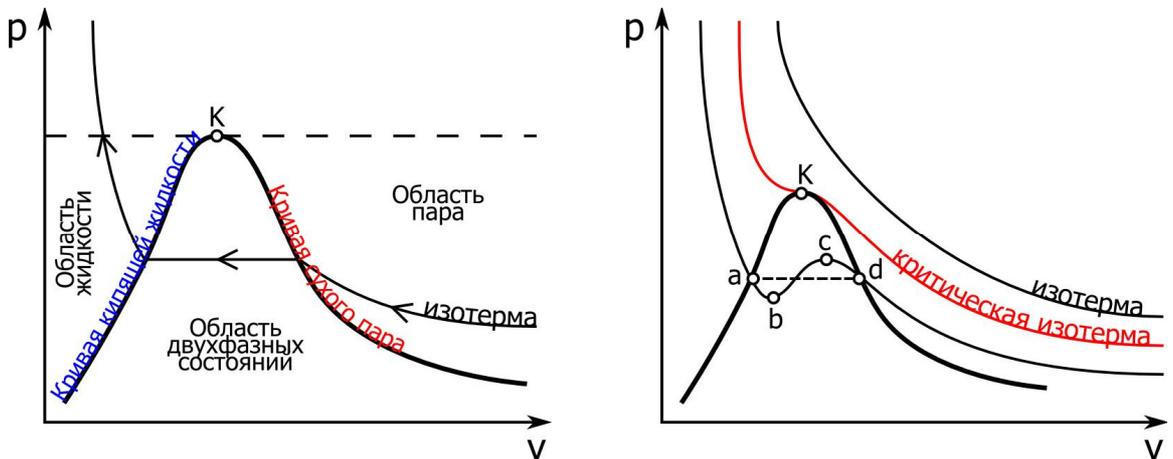


**План лекции:**

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, 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  $20^{\circ}\text{C}$  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  $20^{\circ}\text{C}$ , 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.

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

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

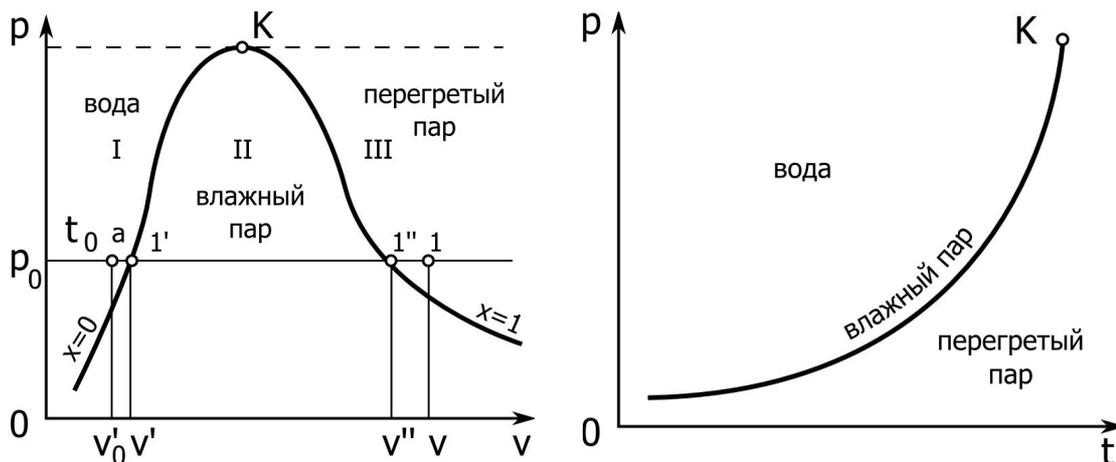
Состояния пара, описываемые участками кривой  $a-b$  и  $c-d$ , называются **метастабильными** и могут быть реализованы в лабораторных условиях при конденсации чистых паров. В области кривой  $b-c$   $(\partial p / \partial v)_T > 0$  - **что соответствует механически не устойчивому состоянию** - такое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

кипеть, соответственно. Температура и давление резко изменятся и примут значения соответствующие изобарно-изотермическому процессу фазового перехода (прямая линия 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 по 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,  $\rho$  [кг/м<sup>3</sup>] – плотность,  $p$  [Па] – давление.

Основными характеристиками влажного состояния газа являются: **относительная влажность**  $\varphi$ , 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 м<sup>3</sup> 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**  $\varphi$  **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  $0^{\circ}\text{C}$ .