

# **Лекция по термодинамике. Реальные газы**

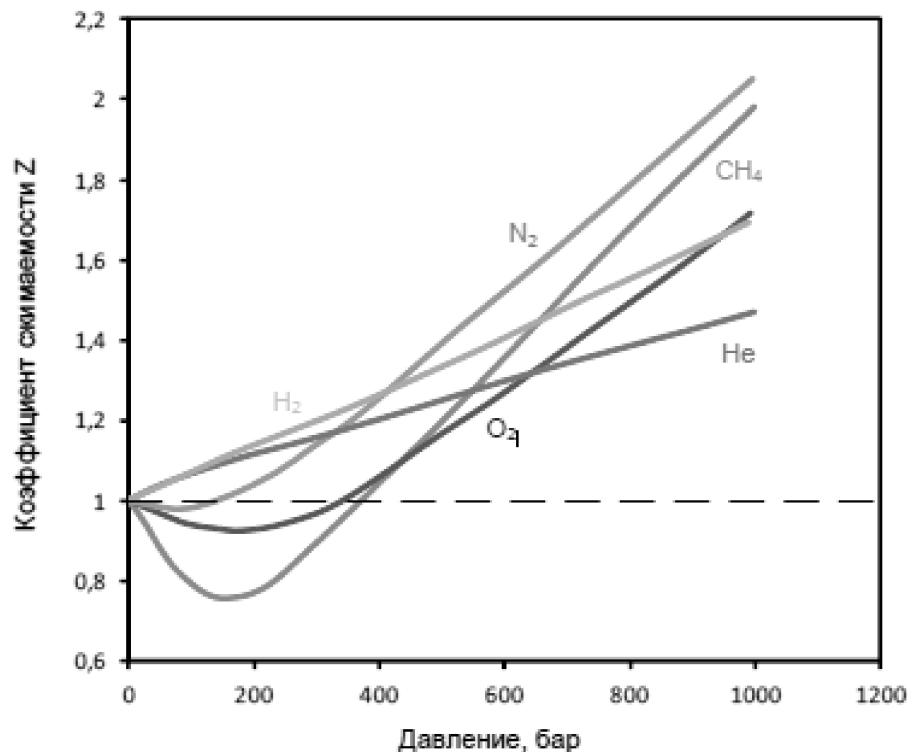
09.11.2021 в 8-30 лекция online

<http://disrm4.zabgu.ru/b/pwt-nc4-gaz>

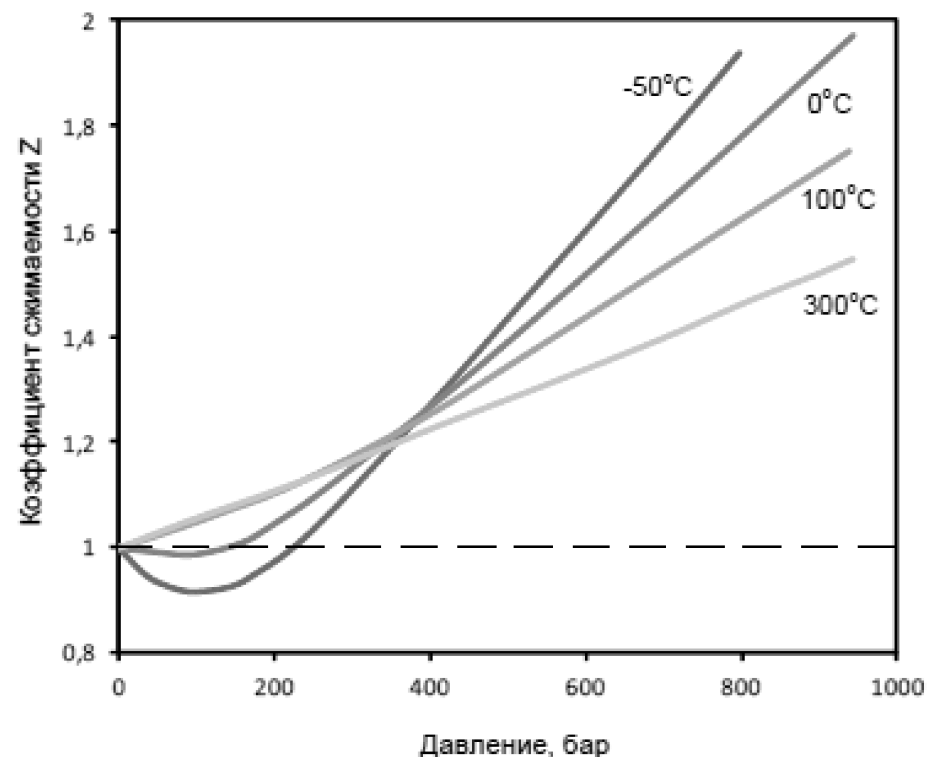
# 1. Свойства реальных газов. Коэффициент сжимаемости

