

ТНис 05

- Реальные газы
- Уравнения состояний
- Тройная точка воды

Реальные газы

В реальных газах молекулы представляют собой упругие тела, имеют собственный объем и взаимодействуют между собой.

Исторически первое уравнение состояния реальных газов было получено Ван-Дер-Ваальсом.

Из уравнения состояния идеальных газов (Клапейрона)

$$pv=RT; v=RT/p,$$

то есть при $p=\infty$: $v=0$,

что не соответствует действительности.

К выводу уравнения Ван-Дер-Ваальса

Обозначим собственный объем молекул реального газа буквой b ,

тогда: $v-b=RT/p$,

то есть при $p=\infty$: $(v-b) \rightarrow 0$; $v \rightarrow b$,

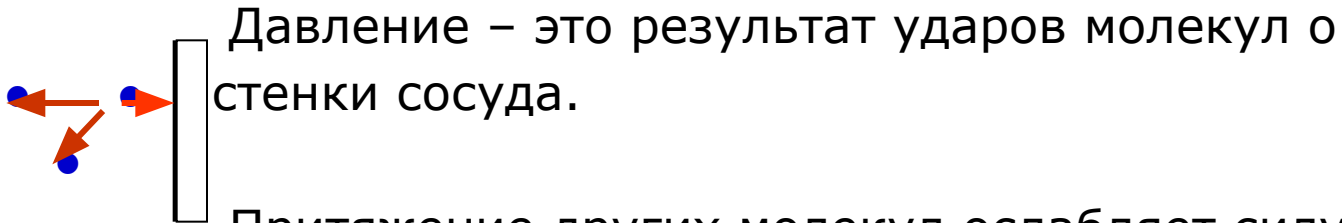
где b – константа Ван-Дер-Ваальса.

Выразим из полученного уравнения давление

$$p=RT/(v-b)$$

и учтем взаимодействие между молекулами.

Константа Ван-Дер-Ваальса



Притяжение других молекул ослабляет силу удара молекулы на поправку Δp , которая пропорциональна числу притягиваемых и притягивающих молекул,

то есть: $\Delta p = ap^2 = a/v^2$,

где a – константа Ван-Дер-Ваальса.

С учетом этого: $p = RT/(v-b) - \Delta p = RT/(v-b) - a/v^2$.

Уравнение Ван-Дер-Ваальса

Итак, **уравнение** состояния реальных газов Ван-Дер-Ваальса:

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

Ван-Дер-Ваальс учел только два фактора, отличающих реальные газы от идеальных, поэтому его уравнение не очень точное.

