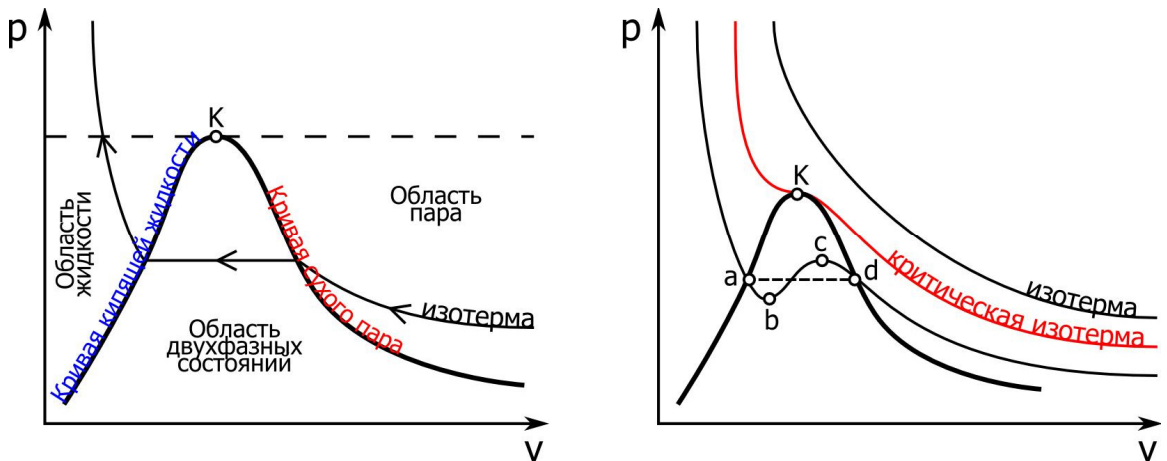


План лекции:

1. Опыты Эндрюса. Критические параметры состояния
2. Водяной пар. Парообразование при постоянном давлении
3. Влажный воздух

1. ОПЫТЫ ЭНДРЮСА. КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ

Известно, что некоторые вещества, находящиеся при комнатных температурах в газообразном состоянии, удастся 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, если учесть только парные взаимодействия частиц вещества, то уравнение состояния, можно записать в виде уравнение 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.

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

Выпишем значения критических параметров для некоторых веществ в последовательности – вещество, $T_{кр}, ^\circ C$, $p_{кр}, MPa$: 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

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 **влажностное содержание** 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°C .