- Реальные газы отличаются от идеальных газов тем, что молекулы этих газов имеют конечные собственные объемы и связаны между собой силами взаимодействия, которые имеют электромагнитную и квантовую природу. Из-за наличия сил взаимодействия между молекулами и конечности их объема законы идеальных газов не могут быть строго применимы к реальным газам.
- При практических расчётах различных свойств реальных газов применяется величина ***Z*** - **коэффициент сжимаемости**:

$$Z = \frac{pv}{RT}$$
- выражает отклонение свойств реального газа от свойств идеального. Величина ***Z*** для реальных газов может принимать значения больше и меньше единицы. При  $p \rightarrow 0$  эффект межмолекулярного притяжения исчезает, потому что расстояние между молекулами стремится к бесконечности и для всех газов  **$Z \rightarrow 1$** .



*Зависимость коэффициента сжимаемости  $Z$  некоторых газов от давления*



*Зависимость коэффициента сжимаемости азота от давления при различных температурах*

По мере уменьшения температуры эффект межмолекулярного притяжения увеличивается (что проявляется в образовании минимума на кривых в области давлений около **100 бар**). Минимум на кривых обнаруживается для всех газов. У водорода и гелия, имеющих очень низкие температуры кипения, этот минимум наблюдается только при температурах значительно ниже **0 °C**. Повышение давления и понижение температуры, увеличение концентрации молекул газа и уменьшение расстояния между ними, усиливает отклонения свойств реального от свойств идеального газа.

## 2. Уравнение Ван-дер-Ваальса

- **Уравнение Ван-дер-Ваальса** (1873) наглядно показывает качественные особенности реальных газов и их отличие от идеальных. **Первая поправка**, зависит от объема самих молекул.

$$v = \frac{RT}{p}$$

- У реального газа молекулы занимают конечный объем, и следует учитывать объем зазоров между молекулами при их плотной упаковке, то свободный объем для движения молекул будет равен  $(v - b)$ , где величина  $b$  – это тот наименьший объем, до которого можно сжать газ. Уравнение Клапейрона принимает другой вид:

$$v - b = \frac{RT}{p}$$

- **Вторая поправка**, вводимая в уравнение состояния, учитывает влияние, сил взаимодействия между молекулами. Поправка  $\Delta p$  прямо пропорциональна как числу притягиваемых, так и числу притягивающих молекул, или прямо пропорциональна квадрату плотности газа, или обратно пропорциональна квадрату его удельного объема:

$$\Delta p = a\rho^2 = \frac{a}{v^2}$$

- где  $a$  - коэффициент пропорциональности, принимающий для каждого газа определенное числовое значение, не зависящее от параметров состояния.

- Вводя вторую поправку, получим 
$$p = \frac{RT}{v - b} - \Delta p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} .$$

- Уравнение Ван-дер-Ваальса** имеет вид: 
$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT .$$

- Величина  $a/v^2$  характеризует **внутреннее давление** газа или жидкости, появляющееся вследствие наличия сил притяжения между молекулами  $p$ . Величина  $b$  учитывает уменьшение объема, в котором движутся молекулы реального газа, за счет объема самих молекул и объема промежутков между молекулами при их плотной упаковке.
- Наиболее содержательные результаты получаются из уравнения Ван-дер-Ваальса путем анализа его изотерм. Уравнение изотермы:

$$pv^3 - (bp + RT)v^2 + av - ab = 0 .$$

- имеет либо один вещественный корень, либо три корня. Каждому корню на  $p, v$ -диаграмме соответствует точка, в которой изобара  $p = \text{const}$  пересекает изотерму. Когда корень один, то точка пересечения будет одна. Так будет при любых давлениях, если температура достаточно высока. Изотерма имеет вид монотонно опускающейся кривой. При более низких температурах и надлежащих значениях давления уравнение имеет три корня. В таких случаях изотерма имеет волнообразный участок.