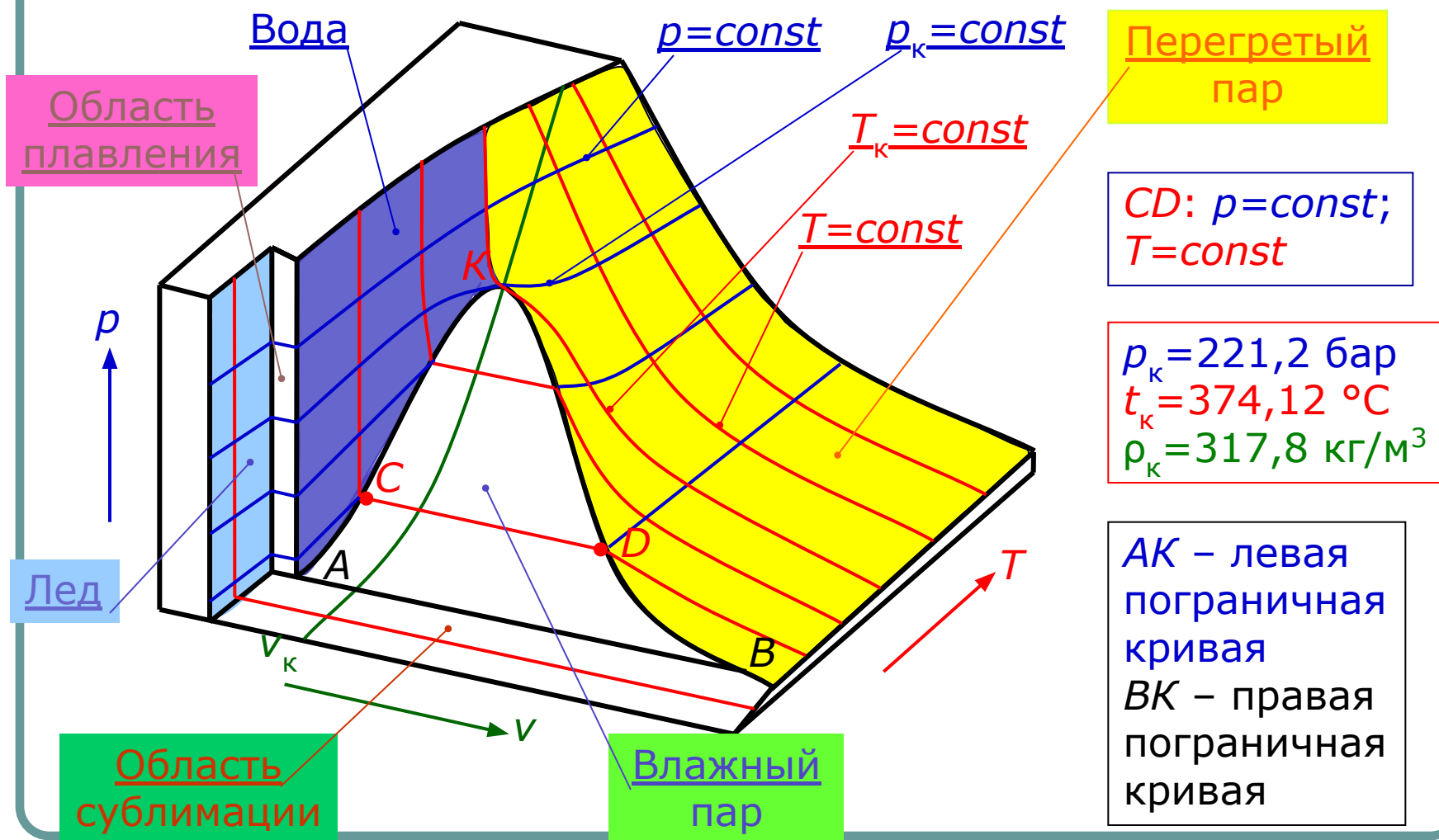
Уравнение состояния реальных газов

Более точным является **уравнение Вукаловича-Новикова**, в котором учтены дополнительно ассоциация (объединение в многомолекулярные комплексы) и диссоциация (раздробление) комплексов.

С учетом ассоциации и диссоциации 2-х молекулярных комплексов уравнение **Вукаловича-Новикова**, имеет вид:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \left(1 - \frac{c}{vT^{(3+2m)/2}}\right)$$

Термодинамическая поверхность воды



Парообразование на поверхности воды (испарение)

Испарение – это парообразование на поверхности воды, которое происходит при любой температуре.

Явление заключается в том, что молекулы воды с повышенной кинетической энергией преодолевают силу притяжения соседних молекул и вылетают в воздух.

Интенсивность испарения возрастает с увеличением температуры воды, так как при этом растет кинетическая энергия движения молекул и уменьшается сила взаимодействия между ними.

Воздушно-испарительное охлаждение

При вылете из воды самых быстрых молекул уменьшается средняя кинетическая энергия движения молекул воды, то есть температура воды падает.

Это так называемое **воздушно-испарительное охлаждение** широко используется в технике (брызгальные бассейны, градирни, барботажные теплообменники).

Парообразование во всем объеме воды (кипение)

Когда вода нагрета до температуры кипения (насыщения), начинается парообразование во всем объеме (кипение).

При кипении температура воды остается постоянной.

Центрами парообразования являются шероховатости поверхности нагрева, пылинки и пузырьки воздуха в воде.

С повышением давления растет температура кипения (вода атмосферного давления кипит при температуре 100 °С).

Идеально чистая вода в сосуде с полированными стенками может быть перегрета до температуры, превышающей температуру кипения (нет центров парообразования).

Конденсация пара. Насыщенный пар

При охлаждении пара происходит его конденсация, то есть превращение пара в воду.

Образовавшаяся при этом вода называется **конденсатом**.

При парообразовании в закрытом сосуде часть молекул из парового пространства могут снова вернуться в жидкость.

При динамическом равновесии: число молекул, вылетающих из воды, равно числу молекул пара, возвращающихся в воду, **пар называется насыщенным**.

Сухой насыщенный пар получается при переходе в пар всей воды.

Влажный насыщенный пар

При неполном испарении воды пар называется **влажным насыщенным**.

Массовая доля пара во влажном паре (смеси пара с капельками воды) называется **степенью сухости пара «х»**.

Для сухого насыщенного пара $x=1$.

Степень сухости пара $x=0$ соответствует воде на линии **насыщения** (закипающей воде).

Если сухой насыщенный пар подогреть, он становится перегретым с температурой t , **степень перегрева которого равна разности температур $t-t_n$** .

