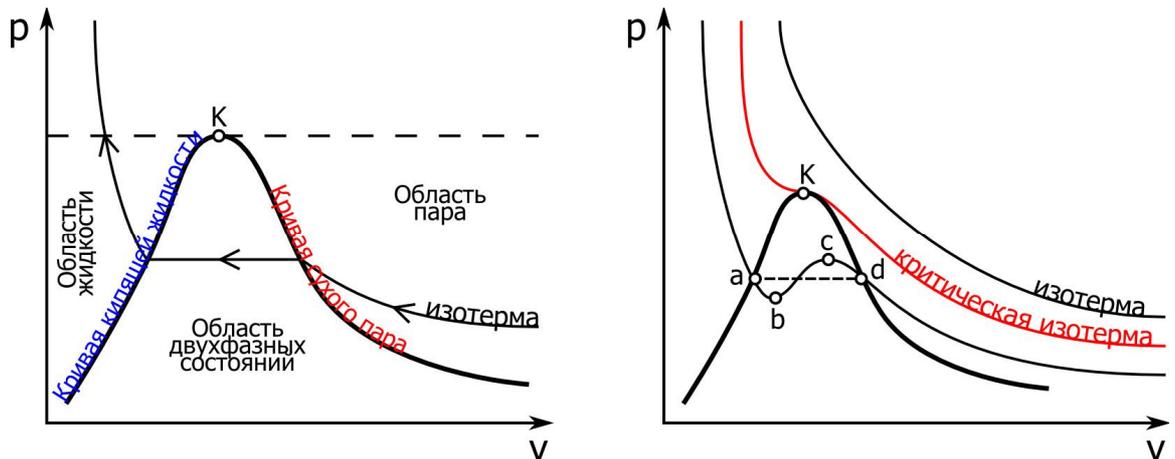


План лекции:

1. Опыты Эндрюса. Критические параметры состояния
2. Водяной пар. Парообразование при постоянном давлении
3. Влажный воздух
4. Вопросы для дистанционного освоения лекции

1. ОПЫТЫ ЭНДРЮСА. КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ

Известно, что некоторые вещества, находящиеся при комнатных температурах в газообразном состоянии, удается перевести в жидкое состояние путем сжатия, при постоянной температуре. Физика этого изотермического процесса ясна: вначале газ сжимается; после того как давление достигнет давления насыщения при данной температуре, начинается его конденсация. По завершении процесса конденсации (т.е. когда весь газ превратится в жидкость), дальнейшее сжатие будет приводить к увеличению давления жидкости, при этом, из-за малой сжимаемости жидкости, значительное увеличение давления будет приводить к весьма малому уменьшению удельного объема.



Таким способом можно, например, при комнатной температуре оживить двуокись углерода. Удельный объем двуокиси углерода при температуре 20°C и давлении 100 кПа равен $561\text{ см}^3/\text{г}$. В процессе сжатия удельный объем сильно уменьшается. После того как давление станет равным 5733 кПа, т.е. давлению насыщения двуокиси углерода при температуре 20°C , начинается процесс конденсации. Удельный объем на линии насыщения равен $v''=5.258\text{ см}^3/\text{г}$. После того как процесс конденсации завершится, удельный объем насыщенной жидкости $v' = 1.258\text{ см}^3/\text{г}$. При дальнейшем сжатии жидкой фазы её объем, изменяется весьма слабо.

При уменьшении давления, действующего на жидкость, вещество пройдет те же состояния в обратном порядке; оно расширится до точки кипения, произойдет испарение, а затем получившийся пар расширится до атмосферного давления.

В 50-60-ых годах XIX века Эндрюс, проведя эксперименты по изучению p, v - диаграммы двуокиси углерода и измеряя зависимость v от p на разных изотермах, установил, что **чем выше температура, тем меньше разница между удельными объемами газообразной и жидкой фаз.**

Как показали дальнейшие исследования, с повышением температуры (давления насыщения) уменьшается и значение теплоты парообразования – r .

Процесс уменьшения разности $v'' - v'$ с повышением температуры продолжается до тех пор, пока, при некоторой температуре ($T_{кр}$) эта разность не станет равной нулю, т.е. плотности жидкой и газовой фаз станут одинаковыми. Эту точку на линии насыщения называют **критической**. Давление и температура вещества в критической точке обозначают $p_{кр}$ и $T_{кр}$, соответственно, а состояние вещества называют **критическим состоянием**.