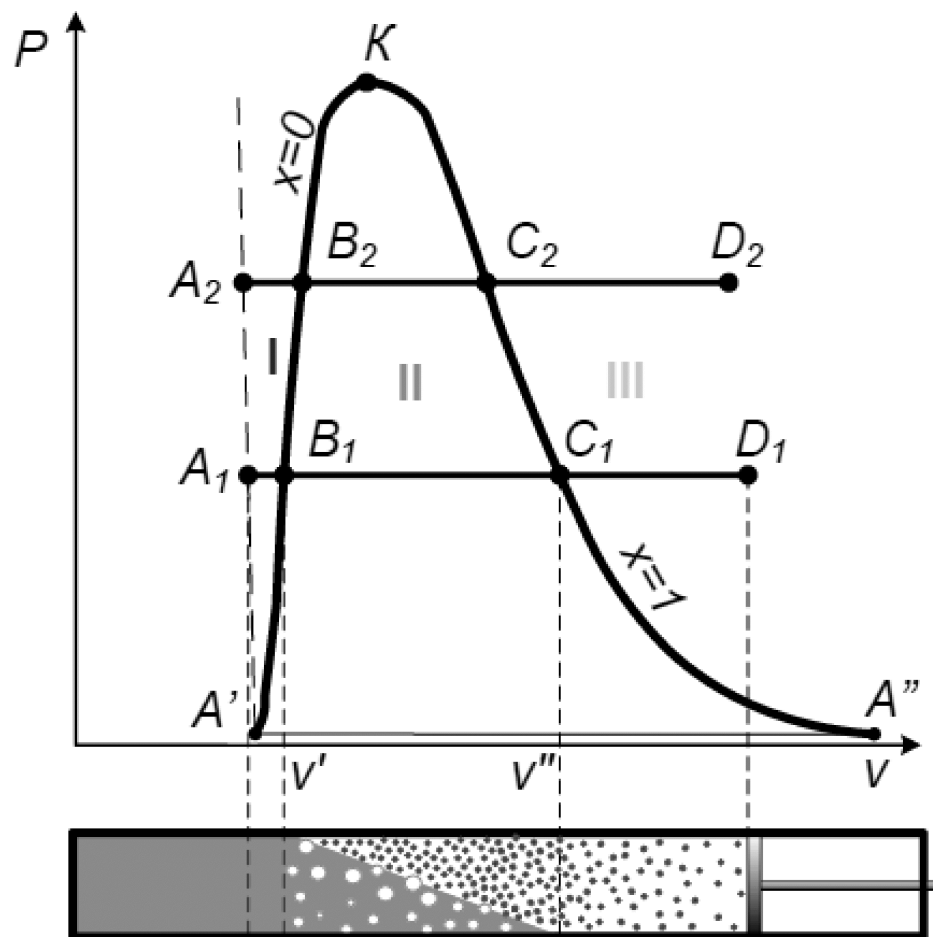


- Английский физик Томас Эндрюс (1813 - 1885) экспериментально установил, что сжатием газ можно превратить в жидкость только тогда, когда его температура ниже критической.
- При специальных условиях могут быть реализованы состояния, изображаемые участками изотерм  $bc$  и  $de$ . Эти состояния называются **метастабильными**. Участки  $de$  изображают так называемый пересыщенный пар, участки  $bc$  – перегретую жидкость. Обе фазы обладают ограниченной устойчивостью. Каждая из них может существовать до тех пор, пока она не граничит с другой, более устойчивой фазой. Например, пересыщенный пар переходит в насыщенный, если в него ввести каплю жидкости. *Перегретая жидкость закипает, если в нее попадают пузырьки воздуха или пара.*
- Критическое состояние вещества открыто Д. И. Менделеевым в 1861 г. Критическую температуру Д. И. Менделеев назвал абсолютной температурой кипения, при которой поверхностное натяжение в жидкости становится равным нулю. Опыты с реальными газами подтвердили существование **критической точки**, в которой исчезает различие между газообразной и жидкой фазами.
- Практически все существующие уравнения состояния применимы лишь в узком интервале переменных либо требуют сложных расчетов. Для расчета реальных газов широкое распространение получили разные таблицы и диаграммы.