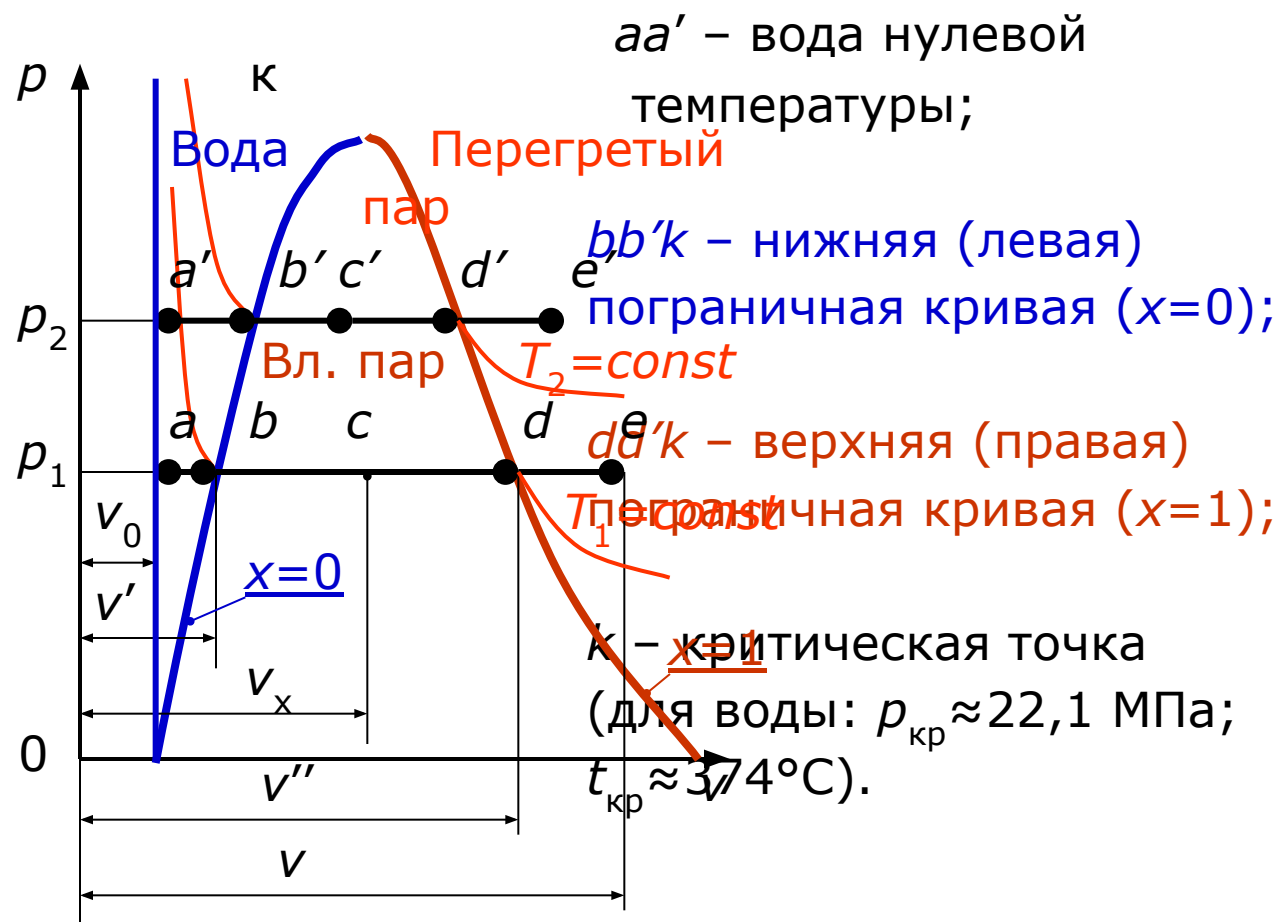
Водяной пар

Водяной пар является рабочим телом паротурбинных установок (ПТУ).

Водяной пар – это реальный газ, состояние которого можно описать уравнением состояния Вукаловича-Новикова.

Для удобства, состояния пара были просчитаны в большом диапазоне параметров, а результаты представлены в виде таблиц термодинамических свойств воды и пара и в форме p - v -, T - s -, h - s -диаграмм.

p v -диаграмма водяного пара



К p - v -диаграмме

Слева от пограничной кривой – вода;

между пограничными кривыми – влажный пар;

правее верхней пограничной кривой – перегретый пар.

На верхней пограничной кривой – сухой, насыщенный пар.

