функцию $T$:

$$\Delta S(T) = C\left(\frac{T_0 - T}{T^0} - \ln \frac{T_0}{T}\right). \tag{22}$$

Пусть "температуры ступеней" $T_{i-1}$, $T_{i+1}$ фиксированы. Найдем условия, при которых прирост энтропии на этом интервале изменения температур минимален по $T_i$. Этот прирост состоит из двух слагаемых, каждое из которых следует из (22):

$$\Delta S(T_i) = C\left[\left(\frac{T_{i-1} - T_i}{T_{i-1}} - \ln \frac{T_{i-1}}{T_i}\right) + \left(\frac{T_i - T_{i+1}}{T_i} - \ln \frac{T_i}{T_{i+1}}\right)\right]. \tag{23}$$

Из условия стационарности этого выражения по $T_i$ вытекает оптимизационное соотношение, удовлетворяющее всем приведенным выше условиям:

$$T_i^* = \sqrt{T_{i-1} T_{i+1}} \quad \to \quad \ln T_i^* = 1/2(\ln T_{i-1} + \ln T_{i+1}), \tag{24}$$

так что при оптимальном выборе температуры промежуточных равновесий в логарифмической шкале температур должны находиться друг от друга на одинаковом расстоянии $\Delta = \dfrac{\ln T_0 - \ln T^0}{k}$, а

$$\ln T_i^* = \ln T_0 - i\Delta = (1 - i/k)\ln T_0 + i/k \ln T^0 \quad \to \quad T_i^* = T_0^{(1-i/k)}(T^0)^{i/k} . \tag{25}$$

Условия (25) справедливы для любой кинетики теплообмена.

Для примера с чашкой кофе оптимальная температура одного термоса промежуточного равновесия $T_1 = \sqrt{373\ 300} = 334.5\ \text{K} = 61.5^{\text{o}}\text{C}$, что на два градуса ниже средней между начальной и конечной температурами.

Поскольку среднее геометрическое меньше, чем среднее арифметическое, расстояния между оптимальными равновесными температурами растут с ростом $i$. По значениям температур промежуточного равновесия нетрудно определить оптимальные значения теплоты, отбираемой от охлаждаемого тела, при каждом таком равновесии.

***Промежуточные равновесия в процессе ректификации. Число тарелок колонны и их расположение.*** Процесс ректификации предназначен для разделения жидких смесей, состоящих из компонентов, имеющих разную температуру кипения. Если таких компонентов два, то ректификацию называют бинарной. Ниже будем рассматривать бинарную ректификацию. Компонент с низкой температурой кипения называют легколетучим, а с высокой — высококипящим. Состав смеси характеризуется долей $x$ в ней легколетучего компонента [5].

Процесс реализуют в колонне, в нижней части которой находится кипятильник (куб), в котором температура близка к температуре кипения высококипящего компонента, а концентрация легколетучего $x_{\text{b}}$ близка к нулю. Пар из куба поднимается вверх по колонне и контактирует с жидкостью (флегмой), стекающей вниз из расположенного вверху конденсатора (дефлегматора). При контакте пара и флегмы легколетучий компонент переходит из жидкости в пар, а высококипящий — из пара в жидкость. Причем этот обмен таков, что встречные потоки обмена одинаковы (эквимолярны), так что поток пара не изменяется по высоте, а поток жидкости меняется только за счет того, что поток жидкого сырья в точке, где его состав близок к составу флегмы, поступает в колонну и смешивается с ней. Концентрация легколетучего $x_{\text{d}}$ в дефлегматоре близка к 1. Нижнюю часть колонны до точки ввода сырья называют исчерпывающей, а верхнюю часть — укрепляющей секциями. В большинстве случаев контакт между паром и флегмой реализуется на тарелках (емкостях, в которых пар барботирует через жидкость и концентрация легколетучего в жидкости выравнивается с его равновесной концентрацией в паре), т. е. реализуется принцип промежуточных равновесных состояний. Поэтому задачи о необходимом числе тарелок и о тех концентрациях, на которых следует реализовать равновесие, прямо связаны с задачами об аппроксимации функций ступенчатыми.

Отношение потока конденсата, возвращаемого в колонну в форме флегмы, к потоку продукта, отводимого из колонны, называют флегмовым числом $R$, а различие температур кипения компонентов характеризует коэффициент относительной летучести $\alpha > 1$. Чем больше этот коэффициент, тем легче разделить смесь, тем меньше нужно тарелок с промежуточными равновесиями. Поэтому важно найти зависимость числа тарелок от $\alpha$.