### 3. Водяной пар

- Водяной пар используется во многих отраслях техники, в теплоэнергетике он является основным рабочим телом. Вода и водяной пар широко используются в качестве теплоносителей.
- **Парообразование** – процесс превращения вещества из жидкого состояния в газообразное, может протекать путем испарения или кипения.
- **Испарение** - парообразование, которое происходит при любой температуре со свободной поверхности жидкости, не требует специального подвода теплоты. Как правило, теплота, необходимая для процесса испарения, поглощается из окружающей среды.
- **Кипение** – парообразование, происходящее при строго определенной, зависящей от состава жидкости и давления окружающей среды температуре, по всему объему жидкости при сообщении ей теплоты.
- Производство пара осуществляют в котельных агрегатах (парогенераторах). Полученный пар отправляют к месту использования, откуда он возвращается к парогенератору в виде воды. Процесс производства пара идет **при постоянном давлении**. Изобразим процесс парообразования в  $p$ – диаграмме.





**p-v-диаграмма изобарного процесса получения водяного пара:** *I* – область не кипящей жидкости; *II* – область влажного насыщенного пара; *III* – область перегретого пара; Нижняя пограничная кривая ***A'B1B2K*** – кипящая жидкость ( $x = 0$ ); Верхняя пограничная кривая ***A''C1C2K*** – сухой насыщенный пар ( $x = 1$ ).

Двухфазная среда - смесь воды и пара, называется ***влажным насыщенным паром***. Последняя капля воды превращается в пар, и цилиндр оказывается заполненным только паром, который называется ***сухим насыщенным***. Состояние его изображается точкой *C1*.

Насыщенным называют пар, находящийся в термическом и динамическом равновесии с жидкостью, из которой он образуется.

Насыщенный пар подразделяется на ***влажный насыщенный пар*** и ***сухой насыщенный пар***.

Сухим насыщенным называют насыщенный пар, в котором отсутствует жидкая фаза. Его удельный объем и температура являются функциями давления. **Влажный насыщенный пар – это двухфазная смесь из сухого насыщенного пара и кипящей жидкости.**

- **Степень сухости пара** – это массовая доля сухого насыщенного пара во влажном насыщенном паре и обозначается  $x$ .
- **Степень влажности** – это массовая доля кипящей воды во влажном паре, равная  $(1 - x)$ .
- Для кипящей жидкости  $x = 0$ , а для сухого насыщенного пара  $x = 1$ . Состояние влажного пара характеризуется двумя параметрами: давлением (или температурой насыщения, определяющей это давление) и степенью сухости пара.
- **Теплота парообразования** – это количество теплоты, которое необходимо сообщить при постоянном давлении 1 кг нагретой до температуры кипения жидкости для ее превращения в сухой насыщенный пар.
- При сообщении сухому насыщенному пару теплоты при том же давлении его температура будет увеличиваться, пар будет перегреваться. Точка  $D_1$  изображает состояние перегретого пара и в зависимости от температуры пара может лежать на разных расстояниях от точки  $C_1$ . Таким образом, **перегретым паром называется пар, температура которого превышает температуру насыщенного пара того же давления.**

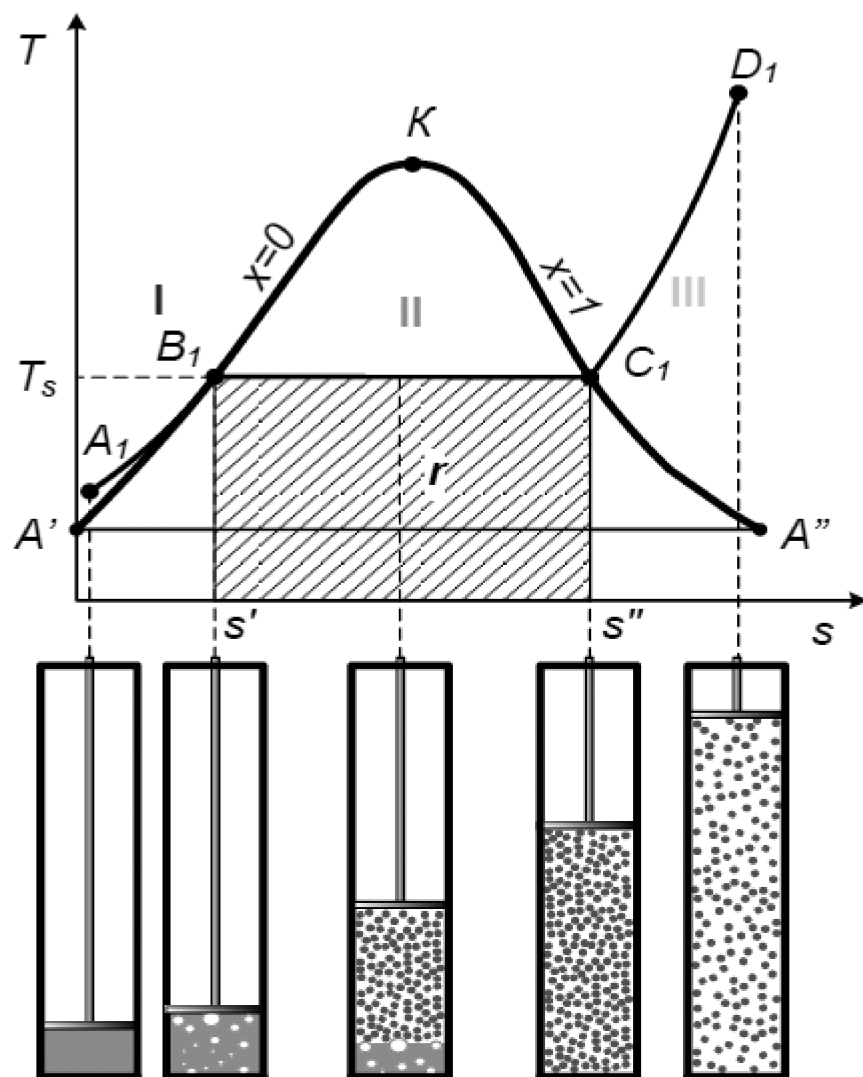
- Так как удельный объем перегретого пара при том же давлении больше, чем насыщенного, то в единице объема перегретого пара содержится меньшее количество молекул, значит, он обладает меньшей плотностью. Состояние перегретого пара, как и любого газа, определяется двумя любыми независимыми параметрами.
- Критическая точка является конечной точкой фазового перехода жид-кость - пар, начинающегося в тройной точке. Для воды параметры **критической точки**