Точка $a(v_0)$ – вода нулевой температуры;

процесс ab – изобарный нагрев воды от 0°C до температуры кипения (насыщения) t_n ;

Процессы и состояния воды и пара

точка b (v' ; $x=0$) – вода на линии насыщения (закипающая);

процесс bd – изобарно-изотермическое парообразование (кипение воды) при $t_n = \text{Const}$;

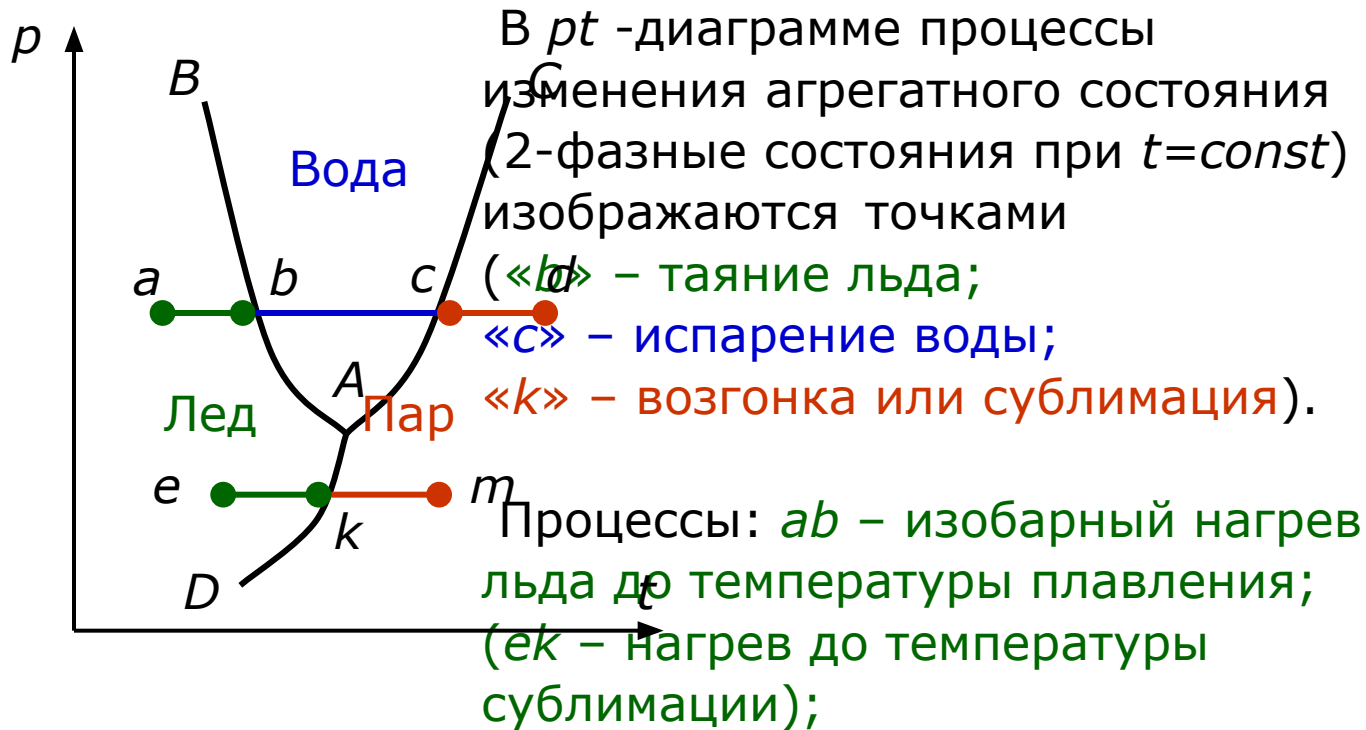
точка d (v'' ; $x=1$) – сухой, насыщенный пар;

точка c – влажный, насыщенный пар (x – степень сухости пара: массовая доля пара во влажном паре);

процесс de – изобарный перегрев пара;

точка e (v) – перегретый пар.

p t -диаграмма



bc – изобарный нагрев воды до температуры кипения;
 cd и km – перегрев пара.

Тройная точка воды

Линия АВ – зависимость температуры плавления льда от давления; она является границей твердой и жидкой фаз.

Линия АС – зависимость температуры кипения воды от давления; она разделяет жидкую и газообразную фазы.

При снижении давления эти две линии сходятся в точке «А», которая называется тройной точкой воды ($p_A = 613 \text{ Па}$; $t_A = 0,0075 \text{ }^\circ\text{C}$).

В тройной точке воды все три фазы воды (твердая, жидкая и газообразная) находятся в состоянии равновесия.

Возгонка или сублимация. Параметры состояния

Если лед нагревать при $p < p_A$, то он сразу переходит в пар, минуя жидкое состояние (воду). Такой процесс называется **возгонкой или сублимацией**.

Линия AD – зависимость температуры сублимации льда от давления; она разделяет твердую и газообразную фазы.

Так как при практических расчетах находятся изменения параметров состояния, а не их абсолютные значения, то за начало отсчета калорических параметров состояния принята температура $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и соответствующее ей давление насыщения $p_H = 611\text{ Па}$ ($u'_0 = 0$; $h'_0 = 0$; $s'_0 = 0$).

Индекс «'» относится к воде на линии насыщения.