Критическая точка является конечной точкой линии **фазового перехода жидкость - пар**, начинающейся в **тройной точке**. В соответствии с выше изложенным в критической точке:

$$\begin{aligned} v'' &= v' = v_{кр} \\ v'' - v' &= 0 \end{aligned}$$

Как показывает эксперимент, в критической точке обращается в нуль и теплота парообразования r . Это очевидно следует и из уравнения Клапейрона – Клаузиуса:

$$r = T(v'' - v') \frac{dp}{dT}$$

Как видно из рисунка, в критической точке изотерма $T_{кр} = const$ имеет горизонтальную касательную и перегиб:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T^{кр} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T^{кр} = 0 \quad (1)$$

Как известно для реальных газов уравнение состояния, можно записать в виде уравнения Ван-дер-Ваальса:

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

Свойства критической изотермы (1) позволяют рассчитать значения коэффициентов a и b , учитывающие силы взаимного притяжения между молекулами в газе и собственный объем молекул.

$$a = \frac{27 R^2 T_{кр}^2}{64 p_{кр}}, \quad b = \frac{v_{кр}}{3} \quad (3)$$

Выпишем значения критических параметров для некоторых веществ в последовательности – вещество, $T_{кр}$, °С, $p_{кр}$, МПа: Гелий, -267.96, 0.22746; Водород, -239.9, 1.29; Азот, -146.95, 3.4; Кислород, -118.57, 5.043; Вода, 373.946, 22.064, Диоксид углерода, 31.04, 7.412; Углерод, 8000-10000, 260-800.

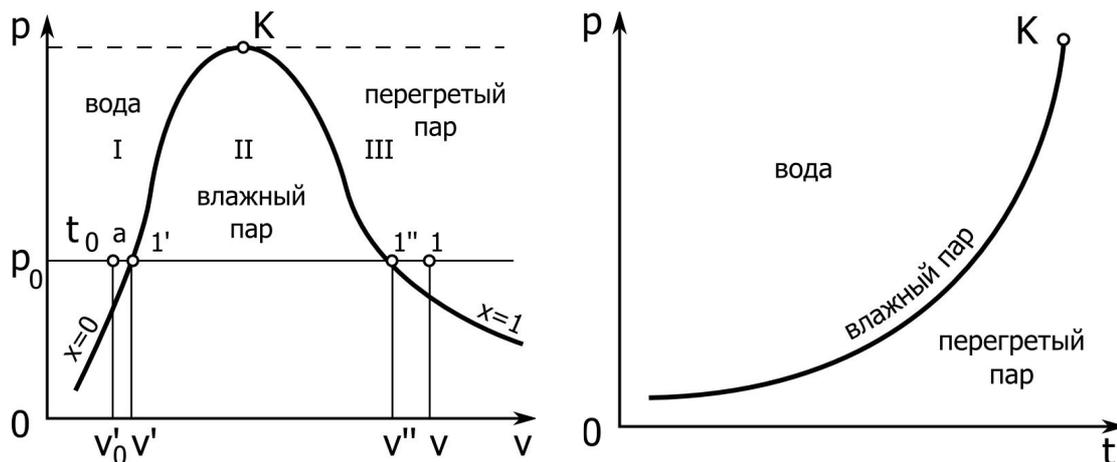
Как видно из рисунка, процесс конденсации пара по уравнению Ван-дер-Ваальса идёт не при постоянном давлении. Кривая конденсации имеет минимум в точке (b) и максимум в точке (c).

Состояния пара, описываемые участками кривой a–b и c–d, называются **метастабильными** и могут быть реализованы в лабораторных условиях при конденсации чистых паров. В области кривой b–c $(\partial p / \partial v)_T > 0$ - **что соответствует механически не устойчивому состоянию** – такое состояние физически нереализуемо, газ достигнув состояния максимального переохлаждения (точка c) или жидкость достигнув максимального перегрева (точка b) со 100% вероятностью начнёт конденсироваться или

кипеть, соответственно. Температура и давление резко изменятся и примут значения соответствующие изобарно-изотермическому процессу фазового перехода (прямая $a-d$). В реальных условиях процесс конденсации (кипения) всегда идёт по прямой ($a-d$).

2. ВОДЯНОЙ ПАР. ПАРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

Водяной пар получил широкое распространение в технике в качестве теплоносителя, рабочего тела парокompрессионных установок и др., поэтому мы рассмотрим процесс образования водяного пара более подробно. Хотя материал, представленный ниже, описывает термодинамические процессы для водяного пара, получаемые соотношения могут быть использованы и при анализе поведения паров других жидкостей.



Рассмотрим подробно процесс парообразования при постоянном давлении, на основе $p-v$ -диаграммы состояния водяного пара, представленной на рисунке.

В точке (a) вода находится при атмосферном давлении p_0 , имеет удельный объём v_0' и температуру t_0 . Если к воде начать подводить тепло, её объём увеличится, и при достижении **параметров насыщения** в точке ($1'$) начнётся процесс кипения.