***K:***

$$p_{кр.} = 221,29 \cdot 10^5 \text{ Па}, \quad t_{кр.} = 374,15 \text{ }^\circ\text{C}, \quad v_{кр.} = 0,00326 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

- **Критическая температура** – это максимально возможная температура сосуществования двух фаз: жидкости и насыщенного пара.
- Под **тройной точкой** понимается то единственное состояние, в котором могут одновременно находиться в равновесии пар, вода и лед (точка *A'*). Параметры **тройной точки** для воды  $p_0 = 611 \text{ Па}, \quad t_0 = 0,01 \text{ }^\circ\text{C}, \quad v_0 = 0,00100 \text{ м}^3/\text{кг}.$
- Процесс образования пара непосредственно из льда называется **сублимацией**.
- Кривые ***A'В1В2К*** и ***A''С1С2К*** определяют область насыщенного пара ***II***, отделяя ее от области воды ***I*** и перегретого пара ***III***, и поэтому называются ***нижней и верхней пограничными кривыми*** соответственно. Выше точки ***К***, где пограничных кривых нет, находится область однофазных состояний.

## 4. T S-диаграмма водяного пара



$Ts$ – диаграмма изобарного процесса получения водяного пара

Изобарный процесс получения водяного пара в  $TS$ -координатах. Состояние воды в тройной точке ( $s_0 = 0$ ;  $T_0 = 273,16\text{ K}$ ) изображается в диаграмме точкой  $A'$ . Теплота парообразования  $r$  на  $TS$ -диаграмме изображается площадью под линией процесса парообразования  $BC$ . Поскольку с повышением давления (температуры) точки  $B$  и  $C$  сближаются между собой, теплота парообразования с ростом температуры насыщения  $T_s$  уменьшается, пока не обратится в 0 при  $T_s = T_K$ .

*I* – область некипящей жидкости; *II* – область влажного насыщенного пара; *III* – область перегретого пара;  $r$  – теплота парообразования.

Нижняя пограничная кривая  $A'B_1K$  – кипящая жидкость ( $x = 0$ );

Верхняя пограничная кривая  $A''C_1K$  – сухой насыщенный пар ( $x = 1$ );

- Термодинамические параметры кипящей воды и сухого насыщенного пара берут из таблиц «**Термодинамические свойства воды и водяного пара в состоянии насыщения**». Термодинамические величины со штрихом ( $v', h', s'$ ) относятся к воде, нагретой до температуры кипения, а величины с двумя штрихами ( $v'', h'', s''$ ) – к сухому насыщенному пару. За нулевое состояние, от которого отчитываются величины  $h, s$  принято состояние воды в тройной точке. В таблицах ещё приводятся величины теплоты парообразования  $r$  и разности энтропий сухого насыщенного пара и кипящей жидкости ( $s''-s'$ ).
- Процесс парообразования **BC** является одновременно и изобарным и изотермическим. Поэтому можно доказать, что  $r = h'' - h' = T_s \cdot (s'' - s')$ .
- Параметры влажного насыщенного пара определяют по правилу аддитивности по заданному давлению (или температуре) и степени сухости.

$$v_x = (1 - x) \cdot v' + x \cdot v'' ,$$

$$h_x = (1 - x) \cdot h' + x \cdot h'' ,$$

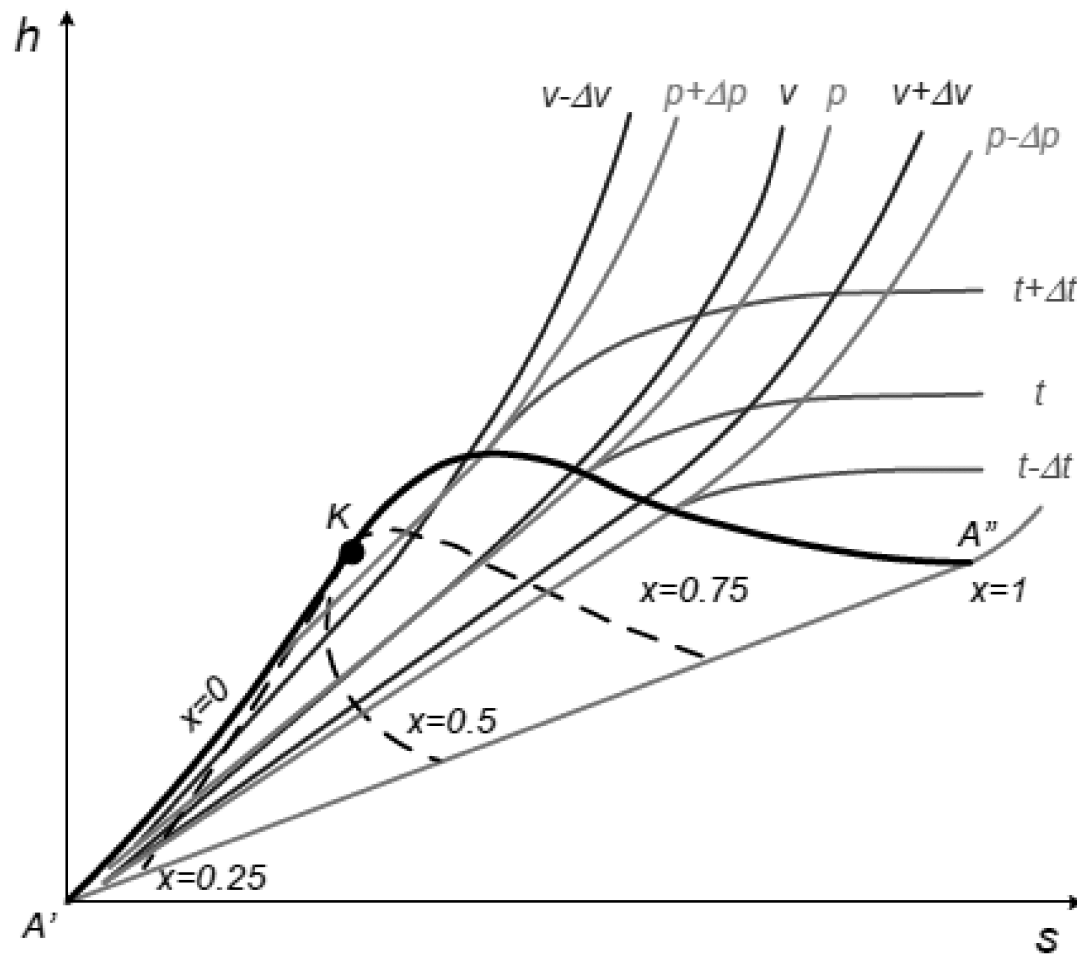
$$s_x = (1 - x) \cdot s' + x \cdot s'' .$$

- Внутренняя энергия воды и пара в любом состоянии рассчитывается с помощью выражения

$$h = (u + pv) \Rightarrow u = h - pv .$$

# hs-диаграмма водяного пара

- hs-диаграммы для водяного пара (Молье, 1904 г.) строят по числовым данным таблиц водяного пара.



Структура hs-диаграммы водяного пара

Начало координат - состояние воды в тройной точке. Откладывая на диаграмме для различных давлений значения  $s'$  и  $h'$  для воды при температуре кипения, а также  $s''$  и  $h''$  для сухого насыщенного пара, получаем нижнюю ( $x=0$ ) и верхнюю ( $x=1$ ) пограничные кривые.

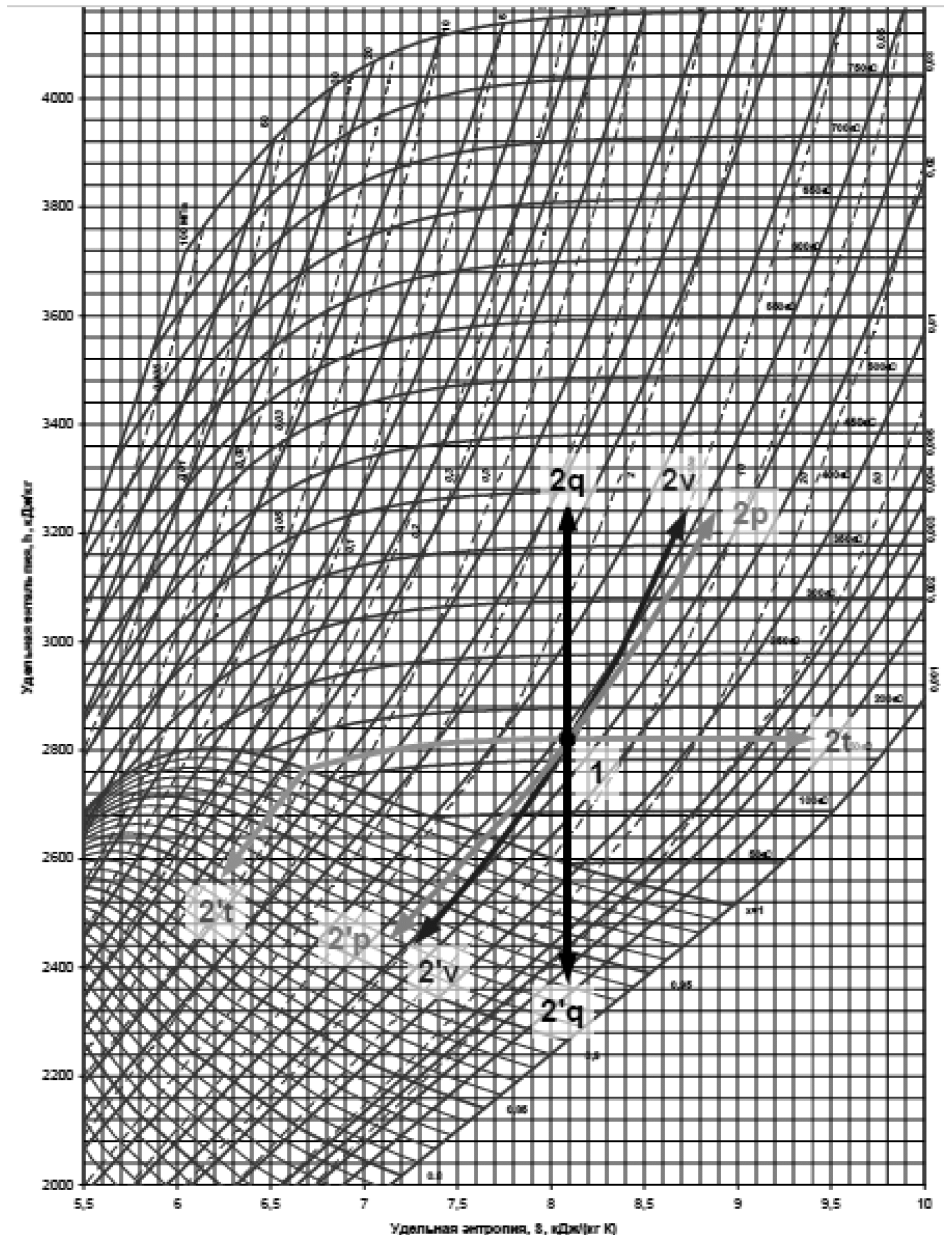
Критическая т.  $K$  лежит на левом склоне пограничной кривой. Изобары в двухфазной области влажного пара представляют собой пучок расходящихся прямых.

$$ds = \frac{\delta q_p}{T} = \frac{dh}{T} \Rightarrow \left( \frac{\partial h}{\partial s} \right)_p = T$$

Изобара  $A'A''$ , соответствует давлению в тройной точке  $p_0=611$  Па.

# Основные термодинамические процессы водяного пара

- По известным параметрам с помощью таблиц воды и водяного пара или с помощью диаграммы определяют недостающие параметры начального состояния рабочего тела и его параметры в конечном состоянии. Далее вычисляют изменение внутренней энергии, определяют количества теплоты и работы в заданном процессе.
- Процесс 1-2v - нагревание при  $V=\text{const}$ : давление и температура перегретого пара растут. Изохорный отвод теплоты (1-2'v) приводит к понижению давления, температуры и частичной конденсации пара (точка 2'v лежит ниже верхней пограничной кривой  $x = 1$ ).



## 5. Влажный воздух

- **Сухой воздух** – это воздух, не содержащий в себе водяной пар.
- **Влажный воздух** – воздух, в котором содержится водяной пар.
- Смесь сухого воздуха и насыщенного водяного пара называется **насыщенным влажным воздухом**. Парциальное давление водяного пара в этой смеси равно давлению насыщения при данной температуре.
- Смесь сухого воздуха и перегретого водяного пара называется **ненасыщенным влажным воздухом**. Парциальное давление перегретого пара в смеси будет меньше давления насыщения при данной температуре.
- **Температура точки росы** – это температура, при которой в изобарном процессе охлаждения парциальное давление пара  $p_n$  становится равным давлению насыщения  $p_{нас}$ .
- **Абсолютная влажность  $D$**  – это масса водяного пара в  $1 \text{ м}^3$  влажного воздуха.
- **Относительная влажность воздуха  $\varphi$**  - это отношение абсолютной влажности воздуха  $D$  к максимальной возможной абсолютной влажности  $D_{max}$  воздуха при тех же давлении и температуре.

$$D = \frac{m_n}{V_{вв}} = \rho_n, \quad \text{кг/м}^3.$$

$$\varphi = \frac{D}{D_{max}} = \frac{\rho_n}{\rho_{нас}} = \frac{p_n}{p_{нас}}$$



- Влагосодержание  $d$  определяется отношением массы водяного пара  $m_{\text{п}}$  к массе сухого воздуха  $m_{\text{св}}$ :

$$d = \frac{m_{\text{п}}}{V_{\text{св}}} = \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{св}}} , \quad \text{кг пара / кг сухого воздуха} .$$

- Согласно **закону Дальтона** давление влажного воздуха складывается из парциальных давлений сухого воздуха и водяного пара:  $p_{\text{вв}} = p_{\text{св}} + p_{\text{п}} .$
- Из уравнения состояния идеального газа можно записать

$$\rho_{\text{п}} = \frac{p_{\text{п}}}{R_{\text{п}} \cdot T} , \quad \rho_{\text{св}} = \frac{p_{\text{св}}}{R_{\text{св}} \cdot T} .$$

$$d = \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{св}}} = \frac{R_{\text{св}} \cdot p_{\text{п}}}{R_{\text{п}} \cdot p_{\text{св}}} = \frac{\mu_{\text{п}}}{\mu_{\text{св}}} \cdot \frac{p_{\text{п}}}{p_{\text{св}}} = 0,621 \cdot \frac{p_{\text{п}}}{p_{\text{св}}} .$$

$$d = 0,621 \cdot \frac{\varphi \cdot p_{\text{нас}}}{p_{\text{вв}} - \varphi \cdot p_{\text{нас}}} .$$

- В состоянии насыщения ( $\varphi = 1$ ):

$$d_{\text{max}} = 0,621 \cdot \frac{p_{\text{нас}}}{p_{\text{вв}} - p_{\text{нас}}} ,$$

$$p_{\text{нас}} = p_{\text{вв}} \cdot \frac{d_{\text{max}}}{0,621 + d_{\text{max}}} .$$

- Изобарная теплоемкость влажного воздуха ср равна сумме теплоемкостей **1 кг** сухого воздуха и  $d$  кг пара:  $c_p = c_{p \text{ св}} + d \cdot c_{p \text{ п}} .$
- Энтальпия влажного воздуха  $h_{\text{вв}} = h_{\text{св}} + d \cdot h_{\text{п}} .$
- В приближенных термодинамических расчетах процессов с влажным воздухом в небольшом диапазоне температур:

$$c_p = 1 + 2d , \quad \text{кДж/(кг} \cdot \text{K)} . \quad h_{\text{вв}} = t + (2500 + 2t)d , \quad \text{кДж/кг} .$$