Теплота нагрева воды до температуры насыщения

Для изобарного нагрева bc 1 кг воды от $t_0=0$ °С до температуры насыщения (кипения) t_n к ней надо подвести теплоту, Дж/кг:

$$q' = c_{\text{д\hat{a}}} (t_1 - t_0) \stackrel{(1)}{=} c_{\text{д\hat{a}}} t_1$$

или из I закона термодинамики:

$$q' = u' - u'_0 + \overset{(2)}{p'}$$

Но $u'_0=0$, а работа расширения воды при умеренных давлениях ничтожна:

$$l' = \dot{p}(v' - v'_0) \approx 0$$

В изобарном процессе теплоту можно выразить также через разность энтальпий:

$$q' = h' - h'_0 \stackrel{(3)}{=} h'$$

то есть из (1...3) следует:

$$\cdot \boxed{q' = u' \stackrel{(4)}{=} h'}$$

Изменение энтропии

Увеличение энтропии воды в изобарном процессе в интервале температур $t=0\dots t_H$ ($T=273\dots T_H$) можно найти по формуле, Дж/(кг·К):

$$\Delta s = s' - s'_0 = \int_{273}^{T_i} \frac{dq_{(5)}}{T} = \int_{273}^{T_i} \left(c_{p\hat{a}} \frac{dT}{T} \right)$$

При $t_0=0$ °С (273 К) энтропия воды нулевой температуры $s'_0=0$, а теплоемкость воды $c_{pв}=4187$ Дж/(кг·К), тогда из (5) энтропия воды на линии насыщения, Дж/(кг·К):

$$s' = c_{\delta\hat{a}} \ln \frac{T_i}{273} = 4187 \ln \frac{T_i}{273}$$

Парообразование

Изобарно-изотермическое парообразование происходит в точке «b», при этом **теплота, затраченная на преобразование 1 кг воды в пар, называется скрытой теплотой парообразования;** по I закону термодинамики:

$$r = \Delta u + l = (u'' - u') + l''$$

Здесь: $u'' - u' = p$ – **внутренняя теплота парообразования**, пошедшая на изменение внутренней энергии;

$l'' = p(v'' - v') = \psi$ – **внешняя теплота парообразования**, израсходованная на работу против внешних сил (на работу расширения).

Таким образом:

$$r = p + \psi$$

Энтальпия и энтропия воды и пара

В изобарном процессе $r = h'' - h'$;

значения энтальпий сухого насыщенного пара h'' и воды на линии насыщения h' приведены в термодинамических таблицах, а значения u'' , ρ и ψ находятся по формулам (6...8).

Изменение энтропии в процессе парообразования:

$$s'' - s' = \frac{r}{T_i} \quad (9)$$

то есть:

$$s'' = s' + \frac{r}{T_i} = c_{\delta \hat{a}} \ln \frac{T_i^{(10)}}{273} + \frac{r}{T_i}$$

Влажный пар

Удельный объем влажного пара находится как для смеси воды и сухого насыщенного пара, м³/кг:

$$v_x = (1-x)v' + xv''$$

где x – степень сухости пара (массовая доля сухого насыщенного пара во влажном паре).

Энтальпия влажного пара, Дж/кг:

$$; h_x = h' + rx''$$

энтропия влажного пара, Дж/(кг·К):

$$. s_{\tilde{o}} = s' + \frac{rx''}{T_i}$$

Перегрев пара

Теплота перегрева пара до температуры T , Дж/кг:

$$q = \tilde{n}_{\delta i} (\bar{O} - \bar{O}_i) \quad (13)$$

где $c_{\rho p}$ – средняя теплоемкость перегретого пара (в диапазоне от T_H до T , Дж/(кг·К).

Энтальпия перегретого пара, Дж/кг:

$$h = h'' + q = h' + r + q' = h^{(14)} + c_{\delta i} (T - T_i)$$

или по I закону термодинамики для изобарного процесса:

$$q = h = \Delta u + l = (u - u'') + p(v - v'') \quad (15)$$

Из выражения (15) можно найти внутреннюю энергию пара u .

Энтропия перегретого пара

Изменение энтропии при перегреве пара, Дж/(кг·К):

$$(s - s'') = \int_{T_1}^T \frac{dq}{T} = \int_{T_1}^T c_{\delta}^{(16)} \frac{dT}{T} = c_{\delta i} \ln \frac{T}{T_1}$$

откуда энтропия перегретого пара:

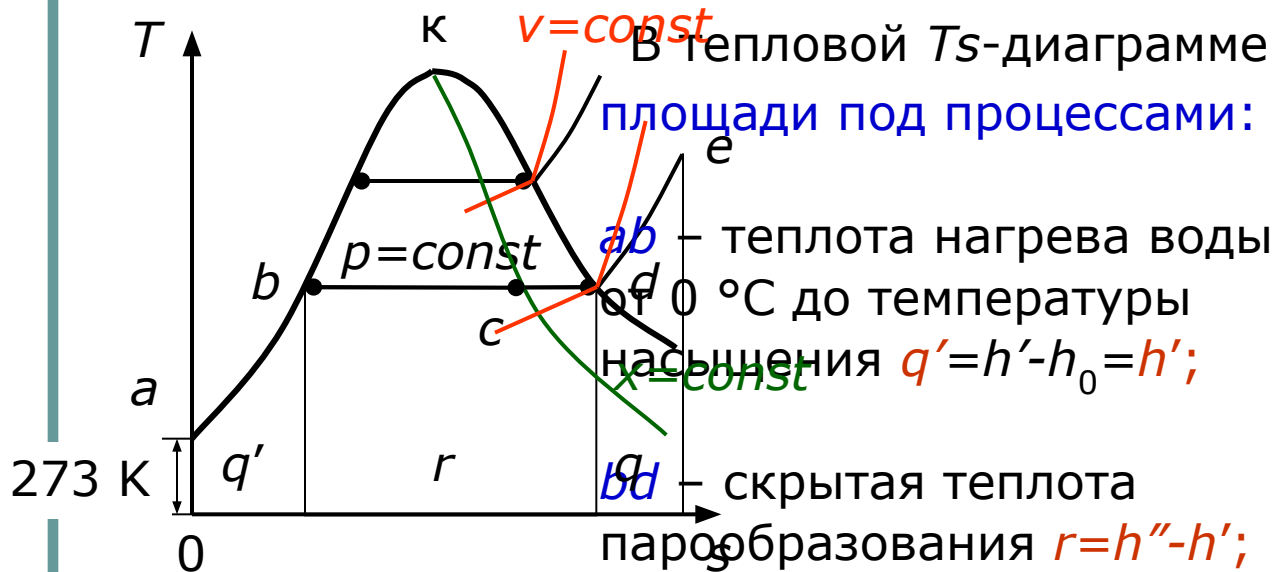
$$s = s'' + c_{\delta i} \ln \frac{T}{T_1} = c_{\delta a} \ln \frac{T_1}{273} + \frac{r^{(17)}}{T_1} + c_{\delta i} \ln \frac{T}{T_1}$$

К Ts -диаграмме

Начало отсчета параметров состояния:
внутренней энергии $u_0=0$;
энтальпии $h_0=0$;
и энтропии $s_0=0$
принимая при $0\text{ }^\circ\text{C}$ (273 K) – точка a .

Процесс $abcde$ при $p=\text{const}$ тот же, что был описан в pV -диаграмме.

Ts -диаграмма водяного пара

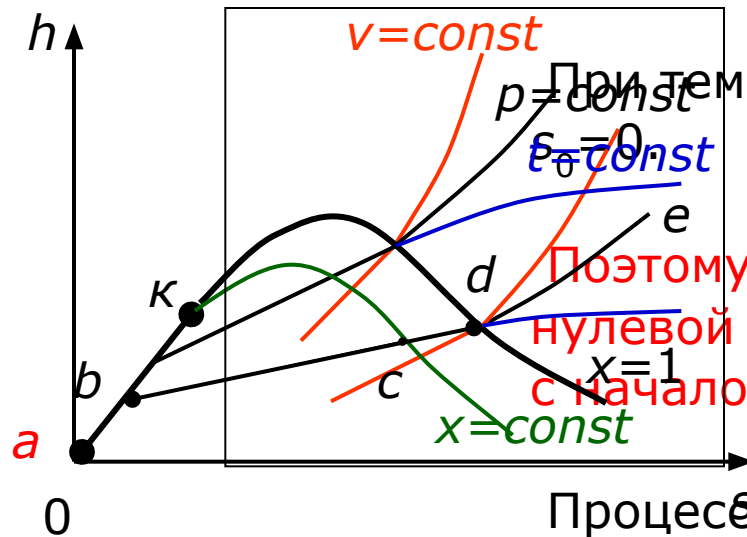


В тепловой Ts -диаграмме
 площади под процессами:
 ab – теплота нагрева воды
 от 0 °C до температуры
 насыщения $q' = h' - h_0 = h'$;
 bd – скрытая теплота
 парообразования $r = h'' - h'$;

de – теплота перегрева пара $q = h - h''$;

тогда $q' + r + q = h$ – энтальпия перегретого пара в точке e .

hs -диаграмма водяного пара



При температуре $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ $h_0=0$,

$s_0=0$

Поэтому точка a для воды
нулевой температуры совпадает
с началом координат.

Процесс $abcde$ при $p=const$ тот
же, что на pv - и Ts -диаграммах.

В области влажного пара изотерма совпадает с изобарой bd .

Расчеты процессов водяного пара

В практических расчетах обычно используются области перегретого пара и влажного с высокими степенями сухости.

Поэтому изображается в большем масштабе выделенная рамкой часть диаграммы.

Более точные расчеты процессов водяного пара выполняется по таблицам.

Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара

Бывают таблицы термодинамических свойств воды на линии насыщения и сухого насыщенного пара:

$$(t_{\text{н}}, v', v'', h', h'', r, s', s'') = f(p_{\text{н}})$$

$$(p_{\text{н}}, v', v'', h', h'', r, s', s'') = f(t_{\text{н}})$$

где $p_{\text{н}}, t_{\text{н}}$ – давление и температура насыщения;
 v, h, s – удельный объем, энтальпия и энтропия;

индексы $'$, $''$ относятся к воде на линии насыщения и сухому насыщенному пару.

Таблицы термодинамических свойств перегретого пара:

$$(v, h, s) = f(p, t).$$

Внутренняя энергия

В таблицах и диаграммах нет внутренней энергии воды и пара.

Она находится через энтальпию, Дж/кг:

$$u' = h' - pv';$$

$$u_x = h_x - pv_x;$$

$$u'' = h'' - pv'';$$

$$u = h - pv,$$

где давление подставляется в Па.

Влажный пар

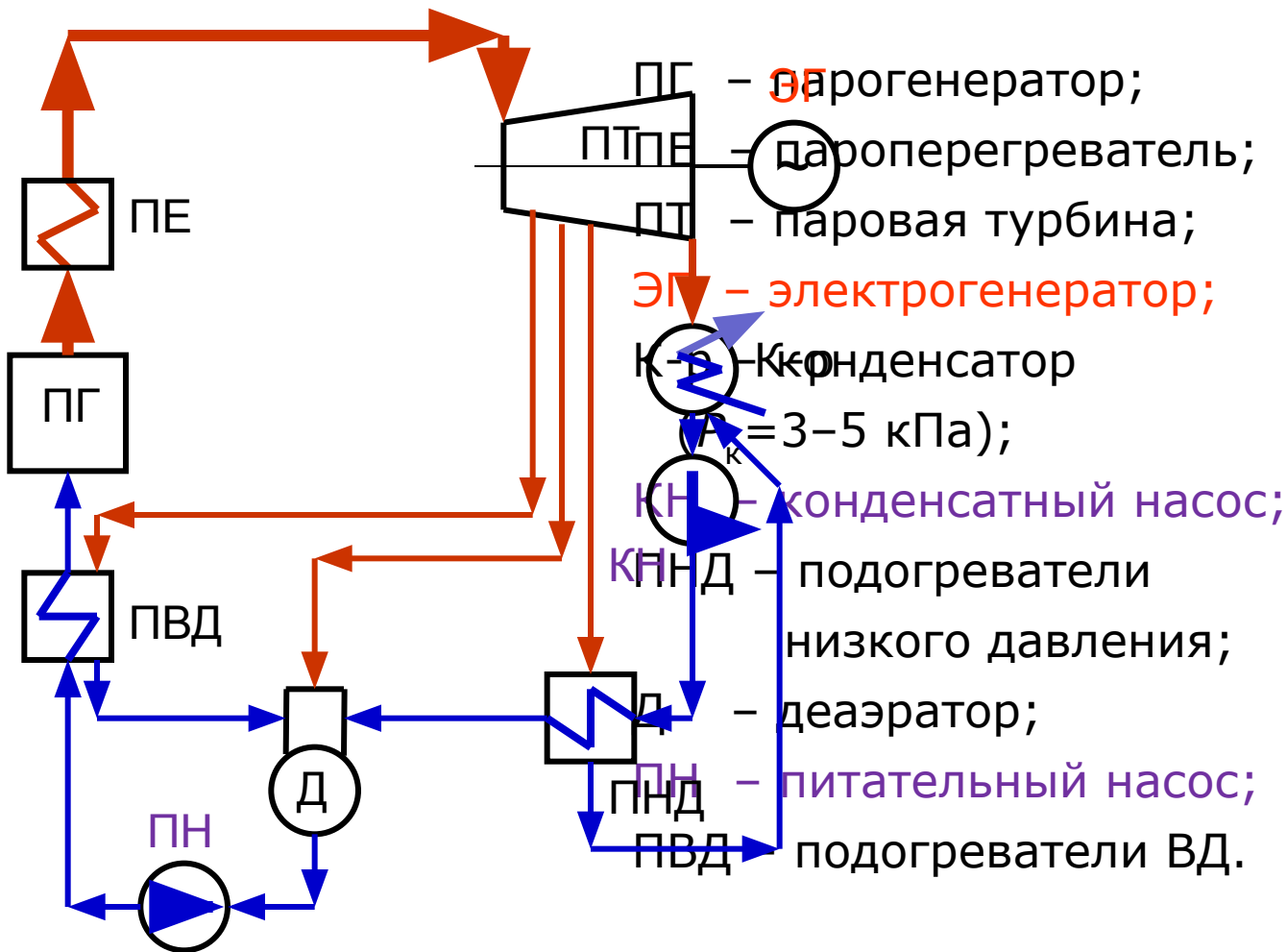
Параметры состояния влажного пара находятся по смешевым формулам:

$$v_x = v'(1-x) + v''x;$$

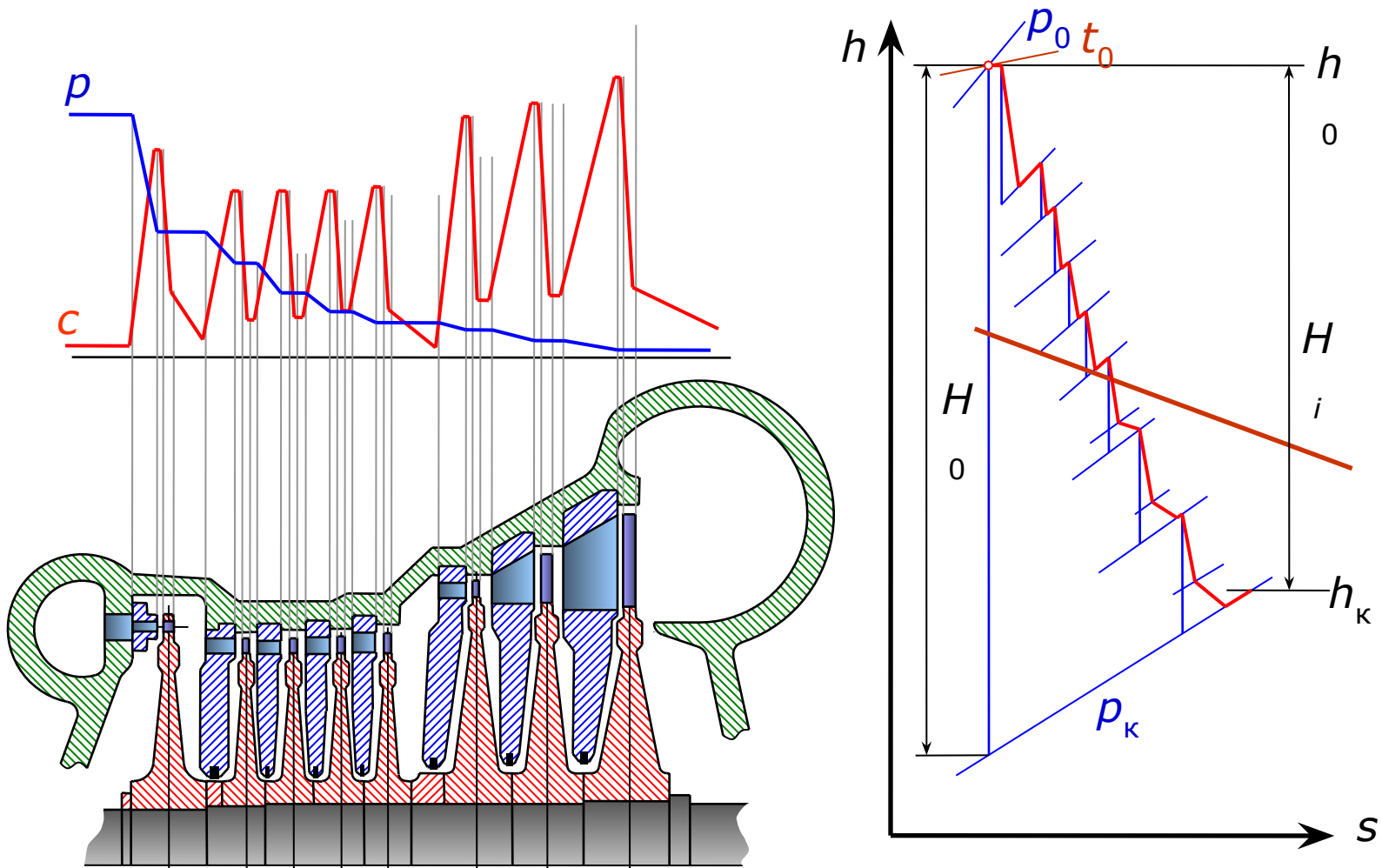
$$h_x = h'(1-x) + h''x;$$

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

Простейшая схема паротурбинной установки с турбиной типа «К»



Многоступенчатая активная турбина



Многоступенчатая реактивная турбина