Процесс ($1'-1''$) – **изобарно-изотермический процесс кипения**. Точка ($1'$) соответствует кипящей жидкости, точка ($1''$) – сухому насыщенному пару. Между точками ($1'$) и ($1''$) система находится в двухфазном состоянии, пар называется **влажным насыщенным**. Влажный насыщенный пар представляет собой смесь пара с жидкостью, причем жидкость может быть сосредоточена в одном месте объёма или равномерно распределена в виде мельчайших капель.

Степень сухости пара в двухфазной области определяется по формуле:

$$x = \frac{m_{\text{сухого пара}}}{m_{\text{влажного пара}}}, \quad (4)$$

у кипящей жидкости $x = 0$, а у сухого насыщенного пара $x = 1$.

Если к сухому насыщенному пару продолжать подводить тепло, его температура и объём будут увеличиваться. Такой пар называется **перегретым**. Область перегретого пара определяется параметрами системы: $v > v''$, $t > t_n$. Процесс перегрева пара изображён на рисунке в виде отрезка прямой ($1''-1$).

Следует отметить, что точка (K) – критическая точка ограничивает параметры системы (температуру и давление), при которых возможен процесс парообразования. Для

воды критическая температура $t_{кр} = 374,15 \text{ }^\circ\text{C}$, критическое давление $p_{кр} = 22,1048 \text{ МПа}$, критический удельный объем $v_{кр} = 0,0031 \text{ м}^3/\text{кг}$.

Вследствие незначительной сжимаемости воды можно принять, что плотность воды при $0 \text{ }^\circ\text{C}$ и любых давлениях есть величина постоянная, а $v'_0 = 0,001 \text{ м}^3/\text{кг}$. Начало отсчета внутренней энергии энтальпии и энтропии берется от $0 \text{ }^\circ\text{C}$ и соответствующего давления насыщения $p_n(0 \text{ }^\circ\text{C}) = 610 \text{ Па}$. При этих параметрах энтальпия, энтропия, а также внутренняя энергия воды берутся условно равными нулю: $h'_0 = 0$, $s'_0 = 0$, $u'_0 = 0$.

Термодинамические параметры кипящей жидкости принято обозначать с одним штрихом, т.е. $c_p', t', h', v', s' \dots$, а сухого насыщенного пара – с двумя штрихами, т.е. $c_p'', t'', h'', v'', s'' \dots$

Удельная теплота необходимая для нагрева жидкости от температуры $t_0 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ до температуры кипения t' выражается соотношением:

$$q_1 = \overline{c_p}'(t' - t_0). \quad (5)$$

Изменение энтропии жидкости в процессе нагрева можно подсчитать по формуле:

$$\Delta s_1 = \int_{T_0}^{T'} \frac{dq}{T} = \overline{c_p}' \int_{T_0}^{T'} \frac{dT}{T} = \overline{c_p}' \left(\ln \left(\frac{t' + 273,15}{t_0 + 273,15} \right) \right). \quad (6)$$

Удельная теплота необходимая для преобразования жидкости в парообразное состояние (теплота фазового перехода):

$$q_2 = r = h'' - h'. \quad (7)$$

Изменение энтропии жидкости в процессе парообразования равно:

$$\Delta s_2 = \frac{r}{T'}. \quad (8)$$

Удельная теплота необходимая для перегрева сухого насыщенного пара от температуры t'' до температуры t_1 :

$$q_3 = \overline{c_p}''(t_1 - t''). \quad (9)$$

Изменение энтропии пара в процессе нагрева можно подсчитать по формуле:

$$\Delta s_3 = \int_{T''}^{T_1} \frac{dq}{T} = \overline{c_p}'' \int_{T''}^{T_1} \frac{dT}{T} = \overline{c_p}'' \left(\ln \left(\frac{t_1 + 273,15}{t'' + 273,15} \right) \right). \quad (10)$$

В формулах (5) - (9) приняты следующие обозначения: $\overline{c_p}'$ – средняя удельная теплоемкость жидкости для диапазона температур от t_0 до t' , Дж/(кг·град); r – удельная теплота парообразования жидкости при данной температуре кипения t' , Дж/кг; h' и h'' – удельные энтальпии кипящей жидкости и сухого насыщенного пара при данной температуре кипения t' и t'' , соответственно, Дж/кг; $\overline{c_p}''$ – средняя удельная теплоемкость сухого пара для диапазона температур от t'' до t_1 , Дж/(кг·град).

3. ВЛАЖНЫЙ ВОЗДУХ

Большинство газов, применяемых в технике, содержит пары тех или иных жидкостей. Наиболее распространенными являются **смесь воздуха с водяным паром**, смесь воздуха с парами бензина, керосина и т. п. Характер изменения параметров парогазовой смеси (**давление, температура, энтальпия и др.**) имеет большое значение в расчетах термодинамических процессов.