Пусть $x$ — концентрация легколетучего в жидкости, а $y(x) > x$ — равновесная концентрация легколетучего в паре. Эта зависимость имеет вид [6, 7]:

$$y(x) = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} . \tag{26}$$

Фактическая (рабочая) концентрация зависит от $x$ линейно — $y_{-}(x) = ax + c$, причем коэффициенты $a$ и $c$ равны для исчерпывающей, нижней, секции:

$$a^{\text{b}} = \frac{R + F}{R + 1} , \quad c^{\text{b}} = -\frac{F - 1}{R + 1} x_{\text{b}} , \tag{27}$$

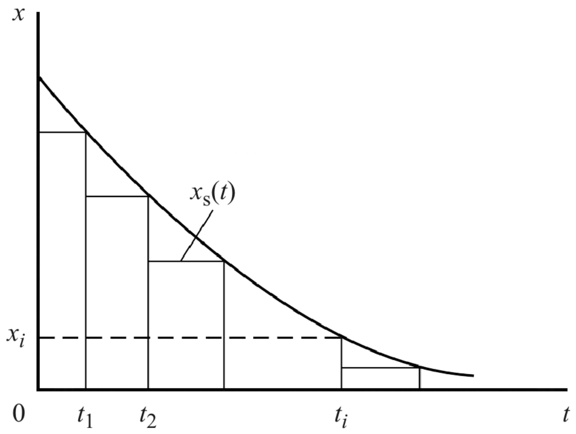


Рис. 2. Равновесная и рабочая концентрации и промежуточные равновесия на тарелках колонны ректификации

где $F = \dfrac{x_d - x_b}{x_f - x_b}$ — расход питания, отнесенный к расходу дистиллята, отбираемого в верхней части колонны. Для укрепляющей, верхней, секции

$$a^d = \frac{R}{R+1}, \quad c^d = \frac{x_d}{R+1}. \tag{28}$$

Движущей силой процесса массопереноса является разница между рабочей и равновесной концентрациями, она же определяет и производство энтропии. Переход к промежуточным равновесиям соответствует построению ступенчатой функции $y_s(x)$, расположенной между линиями рабочей и равновесной концентраций. Эта функция ближе к $y(x)$, что снижает производство энтропии (рис. 2).

Подсчитаем среднюю высоту ступени как площадь разности равновесной и рабочей концентраций, отнесенную к изменению $x$:

$$\bar{\Delta}_y = \frac{1}{x_d - x_b}\left[\int_{x_b}^{x_d} \frac{\alpha x}{1+(\alpha-1)x}\,dx - \int_{x_b}^{x_f} (a^b x + c^b)\,dx - \int_{x_f}^{x_d} (a^d x + c^d)\,dx\right]. \tag{29}$$

Граничные значения равновесной и рабочей линий определяются как

$$y(x_d) = \frac{\alpha x_d}{1+(\alpha-1)x_d}, \quad y(x_b) = \frac{\alpha x_b}{1+(\alpha-1)x_b}, \quad y_-(x_d) = x_d, \quad y_-(x_b) = x_b. \tag{30}$$

После вычисления интегралов в (29) получим

$$\begin{aligned}\bar{\Delta}_y(\alpha) = {} & \frac{\alpha}{(x_d - x_b)(\alpha-1)}\left[x_d - x_b - \frac{\alpha}{\alpha-1}\ln\frac{1+(\alpha-1)x_d}{1+(\alpha-1)x_b}\right] - 0.5(x_d - x_b)^2 - \\ & - \frac{1}{x_d - x_b}\left[c^b(x_f - x_b) + c^d(x_d - x_f) + 0.5a^b(x_f - x_b)^2 + 0.5a^d(x_d - x_f)^2\right].\end{aligned} \tag{31}$$

Необходимое для разделения число тарелок $k$ удовлетворяет неравенствам:

$$\frac{y(x_d, \alpha) - x_b}{\bar{\Delta}_y(\alpha)} \geq k \geq \frac{x_d - y(x_b, \alpha)}{\bar{\Delta}_y(\alpha)}. \tag{32}$$

Промежуточные равновесные концентрации рассчитывают итеративно по формулам

$$\frac{R+F}{R+1}x_i - \frac{F-1}{R+1}x_b = \frac{\alpha x_{i-1}}{1+(\alpha-1)x_{i-1}}, \quad x_0 = x_b \tag{33}$$

для исчерпывающей $(x_i < x_f)$ и

$$\frac{R}{R+1}x_i + \frac{x_d}{R+1} = \frac{\alpha x_{i-1}}{1+(\alpha-1)x_{i-1}} \tag{34}$$

для укрепляющей $(x_i > x_f)$ секций.

Поскольку поток пара постоянен по высоте, можно сделать допущение, что расстояние между тарелками пропорционально разнице концентраций легколетучего в паре: $\delta_i = y(x_i) - y(x_{i-1})$. В этом случае расстояние между тарелками равно $h_i = \dfrac{H\delta_i}{x_\mathrm{d} - x_\mathrm{b}}$, где $H$ — высота колонны. Высота при этом должна быть такова, чтобы минимальное расстояние между тарелками удовлетворяло требованию отсутствия уноса жидкости с потоком пара. Это расстояние составляет примерно 0.5 м. Тарелки в окрестности точки ввода питания должны быть расположены ближе друг к другу. Расстояние между ними растет при приближении к кубу и дефлегматору.

**Производство энтропии в тарелочной колонне.** Производство энтропии в тарелочной колонне состоит их двух слагаемых:

1) производство энтропии $\sigma_q$ за счет теплообмена в кубе и в дефлегматоре;

2) производство энтропии $\sigma_\mathrm{g}$ за счет массопереноса на тарелках.

Пусть потоки в кубе и в дефлегматоре близки к режиму перемешивания, температуры среды равны температурам кипения высококипящих (ВКК) $T_\mathrm{b}$ и низкокипящих (НКК) $T_\mathrm{d}$ компонентов, коэффициенты теплопередачи равны $\beta_\mathrm{b}$ и $\beta_\mathrm{d}$, температурный напор $\Delta T = \dfrac{q}{\beta}$ задан (обычно он составляет около 4 K). В этом случае

$$\sigma_q = q\left(\frac{1}{T_\mathrm{b}} - \frac{1}{T_\mathrm{b} + \Delta T} + \frac{1}{T_\mathrm{d} - \Delta T} - \frac{1}{T_\mathrm{d}}\right). \qquad (35)$$

В свою очередь, поток подводимой (и отводимой) теплоты можно выразить через поток пара из куба и теплоту парообразования ВКК $q = r_\mathrm{b}V_u$, а поток пара — через отбор продукта из дефлегматора и флегмовое число $R$: $V_u = g_\mathrm{f}x_\mathrm{f}(R^\mathrm{f} + 1)$. При этом разделение считается четким и весь НКК отбирается из дефлегматора.

Производство энтропии на $i$-ой тарелке равно сумме разницы энтропии потоков, выходящих с этой тарелки и входящих в нее. Расход пара $V_u$ постоянен при эквимолярном массообмене, а расход флегмы $L$ зависит от ее состава:

$$L_\mathrm{d}(x) = g_\mathrm{f}x_\mathrm{f}R \quad \text{при } x > x_\mathrm{f}\ , \quad L_\mathrm{b}(x) = g_\mathrm{f}(x_\mathrm{f}R + 1) \quad \text{при } x \le x_\mathrm{f}\ , \qquad (36)$$

так что для укрепляющей секции расход флегмы меньше, чем для исчерпывающей.

Будем нумеровать тарелки снизу вверх и запишем выражение производства энтропии для $i$-ой тарелки:

а) для пара

$$\begin{aligned}\sigma^\mathrm{p}_{\mathrm{g}i} = V_\mathrm{u}R^0(-[(y^0(x_i)\ \ln\ y^0(x_i)) + (1 - y^0(x_i))\ \ln\ (1 - y^0(x_i))] +\\ + [(y^0(x_{i-1})\ \ln\ y^0(x_{i-1})) + (1 - y^0(x_{i-1}))\ \ln\ (1 - y^0(x_{i-1}))]);\end{aligned} \qquad (37)$$

б) для жидкости

$$\sigma^\mathrm{f}_{\mathrm{g}i} = L(x_i)R^0(-[x_i\ \ln\ x_i + (1 - x_i)\ \ln\ (1 - x_i)] + [x_{i+1}\ \ln\ x_{i+1} + (1 - x_{i+1})\ \ln\ (1 - x_{i+1})]). \qquad (38)$$

Здесь $R^0$ — универсальная газовая постоянная.

Производство энтропии в тарельчатой колонне

$$\sigma = \sigma_q + \sum_i \sigma^\mathrm{p}_{\mathrm{g}i} + \sum_i \sigma^\mathrm{f}_{\mathrm{g}i}\ .$$

Оно может быть меньше, чем в насадочной колонне, за счет промежуточных равновесий.

**Заключение.** Показана связь между задачами о приближении монотонных функций ступенчатыми функциями и задачами о промежуточных равновесиях в термодинамических процессах. Найдены оптимальные промежуточные равновесные температуры в процессе охлаждения. Получены формулы, связывающие число тарелок в колонне бинарной ректификации с коэффициентом относительной летучести и флегмовым числом и определяющие равновесные концентрации для каждой из тарелок. Приведены выражения для расчета производства энтропии в тарельчатой колонне.

Работа поддержана Российским научным фондом, грант № 25-29-00965.

## Литература

1. **Ильин В. А., Куракина А. В.** *Высшая математика*. Москва: Проспект, 2002.

2. **Зорич В. А.** *Математический анализ задач естествознания.* Москва: Московский центр непрерывного математического образования (МЦНМО), 2017.

3. **Salamon P., Andresen B., Nulton J., Roach Ty N. F., Rohwer F.** More stages decrease dissipation in irreversible step processes. *Entropy.* 2023. Vol. 25, No. 3. P. 539.

4. **Цирлин А. М.** Процессы минимальной диссипации в необратимой термодинамике. *Инженерно-физический журнал.* 2016. Т. 89, № 5. С. 1071–1082.

5. **Henley E. J., Seader J. D.** *Equilibrium-Stage Separation Operation in Chemical Engineering.* Wiley and Sons, 1968.

6. **Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А.** *Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии.* Ленинград: Химия, 1987.

7. **Поляк Б. Т., Щербаков П. С.** *Робастная устойчивость и управление*. Москва: Наука, 2002.