Рассмотрим основные закономерности, применяемые для расчёта параметров парогазовых смесей на примере **смеси воздуха с водяным паром**. Смесь воздуха с водяным паром называют также **влажным воздухом**.

Смесь, состоящая из сухого воздуха и перегретого пара, называется **ненасыщенным влажным воздухом**, а смесь из сухого воздуха и насыщенного пара – **насыщенным влажным воздухом**.

При охлаждении влажного воздуха до определенной температуры (**температуры точки росы или температуры насыщения**) водяной пар становится насыщенным и может начать конденсироваться.

Полагая, что перегретый водяной пар, входящий в состав влажного воздуха, приближается по своим свойствам к идеальному газу, **влажный воздух можно рассматривать как смесь идеальных газов**.

По закону Дальтона давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений:

$$p = p_{\text{с.в.}} + p_{\text{в.п.}} \quad \text{или} \quad \rho = \rho_{\text{с.в.}} + \rho_{\text{в.п.}}, \quad (11)$$

с.в. – сухой воздух, в.п. – водяной пар, ρ [кг/м³] – плотность, p [Па] – давление.

Основными характеристиками влажного состояния газа являются: **относительная влажность** φ , которая определяет степень насыщения воздуха паром:

$$\varphi = \frac{p_{\text{в.п.}}}{p_{\text{н.в.п.}}} = \frac{\rho_{\text{в.п.}}}{\rho_{\text{н.в.п.}}}, \quad (12)$$

в.п., н.в.п. – водяной пар и насыщенный водяной пар соответственно; **абсолютная влажность** D , определяющая массу пара, содержащегося в 1 м³ воздуха:

$$D = \rho_{\text{в.п.}}; \quad (13)$$

и **влагосодержание** d – это масса пара, содержащегося в 1 кг сухого воздуха:

$$d = \frac{\rho_{\text{в.п.}}}{\rho_{\text{с.в.}}}. \quad (14)$$

Получим связь основных параметров газовой смеси с характеристиками влажного состояния. Предположим известно **давление** p_0 , **температура** t_0 и **относительная влажность** φ **воздуха**. По известной температуре можно определить **давление насыщенных водяных паров** (кривая насыщения). Для водяного пара кривая насыщения описывается зависимостью Антуана:

$$p_{\text{н.в.п.}} [\text{Па}] = 133,322 \cdot \exp \left[18,3036 - \frac{3816,44}{T - 46,13} \right], \quad T [\text{K}]. \quad (15)$$

Тогда плотность водяного пара:

$$\rho_{\text{в.п.}} \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right] = \varphi \rho_{\text{н.в.п.}} = \varphi \frac{p_{\text{н.в.п.}}}{R_{\text{в.п.}} T}, \quad (16)$$

плотность сухого воздуха:

$$\rho_{\text{с.в.}} \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right] = \frac{p_0 - \varphi p_{\text{н.в.п.}}}{TR_{\text{с.в.}}}, \quad (17)$$

абсолютная влажность:

$$D \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right] = \varphi \rho_{\text{н.в.п.}}, \quad (18)$$

влажностное содержание:

$$d = \frac{D}{\rho_{\text{с.в.}}} = \frac{18}{29} \frac{\varphi p_{\text{н.в.п.}}}{p_0 - \varphi p_{\text{н.в.п.}}}, \quad (19)$$

теплоёмкость влажного воздуха:

$$c_p \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}} \right] = \frac{dc_{\text{рв.п.}} + c_{\text{рс.в.}}}{d+1}; \quad c_{\text{рн.у.}} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}} \right] = \frac{1800d + 1000}{d+1}, \quad (20)$$

энтальпия влажного воздуха:

$$h \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг}} \right] = \frac{dh_{\text{в.п.}} + h_{\text{с.в.}}}{d+1} = \frac{t}{d+1} (c_{\text{рс.в.}} + dc_{\text{рв.п.}}); \quad (21)$$
$$h = c_p t; \quad t [^{\circ}\text{C}]$$

При расчёте энтальпии влажного воздуха температуру принято записывать в градусах Цельсия, принимая за начало отсчёта энтальпии 0 °С.

4. ВОПРОСЫ ДЛЯ ДИСТАНЦИОННОГО ОСВОЕНИЯ ЛЕКЦИИ

1. Какой главный вывод сделал Эндрюс на основании опытов по ожижению углекислого газа при повышении температуры?
Ответ:
2. Каковы математические свойства критической изотермы в критической точке?
Ответ:
3. Что такое степень сухости влажного пара?
Ответ:
4. Чему равно изменение энтропии жидкости в процессе парообразования?
Ответ:
5. Что называют насыщенным влажным воздухом?
Ответ:
Фамилия Имя Отчество:
Группа:
Подпись:
Дата: