

7. ТЕРМОДИНАМІЧНА РІВНОВАГА ТА ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ

- Короткі відомості про термодинамічну рівновагу
- Умови рівноваги та стійкості термодинамічних систем
- Зміна агрегатного стану речовини. Фазові переходи
- Рівняння Клапейрона–Клаузіуса
- Фазові переходи за особливих умов

Важливою особливістю реальних тіл є те, що вони можуть знаходитись у різних агрегатних станах. З точки зору молекулярно-кінетичної теорії, твердий, рідкий, газовий, а також плазмовий стани речовини відрізняються в основному щільністю компоновки молекул і відстанями між ними. Чим ближче молекули одна до одної, тим щільніша речовина і більша її густина. До реальних газів відносять будь-які конкретні гази (кисень, водень і т.п.) або їх суміші, які знаходяться у таких станах, коли відстані між молекулами відносно незначні і тому помітно проявляються сили міжмолекулярної взаємодії, а об'єм самих молекул співмірний з об'ємом, який займає цей газ.

Раніш ми розглядали термодинамічні процеси, в яких робочим тілом виступав ідеальний газ, в якому силами взаємодії між молекулами та їхніми власними об'ємами нехтують. У цих процесах ідеальний газ є стійким робочим тілом, яке не змінює свій агрегатний стан, на відміну від реального. За певних умов ці допущення цілком задовольняють вимоги практичних задач, але за високих тисків і відносно низьких температур, властивості реальних газів значно відрізняються від ідеальних і їх неможливо описати за допомогою рівняння стану ідеального газу. Ці відмінності реальних тіл виявляються не тільки при аналізі рівняння стану, а також й при вивченні інших властивостей, наприклад, теплоємності.

Досліди показують, що теплоємність, коефіцієнт в'язкості та інші параметри реальних газів мають значення, що відрізняються від відповідних значень для ідеальних. Чим більша густина газів, тим більші ці відхилення. Все це свідчить про те, що в таких випадках слід враховувати власний об'єм і сили взаємодії між молекулами, які можуть спричиняти асоціацію або дисоціацію останніх, що суттєво впливає на властивості газів.

Таким чином, із аналізу теоретичних та експериментальних даних випливає, що властивості реальних газів не тільки в кількісному, але і в якісному відношенні суттєво відрізняються від властивостей ідеальних газів. Тому всі результати, що випливають із теорії ідеальних газів, необхідно розглядати як наближені, справедливі для реальних газів тільки при досить малій їх густині.

Якщо будемо знати основні закономірності, властиві термодинамічним системам, то можна і вивчати термодинамічні властивості реальних речовин, що виступають робочими тілами у цих системах. При цьому предметом такого аналізу можуть бути термічні і калоричні властивості, такі як питомий об'єм, ентальпія, внутрішня енергія, теплоємність, термічні коефіцієнти тощо, у кожному із трьох основних агрегатних станів і на кривих фазових переходів, а також таке нове поняття як термодинамічна рівновага.

7.1. Короткі відомості про термодинамічну рівновагу

Термодинамічна теорія рівноваги має досить широку область використання при вивченні різних фізичних процесів. Тому, розглянемо деякі нові терміни та поняття, які застосовують при аналізі фазових переходів реальних робочих тіл та рівноважних станів термодинамічних систем з такими робочими тілами.

Вивчаючи термодинамічні системи з ідеальним робочим тілом, для якого відсутнє поняття зміни агрегатного стану, ми обмежувались, як правило, тільки простими системами (термодеформаційні). У випадку реальних робочих тіл, системи можуть бути **складними** (мають більше ніж два степені вільності), які в свою чергу, поділяють на **однорідні** (мають у своєму складі речовини з однаковими фізичними властивостями) та **неоднорідні**.

Характерною ознакою неоднорідної термодинамічної системи виступає зміна маси речовин, які входять у систему, або окремих її частин, як наслідок протікання хімічних реакцій чи фазових перетворень (наприклад, при фазовому переході “рідина–пара”). Інакше, **маса відіграє роль координати стану** у цих процесах. Крім цього, серед неоднорідних систем виділяють гомогенні (ізотропні) та гетерогенні системи.

Гомогенною називають однорідну термодинамічну систему, хімічний склад і фізичні властивості якої, у всіх її частинах, однакові або змінюються безперервно (без “стрибків”) від одної точки системи до іншої. Прикладом такої системи може бути подумки виділений стовп повітря, який представляє собою суміш декількох газів, в основному азоту та кисню. Такі системи використовуються при термодинамічному аналізі хімічних реакцій та явищ релаксації (збудження, внутрішнє перетворення і т.п.), які протікають повільно і не порушують гомогенності робочого тіла.

Гетерогенною називають систему, яка складається з двох або більше гомогенних областей. Ці області у такій системі називають **фазами**. Кожна фаза відділена від сусідньої поверхнею розділу, при переході через яку стрибком змінюється хімічний склад або фізичні властивості речовини. Іноді можна розглядати поверхню розділу не як математичну поверхню, а як тонкий, відділяючий фази, шар, у якому властивості однієї фази швидко переходять у властивості іншої. Товщина такого шару, як правило, дорівнює довжині вільного пробігу молекул.

Прикладом гетерогенної системи може бути вода, в якій плавають шматки льоду. У цій системі є дві гомогенні області – рідина і лід. Хімічний склад їх однаковий, однак фізичні властивості різні. Інший приклад такої системи – вміст сталюї запаяної трубки, в якій знаходяться рідка ртуть та етиловий спирт, а також суміш парів цього спирту та ртуті. Така система має три фази: рідини окремо ртуті та спирту і суміш насичених парів цих речовин. У цій системі хімічний склад та фізичні властивості всіх фаз однакові.

Слід відмітити також наступне: гомогенна система і кожна фаза гетерогенної може складатися із однієї або декількох чистих речовин. Гомогенна система або фаза гетерогенної, яка складається з декількох чистих речовин, називається **розчином** або **сумішшю**.

Уже зазначалось, що термодинамічна система може знаходитись у **рівноважному стані** – такому стані, який характеризується рівномірним розподілом фізичних величин, тобто будь-які градієнти термодинамічних величин у системі, дорівнюють нулю. Термодинамічна рівновага – це найбільш вірогідний стан термодинамічної системи, стійкий відносно збурення (відповідно до принципу Ле Шательє–Брауна), зміст якого полягає в тому, що якщо система виводиться із рівноваги, то її відповідні параметри змінюються таким чином, щоб система повернулася у стан рівноваги. Якщо параметри навколишнього середовища залишаються незмінні, а параметри системи зрівнялися з ними, то стан рівноваги буде спостерігатися в системі безмежно тривалий час. При цьому необхідно розрізняти стан стійкої, нестійкої та відносно стійкої рівноваги.

Стан стійкої рівноваги (стабільний стан) характеризується тим, що якщо будь-яким зовнішнім впливом вивести з нього термодинамічну систему, а після цього зняти цей вплив, то система сама повернеться у вихідний стан рівноваги.

Якщо систему, що знаходиться у стані **нестійкої рівноваги** (лабільний стан) вивести із нього, то вона вже не повернеться у вихідний стан, а перейде у стан стійкої рівноваги, але на іншому енергетичному рівні. Необхідно відмітити, що навіть дуже малі зовнішні впливи виводять систему з лабільного стану.

Нарешті, **стан відносно стійкої рівноваги** (метастабільний) – це стан, у якому система може знаходитися протягом тривалого періоду, причому слабкі зовнішні впливи (збурення), які викликають незначні відхилення системи від того стану, не приводять до її переходу в інший; і після того, як такий зовнішній вплив знімається, система повертається у вихідний метастабільний стан. Разом з тим, достатньо сильний вплив виведе систему з метастабільного стану і вона перейде в новий стан стійкої рівноваги. Таким чином, метастабільний стан займає проміжне місце відносно стабільного та лабільного станів.

Будь-яка система може знаходитись як у рівноважному, так і в нерівноважному станах, але якщо усунути причини, які викликають відхилення системи від рівноваги, то вона самодовільно повернеться у стан рівноваги і буде його зберігати достатньо довго. Наприклад, для механічної системи, загальною умовою рівноваги виступає вимога рівності нулю суми робіт по так званих віртуальних (малих) переміщеннях, які відповідають основним зв'язкам системи:

$$\delta L = \sum_{k=1}^n A_k dx_k = 0, \quad (7.1)$$

де δL – елементарна робота механічного характеру (потенціальна енергія); A_k – узагальнена сила k -го роду впливу; dx_k – зміна шляху (пробіг) при k -му роді впливу; n – число впливів.

Умова (7.1) відповідає екстремуму потенціальної енергії, яка може бути як мінімальною, так і максимальною. Якщо це мінімум, то при відхиленні від стану рівноваги витрачається додатна робота ($\delta L^2 > 0$) і стан рівноваги є **стійким**. Механічним аналогом стійкої рівноваги може бути кулька, яка розташована у нижній точці вгнутої поверхні. Якщо $\delta L^2 < 0$, то стан рівноваги є **нестійким**. Механічним аналогом у цьому випадку буде кулька, яка знаходиться на вершині випуклої поверхні. Якщо $\delta L^2 = 0$, то стан її байдужий (кулька, що розміщена на горизонтальній поверхні).

Умова рівноваги механічних систем є частковим випадком рівноваги більш складних систем, до яких відносять термодинамічні системи, а сама теорія термодинамічної рівноваги була запропонована Дж. Гіббсом за зразком теорії механічної статистики Лангранжа, шляхом узагальнення і перенесення принципу малих (віртуальних) переміщень на термодинамічні системи.

Як уже зазначалось (див. розділ 6), у термодинаміці роль потенціальної енергії відіграють характеристичні термодинамічні потенціали, диференціали яких у загальному випадку можуть бути подані у наступному вигляді:

$$dU \leq TdS - pdV - \delta L^* + \sum_i G_i \cdot \delta n_i; \quad (7.2)$$

$$dH \leq TdS + Vdp - \delta L^* + \sum_i G_i \cdot \delta n_i; \quad (7.3)$$

$$dF \leq -SdT - pdV - \delta L^* + \sum_i G_i \cdot \delta n_i; \quad (7.4)$$

$$dG \leq -SdT + Vdp - \delta L^* + \sum_i G_i \cdot \delta n_i. \quad (7.5)$$

У наведених співвідношеннях знак рівності відповідає оборотним процесам, а нерівності – необоротним. Величина δL^* позначає інші види роботи, не пов'язаної зі зміною об'єму, а $\sum_i G_i \cdot \delta n_i$ – енергію, що надходить у відкриту систему, завдяки масообміну.

Оскільки всі самодовільні процеси в системі прямують у бік рівноважного стану, то досить важливою задачею є визначення в кожному окремому випадку ознак (умов) рівноважного стану, для встановлення напряму можливого самодовільного процесу. Це виступає достатньо важливим елементом при аналізі фазових перетворень та різноманітних хімічних реакцій.

7.2. Умови рівноваги та стійкості термодинамічних систем

Умови рівноваги для різних варіантів взаємодій (спряження) термодинамічних систем з навколишнім середовищем можна конкретизувати і на цій основі подати їх класифікацію.

1. Рівновага ізолюваних систем. Нагадаємо, що ізолюваною називають таку систему, яка не обмінюється з навколишнім середовищем ні теплотою, ні механічною роботою. Як наслідок, для такої системи внутрішня енергія та об'єм постійні, тобто $U = \text{const}$ і $V = \text{const}$.

Як уже зазначалось, згідно з другим законом термодинаміки, ентропія ізолюваної системи прямує до максимуму. У стані рівноваги ентропія ізолюваної системи має максимально можливе для неї значення, тобто в рівноважній ізолюваній системі $dS = 0$. Дійсно, для такої системи $dU = 0$ та $dV = 0$, і з рівняння

$$TdS \geq dU + pdV$$

(де знак нерівності відповідає необоротним, а знак рівності – оборотним процесам) отримаємо умову рівноваги:

$$dS \geq 0. \quad (7.6)$$

Таким чином, у рівноважному стані для ізолюваної системи маємо:

$$S = S_{\text{max}}; \quad dS = 0; \quad d^2S < 0. \quad (7.7)$$

Останнє співвідношення показує, що у **стані рівноваги ентропія ізолюваної системи має максимум**. Крім цього, оскільки $\Delta Q = 0$, то температура системи буде зменшуватись.

Щодо таких систем, то крім умови сталості ентропії $dS = 0$ і досягнення максимального значення ентропії у момент рівноваги $S = S_{\text{max}}$, можна сформулювати і деякі інші умови рівноваги, які є наслідком відміченого.

Розглянемо ізолювану термодинамічну систему (рис. 7.1). Подумки розділимо її на дві підсистеми 1 та 2 і встановимо, за яких умов між ними існує рівновага. Так як система ізолювана, то $V = \text{const}$ та $U = \text{const}$. Оскільки об'єм і внутрішня енергія є екстенсивними величинами, то в силу їх адитивності можна записати:

$$U = U_1 + U_2, \quad (7.6)$$

$$V = V_1 + V_2. \quad (7.7)$$

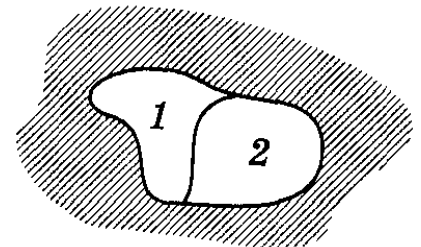


Рис. 7.1 – Модель неоднорідної ізолюваної системи

Так як $U = \text{const}$ та $V = \text{const}$, то:

$$dU_1 = -dU_2, \quad (7.8)$$

$$dV_1 = -dV_2. \quad (7.9)$$

З виразів (7.8) та (7.9) видно, що наскільки зменшиться об'єм і внутрішня енергія першої підсистеми, то настільки збільшаться ці параметри для другої підсистеми.

З урахуванням того, що у стані термодинамічної рівноваги ізольованої системи $dS = 0$, а також того, що ентропія також є адитивною величиною, то можна записати:

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0. \quad (7.10)$$

Запишемо об'єднане рівняння термодинаміки через внутрішню енергію за відсутності інших видів робіт для оборотних процесів $TdS = dU + pdV$, або

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV. \quad (7.11)$$

Запишемо аналогічні вирази для підсистем 1 та 2:

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1, \quad (7.12)$$

$$dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{p_2}{T_2} dV_2. \quad (7.13)$$

Підставляючи вирази (7.12) та (7.13) у рівняння (7.10), отримаємо:

$$\frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{p_2}{T_2} dV_2 = 0. \quad (7.14)$$

Вираз (7.14) з урахуванням співвідношень (7.8) і (7.9) можна записати у вигляді:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 = 0. \quad (7.15)$$

Оскільки диференціали dV_1 та dU_1 є незалежними величинами, то співвідношення (7.15) виконується за умови, що $T_1 = T_2$ та $p_1 = p_2$. Таким чином, в ізольованій системі, у стані рівноваги (незалежно від того, на які підсистеми вона поділена) температура і тиск для всіх її частин однакові (відсутні градієнти).

Разом з тим, необхідно відмітити, що умови $T_1 = T_2$ і $p_1 = p_2$ не завжди виконувані. Так, до прикладу, вони не реалізуються, якщо у підсистемах речовина знаходиться у різних фазах, або коли поверхня поділу цих фаз викривлена. Щоб забезпечити виконання умови $T_1 = T_2$, необхідно додатково враховувати енергію зміни поверхневого шару, який має свої особливі властивості, а для забезпечення умови $p_1 = p_2$ – враховувати додатковий тиск, обумовлений рівнодіючою силою поверхневого натягу криволінійної поверхні.

2. Рівновага однорідних (гомогенних) систем. Для цих систем прийнята умова сталості кількості речовини у ній, а також допущення, що вона є простою і тому у рівняннях (7.2)–(7.5) вирази $\sum_i G_i \cdot \delta n_i$ та δL^* , дорівнюють нулю. Стосовно закритих неізольованих і простих систем, то умови їх стійкої рівноваги залежать від характеру взаємодії з

навколишнім середовищем. Для таких систем найбільший практичний інтерес мають чотири типи їх умов взаємодії з навколишнім середовищем.

1. Система обмінюється з навколишнім середовищем теплотою, але так, що її ентропія та об'єм залишаються постійними:

$$S = \text{const}, V = \text{const}.$$

Для такої системи $dU \leq TdS - pdV$. Звідси, при $dS = 0$ і $dV = 0$, отримаємо, що $dU < 0$, тобто ознакою прямування системи до рівноваги є зменшення внутрішньої енергії. У стані рівноваги $dU = 0$, а $d^2U > 0$, тобто:

$$U = U_{\min}. \quad (7.16)$$

Іншими словами, у *стані рівноваги внутрішня енергія системи досягає мінімуму*.

Факт зменшення внутрішньої енергії $dU < 0$ є ознакою протікання самодовільного процесу. Однак, при цьому, необхідно відмітити, що умова $S = \text{const}$ не означає адіабатної ізоляції системи від навколишнього середовища, просто як внаслідок здійснення у системі незворотних процесів для підтримки сталості ентропії, теплоту від неї необхідно відводити.

2. Система обмінюється з навколишнім середовищем теплотою і механічною роботою, але з умовою, що енергія і тиск залишаються постійними:

$$S = \text{const}, p = \text{const}.$$

Для такої системи $dH \leq TdS - Vdp$. При $dp = 0$ та $dS = 0$, отримуємо $dH < 0$, а у стані рівноваги $dH = 0$ та $d^2H > 0$, тобто:

$$H = H_{\min}. \quad (7.17)$$

Таким чином, у *стані рівноваги ентальпія такої системи буде мінімальною*.

3. Система обмінюється з навколишнім середовищем теплотою і при цьому має два фіксовані параметри – температуру та об'єм:

$$T = \text{const}, V = \text{const}.$$

Для такої системи, із основного рівняння термодинаміки, можна отримати:

$$TdS = d(TS) - SdT \quad (7.18)$$

або

$$d(TS) - SdT \geq dU + pdV, \quad (7.19)$$

звідки

$$d(U - TS) \leq -SdT - pdV. \quad (7.20)$$

Введемо наступне позначення: $F = U - TS$, де F – *ізохорно-ізотермічний потенціал* (параметр вперше запропонував Г. Гельмгольц, давши йому назву – *вільна енергія*).

Тоді $dF \leq -SdT - pdV$ і при $dT = 0$ та $dV = 0$ отримаємо, що $dF < 0$, а в стані рівноваги $dF = 0$ та $d^2F > 0$, тобто:

$$F = F_{\min}. \quad (7.21)$$

Із цього випливає, що для такої взаємодії, рівновага системи настає при *мінімумі ізохорно-ізотермічного потенціалу*, або іншими словами – мінімуму вільної енергії.

4. Система обмінюється з навколишнім середовищем теплотою і механічною роботою, але так, що температура та тиск залишаються постійними:

$$T = \text{const}, \quad p = \text{const}.$$

Використовуючи основне рівняння термодинаміки, запишемо:

$$d(TS) - SdT \geq dU + d(pV) - Vdp \quad (7.22)$$

або

$$d(U + pV - TS) \leq Vdp - SdT. \quad (7.23)$$

Позначимо функцію $U + pV - TS = H - TS = F + pV = G$.

Ця функція носить назву **ізобарно-ізотермічний потенціал** (параметр запропонував Дж. Гіббс і за аналогією з вільною енергією її називають **вільною ентальпією**).

Тоді отримаємо $dG \leq Vdp - SdT$, а при $dT = 0$ та $dp = 0$ і при прямованні системи до рівноважного стану $dG < 0$.

У стані рівноваги $dG = 0$, а $d^2G > 0$, тобто:

$$G = G_{\min}. \quad (7.24)$$

При такій взаємодії системи у **стані рівноваги вільна ентальпія набуває мінімального значення**.

Таким чином, підсумовуючи, можна відмітити, що при фіксації двох параметрів, умови рівноваги термодинамічних систем вимагають, щоб їх термодинамічні потенціали при своїх змінах, приймали мінімальні значення, а ентропія мала максимальне значення при сталості внутрішньої енергії та об'єму системи.

Встановлюючи умови рівноваги, виходять із припущення, що єдиним видом роботи, яку здійснює система у процесі взаємодії із навколишнім середовищем, є робота розширення.

Раніше було встановлено, що внутрішня енергія U , ентальпія H , вільна енергія F та ізобарно-ізотермічний потенціал G , які характеризують рівновагу системи за різних умов взаємодії із середовищем, називають **характеристичними функціями**. Окрім того, що вони є критеріями рівноваги, вони мають ще одну важливу властивість: якщо відома характеристична функція, яка виражена через відповідні, свої для кожної функції змінні, то можна вирахувати будь-яку термодинамічну величину. Наприклад, якщо внутрішня енергія U задана у вигляді функції об'єму V та ентропії S , то інші основні термодинамічні величини визначаються наступними виразами:

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad (7.25)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V. \quad (7.26)$$

Уже зазначалось, що основні характеристичні функції мають назву **потенціалів**. Вони відіграють роль потенціальної енергії і їх диференціали за певних умов взаємодії у рівноважному процесі відповідають елементарній роботі, за виключенням роботи проти зовнішнього тиску. Співвідношення між цими потенціалами можна подати графічно (рис. 7.2).

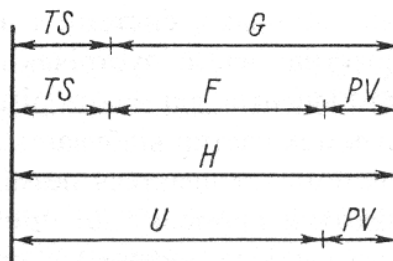


Рис. 7.2 – Графічне зображення співвідношення між термодинамічними потенціалами

3. Рівновага неоднорідних систем. Характерною ознакою неоднорідних термодинамічних систем є зміна маси речовини системи, особливо при здійсненні хімічних реакцій та фазових переходів, так як в кінцевому рахунку ці процеси викликають перерозподіл маси між фазами та речовинами, які є складовими системи. Процеси перерозподілу маси можуть також здійснюватися і в системах повністю ізольованих від навколишнього середовища, якщо попередньо будуть створені необхідні умови.

У курсі фізичної хімії використовують досить важливе поняття **хімічного потенціалу** ϕ , неоднорідність якого приводить до процесів перерозподілу маси. Встановлено, що хімічний потенціал при перерозподілі маси або кількості молів компонентів (Δn) відіграє таку саму роль, як і сила в механіці. Це положення довів у своїх працях Дж. Гіббс.



Хімічним потенціалом речовини називають питомий (у розрахунку на одиницю маси) ізобарно-ізоермічний потенціал $\phi = h - T \cdot s$.

У цьому виразі h та s – питомі ентальпія та ентропія, відповідно. При цьому необхідно пам'ятати, що хімічний потенціал не залежить від кількості речовини, тобто є інтенсивним параметром.

Механічна робота може бути представлена у вигляді:

$$L_{\text{мех}} = F \cdot \Delta x, \quad (7.27)$$

де F – механічна сила; Δx – зміна шляху, вздовж якого діє ця сила.

Робота хімічного перетворення запишеться за аналогією:

$$L_{\text{хім}} = \phi \cdot \Delta n, \quad (7.28)$$

де ϕ – хімічний потенціал; Δn – зміна числа молів компонентів (або концентрації).

Умови рівноваги неоднорідних систем знайдемо з об'єднаного виразу першого та другого законів термодинаміки (7.2)–(7.5) з використанням поняття хімічного потенціалу:

$$dU \leq TdS - pdV + \sum_i \phi_i \cdot dn_i; \quad (7.29)$$

$$dH \leq TdS + Vdp + \sum_i \phi_i \cdot dn_i; \quad (7.30)$$

$$dF \leq -SdT - pdV + \sum_i \phi_i \cdot dn_i; \quad (7.31)$$

$$dG \leq -SdT + Vdp + \sum_i \phi_i \cdot dn_i. \quad (7.32)$$

Аналіз рівняння (7.29) показує, що в термодинамічних системах, у яких здійснюється перерозподіл маси, внаслідок хімічних реакцій або фазових переходів, виконуються три роди взаємодії: термічна, механічна і хімічна, які і визначають зміну внутрішньої енергії системи.

Стосовно ізольованих систем, тобто, коли $U = \text{const}$ та $V = \text{const}$, то рівняння (7.29) можна переписати наступним чином:

$$TdS \geq \sum_i \varphi_i \cdot dn_i. \quad (7.33)$$

З урахуванням того, що $T > 0$ та $dS \geq 0$, рівняння (7.33) запишеться у вигляді:

$$\sum_i \varphi_i \cdot dn_i \leq 0. \quad (7.34)$$

Це фактично означає, що при хімічних або фазових перетвореннях у системі, алгебраїчна сума різноманітних взаємодій, якими обмінюються між собою різні підсистеми, прямує у бік зменшення та перетворюється в нуль при досягненні рівноваги.

Умову (7.34) можна пов'язати з поведінкою характеристичних функцій у неоднорідних системах. Згідно з виразами (7.29)–(7.32) умови термодинамічної рівноваги при відповідному виборі умов взаємодії, можуть бути представлені таким чином:

$$\text{при } V, S = \text{const} \quad dU - \sum_i \varphi_i \cdot dn_i \leq 0; \quad (7.35)$$

$$\text{при } p, S = \text{const} \quad dH - \sum_i \varphi_i \cdot dn_i \leq 0; \quad (7.36)$$

$$\text{при } V, T = \text{const} \quad dF - \sum_i \varphi_i \cdot dn_i \leq 0; \quad (7.37)$$

$$\text{при } p, T = \text{const} \quad dG - \sum_i \varphi_i \cdot dn_i \leq 0. \quad (7.38)$$

Наведені вирази показують, що хімічні реакції та фазові переходи, за визначених умов взаємодії з навколишнім середовищем, **можливі тільки при зменшенні відповідних характеристичних функцій**. При цьому, в стані рівноваги, відповідна характеристична функція досягає свого мінімального значення ($U = U_{\min}$; $H = H_{\min}$; $F = F_{\min}$; $G = G_{\min}$).

Таким чином, досліджуючи поведінку характеристичних функцій можна зробити висновок про напрям хімічних реакцій, фазових переходів і умов їх рівноваги.

На завершення, відмітимо ще одну обставину. Спеціальний термодинамічний аналіз показує, що з міркувань термодинамічної рівноваги будь-яка система стійка, якщо у цьому стані будуть відсутні зміни макроскопічних параметрів системи. Це можна реалізувати при виконанні наступних співвідношень:

– умова **механічної стійкості**:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T < 0; \quad (7.39)$$

– умова **термічної стійкості**:

$$c_v > 0. \quad (7.40)$$

Наведені умови термодинамічної стійкості системи зрозумілі і без формальних викладок. Дійсно, якщо вираз (7.39) буде більшим нуля, то збільшення об'єму приведе до зростання тиску в системі і наступного її розширення, тобто вона буде відходити від рівноваги. Аналогічно, при $c_v < 0$, підведення теплоти за постійного об'єму системи, привело би до зменшення її температури та зростання температурного напору між системою і навколишнім середовищем, що також приводило би до відхилення від рівноваги. Залежності (7.39) та (7.40) пояснюються принципом зміщення рівноваги (принцип Ле Шательє–Брауна), який дозволяє передбачити напрям руху процесу для систем, які виходять із рівноваги.

7.3. Зміна агрегатного стану речовини. Фазові переходи

1. Зміна агрегатного стану речовини. При зміні зовнішніх впливів на рівноважну гетерогенну систему з реальними робочими тілами, речовина із однієї фази може переходити в іншу, наприклад, з рідини в пару, із однієї кристалічної модифікації в іншу, із нормального провідника в надпровідник, із феромагнетика у парамагнетик і т.п.

Фазовий перехід у термодинаміці – це перехід речовини при зміні зовнішніх умов із однієї термодинамічної фази в іншу, яка співіснує з першою. Говорячи про фази чистої речовини, як правило, мають на увазі її агрегатний стан, під яким розуміють стан речовини, що характеризується певними якісними властивостями, наприклад, здатністю збереження об'єму та форми, наявністю або відсутністю дальнього чи ближнього порядку тощо.

Виділяють три основні агрегатні стани – *тверде тіло*, *рідина* та *газ*. Іноді не зовсім коректно до агрегатного стану відносять *плазму*. У фізиці розглядають й інші класифікації агрегатних станів і при цьому додатково виділяють надкритичний флюїд, конденсат Бозе–Ейнштейна, ферміонний конденсат та різновиди плазми – електромагнітна, вироджена матерія (фермі-газ, нейтронний стан) кварк-глюонна плазма та глазма. Але з точки зору рівноважної технічної термодинаміки, яка оперує першими трьома станами, плазмовий стан та його різновиди розглядають дещо обмежено.

Визначення агрегатного стану не завжди однозначне та чітке. Наприклад, існують тверді аморфні тіла, які зберігають форму, маючи при цьому незначну текучість, яка властива рідині. Рідкі кристали текучі як рідина, але мають деякі властивості твердих тіл, зокрема можуть поляризувати електромагнітне випромінювання, що проходить крізь них.

Наведемо класичні визначення окремих агрегатних станів.

Тверде тіло – стан, який характеризується можливістю зберігати об'єм і форму, атоми здійснюють незначні коливання відносно центру рівноваги, присутній як дальній, так і ближній порядок.

Рідина – стан речовини, при якому вона має незначну стисливість, добре зберігає об'єм, але не зберігає форму. Атоми або молекули здійснюють коливання біля центрів рівноваги і часто переміщуються на інші вільні місця. Присутній тільки ближній порядок.

Газ – стан, який характеризується високою стисливістю, не зберігає ні форму, ні об'єм, атоми та молекули є відносно вільними, відстані між ними значно більші їх розмірів.

Довідково наведемо визначення *плазми*, яка відрізняється від газу суттєвим ступенем іонізації атомів. Більша частина баріонної речовини (до 99,9 % за масою) у Всесвіті знаходиться у стані плазми. Також цікавим є поняття надкритичного флюїду – стану, який виникає при одночасному збільшенні температури і тиску до критичної точки, у якій густина газу зрівнюється з густиною рідини і зникає межа між цими фазами. Такий стан має виключно високу розчинну здатність.

У термодинаміці поняття фази дещо вужче, ніж поняття агрегатного стану: деякі речовини у твердому стані мають декілька фаз (наприклад, залізо може складатися із α - та β -заліза, лід у твердому стані може мати до вісімнадцяти різних модифікацій). Тому, якщо це спеціально не оговорено, будемо розуміти під фазовим переходом, перехід речовини із одного агрегатного стану в інший. Таким чином, можна зробити висновок, що не завжди фазовий перехід супроводжується зміною агрегатного стану. Однак будь-яка зміна агрегатного стану є фазовим переходом.

Із повсякденного досвіду відомо, що одна і та сама речовина, залежно від зовнішніх умов, може знаходитись у різних агрегатних станах. Наприклад, за атмосферного тиску вода у вигляді рідини існує при температурах від 0 до 100 °C, при температурі нижче 0 °C вона переходить у тверду фазу – лід, а при нагріванні вище 100 °C – у газовий стан.

З точки зору зміни інтенсивних параметрів (тиску чи температури), фазовий перехід відбувається, коли система переходить лінію, що розділяє дві фази. Оскільки різні термодинамічні фази описуються різними рівняннями стану, завжди можна знайти величину, яка при цьому змінюється стрибком.

Найбільш часто розглядають переходи при зміні температури, але за постійного тиску. У такому випадку, в системі p – t -координат фазовий перехід буде зображуватись не лінією, а точкою. Саме тому вживають термін “точка” (а не “лінія”) фазового переходу, наприклад, точка температури плавлення. Зрозуміло, що фазові переходи можуть відбуватися і при зміні тиску, але за постійної температури, а також за постійного тиску і температури, але при зміні концентрації (саме цим пояснюється поява кристалів солі у насиченому розчині).

2. Умови фазової рівноваги. Правило фаз Гіббса. Рівноважний стан термодинамічної системи, яка має дві або більше число фаз, називають *фазовою рівновагою*.

Як було встановлено, для рівноваги ізольованої системи необхідно, щоб тиск і температура у всіх її частинах були однакові. Отже, маємо випадок, коли $p = \text{const}$ та $T = \text{const}$, і, додатково, вільна енергія Гіббса, як це випливає із співвідношення (7.38), має мінімум:

$$dG = \sum_i \varphi_i \cdot dn_i = 0. \quad (7.41)$$

Крім цього, з виразу (7.41) випливає, що і хімічні потенціали φ у момент рівноваги також рівні. Разом із тим, із умови (7.41) неможливо встановити, скільки фаз одночасно можуть знаходитися у рівновазі. Відповідь на це питання дає правило фаз Гіббса, яке визначає зв'язок між числом незалежних параметрів системи в момент рівноваги, з числом фаз та числом компонентів системи.

Число змінних, які можуть бути довільно змінені в системі без порушення фазової рівноваги, називають *числом степенів вільності* Z . У такому розумінні воно відповідає різниці між загальним числом незалежних змінних, які визначають стан складної системи $N_{\text{змін}}$, та числом рівнянь, що зв'язують ці змінні між собою за фазової рівноваги $N_{\text{зв'яз}}$:

$$Z = N_{\text{змін}} - N_{\text{зв'яз}}. \quad (7.42)$$

Для знаходження $N_{\text{зв'яз}}$ наведемо такі міркування. Нехай гетерогенна система складається з Φ фаз та k компонентів так, що у кожній фазі знаходяться всі компоненти. Оскільки при рівновазі у всіх фазах системи температури і тиски однакові, а хімічні потенціали рівні, то для кожного компонента, позначеного підрядковим індексом, можна записати рівності хімічних потенціалів для всіх фаз:

$$\begin{aligned} \varphi'_1 &= \varphi''_1 = \varphi^\Phi_1; \\ \varphi'_2 &= \varphi''_2 = \varphi^\Phi_2; \\ &\dots\dots\dots \\ \varphi'_k &= \varphi''_k = \varphi^\Phi_k. \end{aligned} \quad (7.43)$$

Очевидно, кожен рядок системи рівностей дозволяє скласти для кожного компонента ($\Phi-1$) незалежних рівнянь типу $\varphi'_1 = \varphi''_1$. Оскільки є k рядків, то загальне число таких рівнянь дорівнює $k(\Phi-1)$, і, як наслідок:

$$N_{\text{зв'яз}} = k(\Phi-1). \quad (7.44)$$

Загальне число змінних гетерогенної системи $N_{\text{змін}}$ визначається аналогічно. До складу кожної фази входять всі k компоненти. Концентрації їх можна прийняти довільно, а концентрація останнього компонента визначається однозначно. Тому число незалежних концентрацій у кожній фазі дорівнює $(k-1)$, а загальне число незалежних концентрацій у всіх Φ фазах буде дорівнювати $\Phi(k-1)$. Окрім визначеного числа концентрацій, змінними для простої системи є тиск та температура, а для складної системи – N незалежних зовнішніх параметрів. Отже, у загальному випадку маємо:

$$N_{\text{змін}} = \Phi(k-1) + N. \quad (7.45)$$

Підставляючи (7.44) та (7.45) у вираз (7.42), отримуємо:

$$Z = \Phi(k-1) + N - k(\Phi-1) \quad (7.46)$$

або

$$Z = k + N - \Phi. \quad (7.47)$$

Цей вираз і представляє собою правило фаз Гіббса, запропоноване ним у 1875 р.:



Число степенів вільності гетерогенної системи, яке знаходиться у рівновазі, дорівнює сумі числа компонентів k та зовнішніх незалежних параметрів N , зменшених на число фаз Φ .

Для простої системи з $N = 2$, правило фаз Гіббса запишеться у вигляді:

$$Z = k + 2 - \Phi. \quad (7.48)$$

Із співвідношень (7.47) та (7.48) випливає, що на відміну від нерівноважної системи, яка складається з k компонентів, де число фаз може бути довільним, у рівноважній системі число фаз чітко ув'язано визначеним співвідношенням з числом компонентів. Дійсно, оскільки число степенів вільності Z системи не може бути від'ємним, то в умовах рівноваги, за співвідношенням (7.47) повинна забезпечуватися умова:

$$\Phi \leq k + N. \quad (7.49)$$

Якщо, до прикладу, проста система ($N = 2$) складається з трьох компонентів ($k = 3$), то відповідно до цього рівняння $\Phi \leq 5$, тобто число фаз у рівноважному стані не може бути більше п'яти. Якщо в початковому стані система мала більше п'яти фаз, то при переході її у стан рівноваги частина фаз повинна зникнути.

Правило фаз Гіббса є універсальним: воно виконується для будь-яких складних термодинамічних систем, у яких відбуваються хімічні реакції та фазові переходи, і є справедливим навіть у тому випадку, коли частина компонентів відсутня у деяких фазах (при цьому число рівнянь при збереженні маси системи скоротиться якраз на число відсутніх компонентів).

3. Класифікація фазових переходів. Розрізняють переходи першого та другого роду. При фазовому переході першого роду стрибком змінюються основні первинні екстенсивні параметри: густина, питомий об'єм, кількість внутрішньої енергії, питома ентропія, концентрація компонент тощо (крім хімічного потенціалу). Необхідно підкреслити, що відбувається зміна цих величин при зміні температури чи тиску саме стрибком, а не стрибкоподібна зміна протягом певного часу.



Перехід речовини з одного фазового стану в інший стрибком, що викликає зміну теплофізичних та інших властивостей речовини (у першу чергу, густини та питомого об'єму), отримує назву фазового переходу першого роду.

- Найбільш поширені фазові переходи першого роду, до яких відносять:
- плавлення (перехід у зворотному напрямі називають кристалізацією);
 - випаровування і конденсація;
 - сублімація та десублімація.

Під зміною властивостей речовини стрибком мається на увазі розрив властивостей при зміні температури або тиску. Реально, діючи на систему, ми змінюємо не ці величини, а її об'єм або внутрішню енергію. Ці зміни відбуваються з певною швидкістю, і для того, щоб “покрити” увесь розрив у густині або внутрішній енергії, необхідний певний період, протягом якого цей перехід здійснюється, оскільки він відбувається не одночасно у всьому об'ємі, а поступово. При цьому, у випадку фазового переходу першого роду, відбувається виділення (або поглинання) певної кількості енергії, яка носить назву **теплоти фазового переходу**. Для того, щоб такий перехід не зупинявся, потрібно безперервно відводити (або підводити) цю теплоту чи компенсувати її виконанням роботи над системою. У результаті, протягом цього часу точка на фазовій діаграмі, яка описує систему “завмирає” (тобто температура та тиск при цьому залишаються без змін до повного завершення процесу).

При фазовому переході другого роду (назву уперше увів Пауль Еренфест (1880–1933), австрійський та голландський фізик-теоретик, автор першої класифікації фазових переходів) густина і внутрішня енергія речовини не змінюються, так що зовні цей перехід може бути і невидимим. Однак, він обов'язково існує, оскільки стрибок отримують ті параметри, які є похідними від температури та тиску: теплоємність, коефіцієнт теплового розширення, теплопровідність тощо.

Фазові переходи другого роду відбуваються у тих випадках, коли змінюється симетрія будови речовини, яка може зникнути повністю або понизитись її рівень. На сьогодні прийнято говорити не про зміну симетрії, а про появу у точці переходу параметра порядку, який рівний нулю. Найбільш поширені приклади таких переходів:

- проходження системи через критичну точку;
- перехід речовини (частіше всього – металів) через стан “парамагнетик–феромагнетик”, коли раптом виникає магнітний момент або “парамагнетик–антиферомагнетик” (параметр порядку – намагніченість);
- перехід деяких металів та сплавів у стан надпровідності за досить низьких температур (параметр порядку – густина надпровідного конденсату);
- перехід рідкого гелію із нормального у надтекучий стан (параметр порядку – густина надтекучої компоненти);
- перехід аморфних матеріалів у склоподібний стан;
- перехід із параелектричного стану у сегнетоелектричний, коли відбувається самодовільна поляризація.

Усі ці переходи обумовленні зміною електронної структури або стану кристалічної решітки речовини і на відміну від фазових переходів першого роду відбуваються, як правило, без зміни екстенсивних параметрів, а також без виділення чи поглинання теплоти.



Характерною ознакою фазового переходу другого роду є стрибок питомої теплоємності, а також коефіцієнтів термічного розширення та стискування.

Останнім часом поширення отримало поняття “квантовий фазовий перехід”, тобто перехід, який управляється не класичними тепловими флуктуаціями, а квантовими, що існують за абсолютного нуля температури (що в цілому суперечить теоремі Нернста або третьому закону термодинаміки).

4. Динаміка фазових переходів першого роду. Речовина у різних агрегатних станах має різні фізичні властивості, зокрема, різну густину. Ця відмінність пояснюється характером міжмолекулярної взаємодії. При переході речовини з рідкої фази у газоподібну теплота фазового переходу витрачається як на роботу розширення, так і на подолання сил

міжмолекулярної взаємодії, яка полягає в тому, що руйнуються асоційовані комплекси молекул, при цьому змінюється і густина речовини. При плавленні або сублімації, теплота фазового переходу витрачається на руйнування кристалічної решітки твердого тіла.

Із збільшенням тиску асоціація молекул у паровій фазі прогресує. Так як рідка фаза знаходиться під досить великим внутрішнім тиском, то визначальним фактором є не тиск, а температура, і коли вона зростає, то асоціація зменшується. Тому із збільшенням температури та тиску теплота пароутворення зменшується.

Перехід із твердої фази у газоподібну (сублімація) відбувається за досить низьких тисків. Якщо врахувати зазначене, то впливає, що теплота сублімації повинна бути досить великою – більшою, ніж теплота плавлення чи теплота пароутворення.

Прийнята наступна класифікація точок фазового переходу: точку переходу “рідина–пара” називають точкою **кипіння** (вона же і точка конденсації); точку переходу “тверде тіло–рідина” – точкою **плавлення** (вона же і точка затвердіння), а точку переходу “тверде тіло–пара” називають точкою **сублімації**.

Теплоту, яку необхідно підвести до речовини, для того щоб розплавити її, називають **теплотою плавлення**. Якщо продовжити нагрівання, то в певній точці рідина перетвориться на пару, а необхідну для цього теплоту називають **теплотою пароутворення**.

Кількість теплоти, яку необхідно надати одиниці маси кристалічного тіла у рівноважному ізотермічному процесі при температурі плавлення, щоб перевести його в рідину, називають **питомою теплотою плавлення** (кДж/кг).

У процесі рівноважного плавлення речовина може знаходитись у двох фазах, а число степенів вільності дорівнює одиниці, тобто температурі плавлення однозначно відповідає певне значення тиску. При його зміні температура плавлення також змінюється, в залежність $p = f(T_{\text{пл}})$ називають кривою плавлення (або, відповідно, затвердіння).

Деякі тіла із складною молекулярною структурою при нагріванні поступово розм’якшуються і не мають температури плавлення (аморфні тіла – скло, полімери тощо).

Розглянемо дещо детальніше процес пароутворення. Розрізняють два його види: **випаровування** та **кипіння**. Випаровування – це пароутворення із вільної поверхні рідини, яке відбувається за будь-якої температури і полягає у виході молекули рідини за її межі. Якщо кінетична енергія молекули перевищує роботу виходу, то вона покидає рідину і переходить у газоподібний стан. При цьому, оскільки рідину покидають найбільші “гарячі” молекули, то температура її знижується і для її підтримки необхідно підводити деяку кількість теплоти, яку називають **внутрішньою теплотою випаровування**.

Кипіння – процес пароутворення із всього об’єму рідини з утворенням бульбашок насиченої пари на поверхні нагріву. При кипінні об’єм речовини збільшується, тому необхідно витрачати ще деяку кількість енергії на виконання роботи розширення. Таким чином, загальну кількість теплоти, яку необхідно надати одиниці маси рідини в стані кипіння для того, щоб перевести її в пару, називають **питомою теплотою пароутворення**.

При рівноважному кипінні, однокомпонентна система складається з двох фаз і має один степінь вільності, тобто кожній температурі відповідає певне значення тиску. Якщо зовнішній тиск постійний, то кипіння відбувається за постійної температури, яку називають **температурою кипіння** або **насичення**. При цьому рівноважні ізотермічні процеси фазового переходу виступають одночасно ізобаричними, а залежність $p = f(T_{\text{н}})$ має назву **кривої кипіння**.

Оскільки, як уже зазначалося, для кожного агрегатного стану існує своя густина, а для фазового переходу першого роду відбувається її зміна стрибком, то як наслідок, виникає зміна питомого об’єму (де v' та v'' – питомий об’єм речовини, до і після фазового переходу):

$$\delta v = v'' - v'. \quad (7.50)$$

Логічно припустити, що якщо змінюється питомий об'єм, то змінюється і питома внутрішня енергія, а з об'єднаного виразу першого та другого законів термодинаміки випливає, що змінюється і питома ентропія:

$$\Delta s = s'' - s'. \quad (7.51)$$

Перетворимо рівняння (7.50) та (7.51) до наступного вигляду:

$$\Delta v = v'' - v' = \left(\frac{\partial g''}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial g'}{\partial p} \right)_T. \quad (7.52)$$

$$\Delta s = s'' - s' = - \left[\left(\frac{\partial g''}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial g'}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (7.53)$$

Так як значення Δv та Δs кінцеві, то, як наслідок, і перші похідні вільної енергії Гіббса також змінюються стрибком, а її другі похідні по температурі та тиску будуть мати вигляд:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T &= \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T; \\ \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p &= - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p; \\ \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p \cdot \partial T} \right)_{T,p} &= \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \end{aligned} \quad (7.54)$$

Звідси випливає, що в умовах фазового переходу, коли тиск і температура залишаються постійними, похідні перетворюються в безмежність, а вирази (7.54) отримують новий фізичний зміст. З урахуванням того, що $Tds = dg$, а $(\delta q/dT)_p = c_p$ маємо:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -v \cdot \beta_T; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T}; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = v \cdot \alpha, \quad (7.55)$$

Таким чином, при переході в нову фазу поглинається або виділяється теплота фазового переходу r , спостерігається стрибок питомого об'єму v та ентропії речовини s , а теплоємність c_p і коефіцієнти ізотермічного стиснення β_T та термічного розширення α у точці переходу перетворюються в безмежність.

5. Фазова діаграма. Число можливих фаз, у стані рівноваги однокомпонентної ($k = 1$) простої системи ($N = 2$), за правилом фаз Гіббса (7.47), має відповідати нерівності $\Phi \leq 3$. Це означає, що однокомпонентна рівноважна система, залежно від фізичних умов, може існувати як одно-, дво- та трифазна. Якщо, наприклад, однокомпонентна система ($k = 1$) є одночасно і однофазною ($\Phi = 1$) то така система має два степені вільності, тобто в її межах незалежно один від другого, можуть змінюватися два параметра: тиск p та температура T .

Якщо ж у такій системі будуть існувати дві фази, то в ній наявний тільки один степінь вільності і довільно може змінюватися тільки один термодинамічний параметр. При наявності трьох фаз число степенів вільності дорівнює нулю, тобто рівноважне існу-

вання цих фаз можливе лише при однозначно визначеному тиску та температурі. Отже, як наслідок, зміна хоча б одного параметра системи приведе до зникнення однієї з цих фаз.

Характер зміни стану певної речовини наочно можна зобразити у p - v - або p - t -координатах. Будь-яка термодинамічна діаграма стану реальної речовини є її фазовою діаграмою, однак на відміну від p - t -діаграми, де області двофазних станів зображаються лініями, на p - v -діаграмі області фазової рівноваги зображаються площинами.

Надамо окремі пояснення до рис. 7.3, а, на якому наведена типова термодинамічна діаграма станів деякого реального газу. Якщо стискати газ за постійної температури $t < t_{кр}$, то при деякому тиску (т. 2) досягнемо стану, який відповідає початку зрідження. При подальшому стисненні (лінія 2–3) газ буде перетворюватись у рідину і в певний момент повністю перетвориться у неї (т. 3).

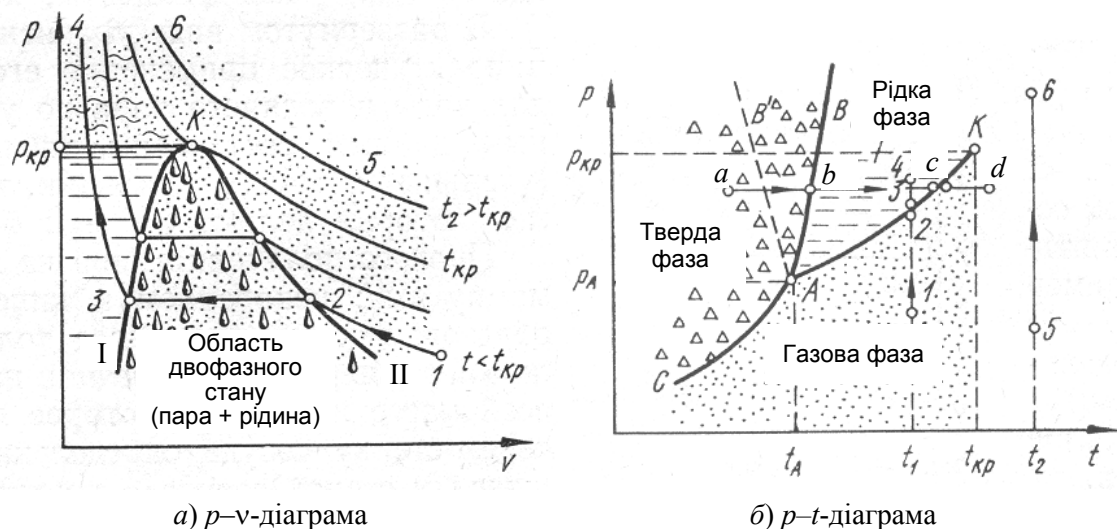


Рис. 7.3 – Фазові переходи у різних термодинамічних координатах

Процес ізотермічної конденсації відбувається за постійного тиску, оскільки в області двофазного стану ізотерми збігаються з ізобарами. Подальше стиснення (лінія 3–4) приводить до різкого зростання тиску, позаяк рідина майже нестислива. Такий самий вигляд мають й інші ізотерми за умови, що $t < t_{кр}$. З'єднуючи кінцеві точки горизонтальних відрізків ізотерм, отримаємо дві так звані граничні криві, що сходяться у точці K і яку називають **критичною точкою**.

Звідси можна зробити висновок, що лівіше кривої $I-K$ існує тільки рідина, а правіше кривої $II-K$ – тільки газ. Між цими кривими знаходиться область двофазного стану, де існує рідина та газ. У точці K зникає різниця між газом та рідиною. Вище цієї точки і при $t > t_{кр}$ ніяким ізотермічним стисненням перетворити газ у рідину неможливо. Стан речовини при $p = p_{кр}$ та $t = t_{кр}$ називають **критичним станом**.

Криві фазових переходів також можна показати в p - t -координатах (рис. 7.3, б), виділивши при цьому три області однофазних станів: вліво від кривої SAB розташована область твердого стану, справа від кривої CAK – область газового стану, а між кривими AB та AK – область рідини.

У точці A речовина одночасно існує в трьох агрегатних станах (так звана **потрійна точка**). Потрійній точці для кожної речовини відповідають чітко визначені параметри, наприклад, для води $p_A = 611,7$ Па, $t_A = 0,01$ °С, $v_A = 0,001$ м³/кг. Раніше зазначалося, що

деякі речовини у твердому стані можуть мати не одну, а декілька фаз. Очевидно, що у таких речовин може бути декілька потрійних точок. Ту потрійну точку, в якій речовина одночасно існує в трьох агрегатних станах, називають **основною потрійною точкою**. Нонваріантність (тобто, недопустимість зміни жодного параметра стану) та єдиність основної потрійної точки дозволяє використовувати її як репер температури. Зокрема, температурна шкала Кельвіна використовує потрійну точку води у якості опорної.

Правило фаз Гіббса обмежує число однозначно існуючих фаз, однак не накладає обмежень на їх агрегатний стан. Тому у випадку енантіотропії (один з двох видів поліморфізму) на діаграмі стану з'являються додаткові потрійні точки, які відповідають рівновазі:

- двох твердих фаз з рідиною (наприклад, аллотропних модифікацій кристалічної сірки – ромбічної і моноклінної – та рідкої сірки);
- двох твердих фаз з парою;
- трьох твердих фаз.

Як приклад, на рис. 7.4, наведена p - t -діаграма води, яка має кілька твердих модифікацій льоду. Відсутність на рисунку льоду IV є фактом унікальності цієї модифікації (взагалі на сьогодні відомо три аморфні різновидності та 15 кристалічних модифікацій льоду).

На практиці, зазвичай, зустрічаються з однією модифікацією льоду – лід I, оскільки решта модифікацій існують за умови дії тисків, значно більших 200 МПа.

Якщо до речовини у твердому стані підводити теплоту при $p = \text{const}$, то процес $a-b$ (див. рис. 7.3, б) відповідає нагріву твердого тіла до температури плавлення, процес $b-c$ – нагріву рідини до температури кипіння і $c-d$ – перегріву газової фази. Таким чином, крива AB відповідає рівноважним станам “тверде тіло + рідина”, AK – рівноважним станам “рідина-газ”, AC – рівноважним станам “тверде тіло + газ”. Іншими словами, AB – крива плавлення, AK – крива кипіння (насичення), AC – крива сублімації. Вигляд і розташування кривих AB , AC та AK залежать від природи речовини. На рисунку видно, що лінія сублімації AC і лінія насичення AK мають додатній нахил. Це означає, що при зростанні тиску, температура фазового переходу також збільшується. Така закономірність справедлива для всіх відомих чистих речовин, але лінія плавлення AB може мати як додатній, так і від’ємний нахил.

Крива насичення AK закінчується точкою K , вище якої перехід із рідини у газ здійснюється безпосередньо, без чіткої межі між фазами. Як бачимо, аналіз як p - v -, так і p - t -діаграм показує, що речовина при певних термодинамічних параметрах може знаходитись в особливому стані, в якому відсутні відмінності між рідкою та газовою фазами.

Розглянемо більш детально особливості цього стану. Критичний стан – це граничний випадок рівноваги двофазних систем, який однозначно визначається сукупністю параметрів: $p_{\text{кр}}$, $T_{\text{кр}}$, $v_{\text{кр}}$, $u_{\text{кр}}$, $h_{\text{кр}}$, $s_{\text{кр}}$. Термодинамічний зміст цих величин можна розкрити за допомогою таких означень:

- $T_{\text{кр}}$ – найбільша температура, при якій речовина може перебувати у двофазному стані або стані насичення;
- $p_{\text{кр}}$ – найбільший тиск насиченої пари та насиченої рідини;
- $v_{\text{кр}}$ – найбільший питомий об’єм рідкої фази у стані насичення, де $v_{\text{р}} = v_{\text{п}} = v_{\text{кр}}$.

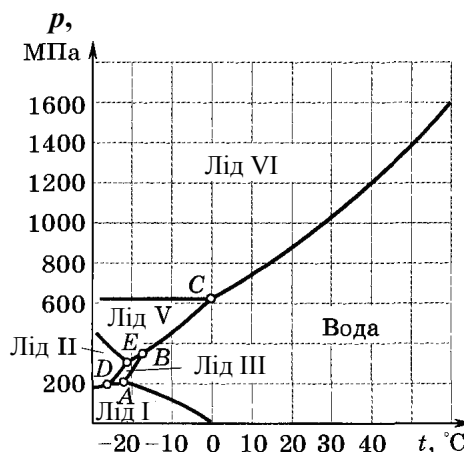


Рис. 7.4. – Фрагмент фазової діаграми води в області модифікацій льоду

Критична точка, яка має ці параметри, є поодиноким випадком фазового переходу другого роду, коли насичена пара і рідина мають однакову густину, внаслідок чого зникає поверхня поділу між ними, а поверхневий натяг стає рівним нулю. У критичному стані зникає енергетичний бар'єр фазового переходу, а теплота і робота випаровування (конденсації) також стає рівною нулю. Теплоємність речовини у цій точці, так само, як і в будь-якій точці всередині двофазної області, має безмежно велике значення ($c_p^{\text{кр}} = \infty$). У цьому стані зростає ізотермічна стисливість, уповільнюється дифузія, спостерігаються значні аномалії властивостей та флуктуаційна неоднорідність.

Взагалі критична точка – це особлива точка на термодинамічній поверхні стану речовини, де виникають явища, що не мають свого однозначного вирішення. Спроби використати у цій точці загальні співвідношення, які справедливі для всіх інших точок граничних кривих, не дають успіху, оскільки у них виникає невизначеність, яка не розкривається, а експериментальна оцінка властивостей, пов'язана із значними принциповими труднощами.

6. Динаміка фазових переходів другого роду. Фазові переходи другого роду відбуваються у тих випадках, коли змінюється *симетрія* будови речовини (вона може повністю зникнути або понизитись її рівень). Опис такого переходу, як наслідок зміни симетрії, дається загальною теорією Л.Д. Ландау, запропонованою ним у 1937 році. На сьогодні прийнято говорити не про зміну симетрії, а про появу в точці переходу *параметра переходу* який дорівнює нулю у менш упорядкованій фазі і який змінюється від нуля (у точці переходу) до деякого ненульового значення у більш впорядкованій фазі.

Характерною ознакою фазового переходу другого роду виступає стрибок питомої теплоємності, а також коефіцієнтів термічного розширення та ізотермічного стискування.

Таким чином, при такому переході однакові не тільки хімічні потенціали чи питомі вільні енергії Гіббса, але і їх перші похідні, зв'язані з питомим об'ємом і питомою ентропією.

Для фазового переходу другого роду можна записати:

$$g'(p, T) = g''(p, T) \quad \text{або} \quad \delta g(p, T) = 0; \quad (7.56)$$

$$\left(\frac{\partial g''}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial g'}{\partial p} \right)_T = \delta \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = 0; \quad (7.57)$$

$$\left(\frac{\partial g''}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial g'}{\partial T} \right)_p = \delta \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = 0. \quad (7.58)$$

Крім цього, зміна стрибком c_p , α та β_T свідчить про те, що другі частинні похідні питомої вільної енергії Гіббса також будуть змінюватися стрибком.

Продиференціюємо рівняння (7.57) та (7.58) по тиску p та температурі T :

$$\delta \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p \cdot \partial T} \right)_{T,p} \cdot dT + \delta \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T \cdot dp = 0; \quad (7.59)$$

$$\delta \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p \cdot dT + \delta \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \cdot \partial p} \right)_{p,T} \cdot dp = 0. \quad (7.60)$$

З урахуванням раніше отриманих співвідношень (7.54) та (7.55), замінимо другі похідні у цих рівняннях через властивості:

$$v \cdot \delta\alpha \cdot dT + (-v \cdot \delta\beta_T \cdot dp) = 0, \quad (7.61)$$

$$-\frac{\delta c_p}{T} \cdot dT + v \cdot \delta\alpha \cdot dp = 0. \quad (7.62)$$

Об'єднавши останні дві залежності, отримаємо зв'язок між змінами найбільш важливих властивостей для фазового переходу другого роду:

$$\delta c_p \cdot \delta\beta_T - T \cdot v \cdot (\delta\alpha)^2 = 0. \quad (7.63)$$

Рівняння (7.61) та (7.62) дозволяють отримати у кожній точці похідну dp/dT та побудувати криву фазового переходу.

На рис. 7.5 наведена p - t -діаграма фазового переходу для гелію, при якому з одної рідкої фази HeI він переходить у другу фазу HeII, в якій зникає в'язкість і речовина стає надтекучою. Потрійна точка у цьому прикладі відповідає наступним параметрам: $T = 29$ К та $p = 101325$ Па. Фазовий перехід другого роду не супроводжується зміною агрегатного стану, а обумовлений перегрупуванням атомів та молекул.

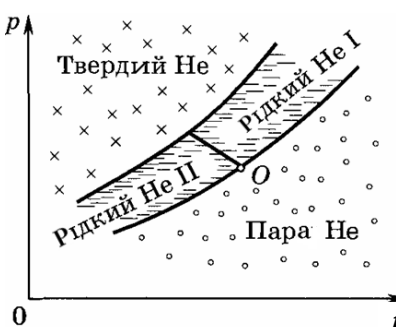


Рис. 7.5 – Фазова діаграма гелію

7.4. Рівняння Клапейрона–Клаузіуса

При фазових перетвореннях відбувається зміна питомого об'єму та термодинамічних функцій, тому знаходження зв'язку між цими змінами та характером кривих фазових перетворень має важливе практичне значення.

Раніш було показано, що система, яка перебуває у двофазному стані, знаходиться у рівновазі за умови рівності температур, тисків і хімічних потенціалів першої та другої фаз.

Розглянемо деякий термодинамічний процес, що здійснюється вздовж кривої OK (рис. 7.6). У точці 1 маємо рівність:

$$\varphi_{p1}(T, p) = \varphi_{п1}(T, p).$$

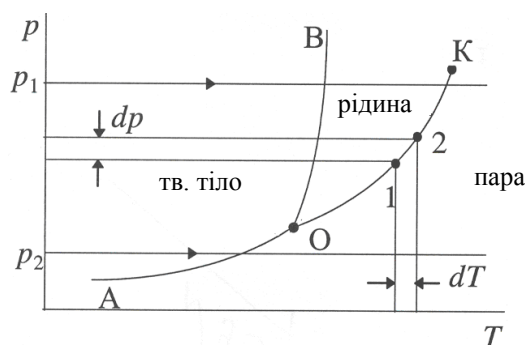


Рис. 7.6 – До виведення рівняння Клапейрона–Клаузіуса

Правило фаз Гіббса стверджує, що однокомпонентна рівноважна проста система, утворена з двох фаз чистої речовини, має лише один степінь вільності. У цьому випадку тиск повинен бути однозначною функцією температури. Якщо змінити температуру і тиск

на dT та dp таким чином, щоб точка 2 залишалась на цій кривій, то отримаємо рівновагу і в нових умовах із збереженням рівності потенціалів:

$$\varphi_{p_2}(T + dT, p + dp) = \varphi_{n_2}(T + dT, p + dp)$$

або

$$\varphi_{p_1} + d\varphi_p = \varphi_{n_1} + d\varphi_n, \text{ але } \varphi_{p_1} = \varphi_{n_1} \text{ і тоді } d\varphi_p = d\varphi_n.$$

Розкриваючи повні диференціали $d\varphi_p$ та $d\varphi_n$, і, упускаючи проміжні перетворення, отримаємо наступний вираз:

$$-s_p \cdot dT + v_p dp = -s_n \cdot dT + v_n dp.$$

Звідси випливає рівняння кривої фазового переходу:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_n - s_p}{v_n - v_p}. \quad (7.64)$$

Наведений вираз (7.64) отримав назву **рівняння Клапейрона–Клаузіуса**. Воно ув'язує нахил лінії фазового переходу в p – T -координатах з величинами різниці ентропії існуючих фаз та різниці питомих об'ємів цих фаз. Іншими словами, рівняння однозначно встановлює зв'язок між термічними і калоричними параметрами та може бути використане для всіх фазових перетворень чистих речовин. У цьому рівнянні відношення dp/dT називається **термічною пружністю**.

Прийнято рідку та газоподібну фази (за умови їх рівноваги, коли стан речовини зображається точкою на кривій OK) позначати індексами: v' – для рідини, v'' – для пари і називати їх відповідно **насиченою рідиною** і **сухою насиченою парою**.

З урахуванням того, що $T \cdot \Delta s = q$, рівняння (7.64) можна переписати у вигляді:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{\text{фаз.пер.}}}{T(v'' - v')}, \quad (7.65)$$

де $q_{\text{фаз.пер.}}$ – питома теплота фазового переходу (залежно від характеру переходу приймають одну із наступних величин: r – теплота пароутворення; $r_{\text{т.пл.}}$ – теплота плавлення; $r_{\text{суб.}}$ – теплота сублімації).

1. Фазовий перехід “рідина–пара”. Питому теплоту фазового переходу “рідина, що кипить–суха насичена пара” (теплота пароутворення) позначимо через $r = h_2 - h_1 = s_n - s_p$ і тоді рівняння Клапейрона–Клаузіуса можна подати у вигляді:

$$\frac{dp_n}{dT} = \frac{r}{T(v'' - v')}, \quad (7.66)$$

де p_n – рівноважний тиск у точці фазового переходу “рідина–пара”, а індекс “н” відноситься до величини тиску на лінії насичення.

Оскільки густина пари завжди менша густини рідини, тобто $v'' > v'$, то з рівняння (7.66) випливає, що для фазового переходу “рідина–пара” завжди $dp_n/dT > 0$, і при зростанні температури, тиск насичення зростає. З іншого боку, із зростанням тиску, теплота пароутворення зменшується і в критичній точці K вона дорівнює нулю.

Якщо це рівняння проінтегрувати, то можна знайти зв'язок між тиском і температурою насичення у явному вигляді:

$$p_n = \int \frac{r}{T(v'' - v')} dT + C. \quad (7.67)$$

Константа інтегрування C може бути визначена за певних значень тиску, наприклад, за температурою кипіння T_n при атмосферному тиску.

2. Фазовий перехід “тверде тіло–рідина”. Стосовно цього переходу рівняння (7.65) можна записати у вигляді:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r_{\text{т.пл.}}}{T(v_p - v_{\text{тв}})}, \quad (7.68)$$

де $r_{\text{т.пл.}}$ – теплота плавлення; v_p та $v_{\text{тв}}$ – відповідно, питомий об'єм рідини та твердої фази на лінії плавлення.

Оскільки, зазвичай, густина речовини у рідкій і твердій фазах є величинами одного порядку, то значення v_p та $v_{\text{тв}}$ близькі між собою. При цьому можливі два випадки: густина твердого тіла більша густини рідини ($v_p > v_{\text{тв}}$) та навпаки, густина твердого тіла менша густини рідини ($v_p < v_{\text{тв}}$). З рівняння (7.68) стає очевидним, що у першому випадку $dp/dT > 0$, тобто зі збільшенням тиску температура плавлення зростає, у другому випадку – величина dp/dT від'ємна, і при зростанні тиску, температура плавлення зменшується. Саме тому у деяких речовин (наприклад, води) лінія плавлення у p – t -діаграмі має від'ємний нахил (рис. 7.7).

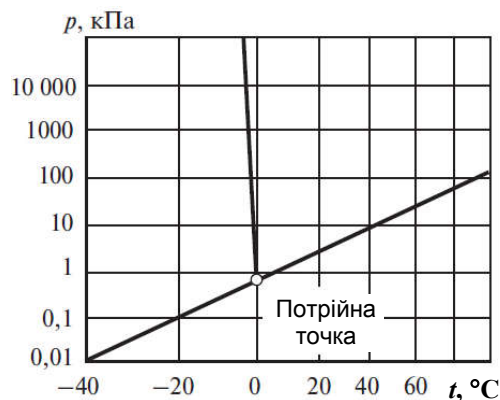


Рис. 7.7 – Фазова діаграма плавлення для води

3. Фазовий перехід “тверде тіло–пара”. У цьому випадку рівняння можна записати у вигляді:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r_{\text{суб.}}}{T(v_p - v_{\text{тв}})}, \quad (7.69)$$

де $r_{\text{суб.}}$ – теплота сублимації; v_p та $v_{\text{тв}}$ – відповідно, питомий об'єм пари та питомий об'єм твердого тіла на лінії сублимації.

Оскільки сублимація здійснюється, як правило, за низького тиску (значно нижче тиску в потрійній точці), питомий об'єм пари на лінії сублимації на декілька порядків більший, ніж питомий об'єм речовини у твердій фазі. Тому відношення dp/dT для такого переходу завжди більше нуля, тобто лінія сублимації у p – t -діаграмі має додатний нахил.

На завершення відмітимо загальні особливості, які впливають з аналізу рівняння Клапейрона–Клаузіуса:

- відповідно до рівняння (7.69) похідна dp/dT додатна, оскільки для всіх речовин $r > 0$, $T_n > 0$ та $v'' - v' > 0$. Як наслідок, крива випаровування починаючи від потрійної точки направлена вгору та вправо;
- оскільки різниця між питомими об'ємами парової і рідинної фаз зменшується швидше, ніж зростає температура і теплота пароутворення при наближенні до критичної точки, то крива випаровування повернута опуклістю вниз;
- крива плавлення крутіша кривої випаровування, оскільки зміна питомих об'ємів фаз при плавленні на декілька порядків менша, ніж при випаровуванні, за незначної різниці прихованої теплоти та температури;
- знак похідної dp/dT залежить від властивостей самої речовини. Якщо стан речовини є **нормальним** (приймається за умови, що $v_p > v_{тв}$), то це відношення більше нуля, якщо **аномальним** (справедливо за умови, що $v_p < v_{тв}$) – то відношення менше нуля. Прикладом аномальної речовини може бути вода, питомий об'єм якої у рідкому стані менший ніж у твердому (за 0°C – $v_{тв} = 1,091 \cdot 10^{-3}$, а $v_p = 1,000 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$);
- крива сублімації при похідній $dp/dT > 0$ крутіша кривої випаровування, так як теплота сублімації дорівнює сумі теплоти плавлення та теплоти пароутворення, а різниця об'ємів парової та твердої фаз майже дорівнює різниці об'ємів парової та рідкої фаз;
- це рівняння можна використати при градуванні будь-якої емпіричної (практичної) температурної шкали для приведення її до термодинамічної шкали температур, якщо експериментально визначити значення об'ємів v' та v'' і теплоту пароутворення r .

7.5. Фазові переходи за особливих умов

Розглянемо питання фазових переходів за особливих умов, серед яких визначимо умови стійкості фаз; фазову рівновагу за умови дії на них різних тисків та фазові переходи на криволінійних поверхнях поділу.

1. Умови стійкості фаз. Розглянемо залежність хімічного потенціалу речовини від зміни тиску в системі із двох фаз за постійної температури. Такого роду залежність подана у вигляді графіка (рис. 7.8).

Оскільки $(\delta\phi/\delta p)_T = v$, то можна зробити висновок, що крива 1 відноситься до тієї фази, у якій речовина має більшу густину, а крива 2 – до фази з меншою густиною. Приймемо, що крива 1 відповідає рідині (ϕ_p), а крива 2 – її насиченій парі (ϕ_n). Очевидно, що точка s , де криві перетинаються, тобто $\phi_1 = \phi_2$, представляє собою точку фазової рівноваги цієї речовини з тиском p_s (відповідає тиску насичення p_n).

Вираз, для ізобарно-ізотермічного потенціалу двохфазної системи відповідно до правила адитивності, можна подати у вигляді:

$$G_{\text{сист.}} = \phi_p \cdot G_p + \phi_n \cdot G_n. \quad (7.70)$$

Розглянемо двохфазну систему за однакового тиску і температури (див. рис. 7.8 – точки a та b на ізобарі p_1). Якщо цей стан системи не є для неї рівноважним, то як наслі-

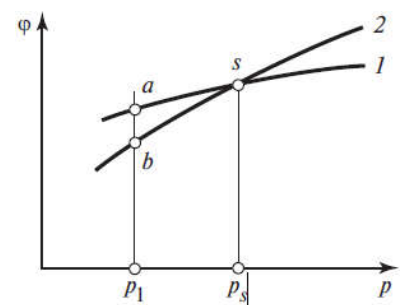


Рис. 7.8 – До оцінки умов стійкості фаз

док, у ній можливий процес, який приведе до зміни потенціалу системи. Оскільки тиск і температура весь час постійні, очевидно, що φ_p та φ_n впродовж цього процесу також залишаються постійними і значить $d\varphi_p = 0$ та $d\varphi_n = 0$. Отже зміна вільної енергії Гіббса системи $G_{\text{сист.}}$ може відбуватися тільки за рахунок зміни G_p та G_n , тобто можна записати:

$$dG_{\text{сист.}} = \varphi_p \cdot dG_p + \varphi_n \cdot dG_n. \quad (7.71)$$

Оскільки відомо, що $G_{\text{сист.}} = G_p + G_n = \text{const}$, то можна записати, що $dG_p = -dG_n$, тоді рівняння (7.71) запишеться у вигляді:

$$dG_{\text{сист.}} = (\varphi_n - \varphi_p) \cdot dG_n. \quad (7.72)$$

Так як у процесі встановлення рівноваги в ізобарно-ізотермічній системі, потенціал завжди зменшується, прямує до мінімуму ($dG_{\text{сист.}} < 0$), знак біля диференціалу dG_n визначається знаком різниці $(\varphi_n - \varphi_p)$.

З графіка на рис. 7.8 видно, що ліворуч точки s , тобто при $p < p_s$ маємо $\varphi_n < \varphi_p$ і, отже, повинно бути $dG_n > 0$. Це означає, що в цій системі процес буде прямувати у бік переходу речовини з рідкої фази в парову. Тоді праворуч точки s , тобто при $p > p_s$, а, отже, $dG_n < 0$, і процес слідує в бік переходу речовини у рідку фазу.

Таким чином, стійким станом системи є:

- рідкий стан, якщо $\varphi_n > \varphi_p$ та $dG_n < 0$;
- паровий стан, якщо $\varphi_n < \varphi_p$ та $dG_n > 0$.



Це дозволяє зробити однозначний висновок про те, що з двох фаз стійкою, для заданого тиску та температури, є та фаза, стосовно якої хімічний потенціал має менше значення.

2. Умови фазової рівноваги за різних тисків. Випадки одночасного існування двох фаз, на які діють різні тиски, досить часто зустрічаються на практиці, наприклад, при тиску інертного газу на рідину за такої температури, коли тиск пари над самою рідиною порівняно незначний. При цьому інертний газ як би не впливає на поведінку пари, а з іншого боку – передає свій тиск додатково рідині. Таким чином, тиск у рідині і в парі будуть різними.

З'ясуємо умови рівноваги ізольованої системи, в якій фази знаходяться під різними тисками. Використовуючи для цієї системи метод аналізу умов фазової рівноваги, який використовували раніше для аналізу ізольованих систем, можна записати:

$$\begin{aligned} T_p &= T_n; \\ \varphi_p &= \varphi_n; \\ p_p &= p_n + p^*, \end{aligned}$$

де p^* – додатковий тиск інертного газу на поверхні рідини.

Перші дві умови відповідають отриманим раніше, а третя – також очевидна – різниця тисків сумісно існуючих фаз дорівнює додатковому тиску на одну з них. Ці умови справедливі і для інших випадків фазової рівноваги (“тверде тіло–рідина” та “тверде тіло–пара”).

Розглянемо тепер другий випадок – чи зміниться тиск (а якщо зміниться то наскільки), у другій фазі, якщо змінити тиск над першою, за умови, що температура залишається постійною, а рівновага буде збережена.

Нехай на початку система знаходиться у рівновазі, а тиск в обох фазах однаковий і дорівнює p_0 . Очевидно, що в такому випадку:

$$\varphi_1(p_0, T) = \varphi_2(p_0, T). \quad (7.73)$$

Приймаємо, що тиск на першу фазу зріс на dp_1 , а температура залишилася без змін. Припустимо, що між фазами знову встановилася термодинамічна рівновага, при цьому тиск у другій фазі зміниться на деяку величину dp_2 (ми не знаємо чи рівна ця величина нулю чи відмінна від нього). Однак, якщо фази знаходяться в рівновазі між собою, то очевидно, що:

$$\varphi_1(p_0 + dp_1, T) = \varphi_2(p_0 + dp_2, T). \quad (7.74)$$

Розкладаючи функції $(p + dp, T)$ в ряд Тейлора, отримаємо:

$$\begin{aligned} \varphi_1(p_0 + dp_1, T) &= \varphi_1(p_0, T) + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial p_1} \right)_T \cdot dp_1; \\ \varphi_2(p_0 + dp_2, T) &= \varphi_2(p_0, T) + \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial p_2} \right)_T \cdot dp_2, \end{aligned}$$

а якщо врахувати, що $(\partial \varphi / \partial p)_T = v$, то з рівняння (7.74) отримуємо:

$$\varphi_1(p_0, T) + v_1 dp_1 = \varphi_2(p_0, T) + v_2 dp_2. \quad (7.75)$$

З цього рівняння, з урахуванням виразу (7.73) знаходимо:

$$v_2 \cdot dp_2 = v_1 \cdot dp_1,$$

звідки

$$\left(\frac{\partial p_2}{\partial p_1} \right)_T = \frac{v_1}{v_2}. \quad (7.76)$$

Це важливе рівняння, вперше отримане англійським фізиком Джоном Генрі Пойнтінг-ом (1852–1914), підводить нас до дещо незвичного результату – воно показує, що якщо зростає тиск на одну з фаз які знаходяться у рівновазі, то збільшується тиск і в другій фазі, причому збільшення тиску у другій фазі на стільки раз менше (або більше) приросту тиску у першій фазі, на скільки раз питомий об'єм другої фази більший (або менший) питомого об'єму першої фази. Тобто, якщо прикласти до рідини додатковий тиск з боку інертного газу, то збільшиться тиск насиченої пари цієї рідини. Якщо створити додатковий тиск на тверду фазу, яка знаходиться у рівновазі з рідиною, то зросте тиск і в рідині.

Важливо підкреслити, що рівняння Пойнтінга справедливе тільки у тому випадку, коли температура постійна. Якщо ж це обмеження не виконується, то зростання тиску на одну з фаз зовсім не обов'язково повинно супроводжуватися зміною тиску в другій фазі (оскільки у системі появляється ще одна додаткова ступінь вільності).

Ще одна важлива обставина. Якщо дві фази знаходяться за однакового тиску p_0 , а потім тиск однієї фази збільшується до p_1 то не слід думати, що тепер різниця тисків p^* які діють на фази, буде дорівнювати $p_1 - p_0$, оскільки відповідно до рівняння Пойнтінга, неминує зрости тиск і в другій фазі (до значення $p_2 > p_0$) і як наслідок, різниця $p^* = p_1 - p_0$ буде завжди менша, чим додатковий тиск на першу фазу $p_1 - p_0$.

Використовуючи рівняння Пойнтінга і упускаючи проміжні перетворення, запишемо залежності між величинами p_1 , p_2 , p^* та p_0 :

$$p^* = \Delta p_1 - \Delta p_2 = (p_1 - p_0) - (p_2 - p_0) = \frac{v_2 - v_1}{v_1} \cdot \Delta p_2;$$

$$p_1 = p_0 + \frac{v_2}{v_2 - v_1} \cdot p^*; \quad p_2 = p_0 + \frac{v_1}{v_2 - v_1} \cdot p^*.$$

З'ясуємо також, як пов'язані між собою похідні від різних тисків p_1 та p_2 по температурі, в одночасно існуючих фазах, використовуючи при цьому метод який був застосований раніше для виводу рівняння Клапейрона–Клаузіуса.

Відповідно до рівноваги хімічних потенціалів фаз, маємо:

$$v_2 \frac{\partial p_2}{\partial T} - v_1 \frac{\partial p_2}{\partial T} = \frac{r}{T}. \quad (7.77)$$

Це важливе співвідношення, яке певною мірою нагадує рівняння Клапейрона–Клаузіуса, поєднує між собою величини dp/dT для співіснуючих фаз за неоднакових тисків у цих фазах. Якщо тиски у співіснуючих фазах однакові, то рівняння (7.77) автоматично перетворюється на звичайне рівняння Клапейрона–Клаузіуса (7.66). Якщо ж $T = \text{const}$, то рівняння перетворюється на рівняння Пойнтінга (7.76).

3. Фазові переходи у випадку викривлених поверхонь поділу. Коли поверхня поділу фаз не плоска, а викривлена, то між фазами виникає різниця тисків, викликана дією **поверхневого натягу** – сил, які прагнуть скоротити до мінімуму площу поверхні рідини. Ці сили діють нормально до периметра і є дотичними до самої поверхні (рис. 7.8 а, б).

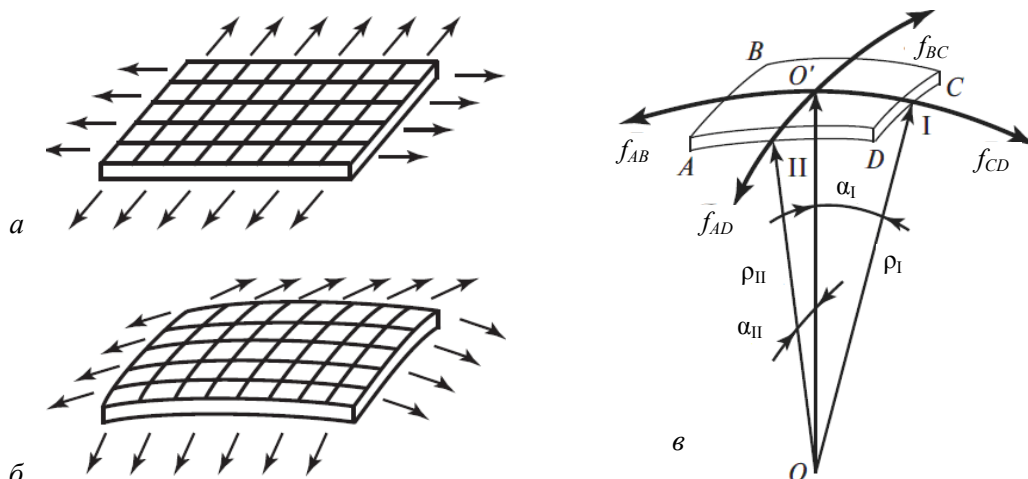


Рис. 7.8. – Схема дії сил поверхневого натягу та їх зв'язок з кривизною поверхні

Як видно з рисунка, у випадку плоскої поверхні, сили натягу розміщені в одній площині і їх рівнодіюча дорівнює нулю. Для криволінійної поверхні поділу фаз, сили поверхневого натягу, у різних точках периметра, знаходяться в різних площинах і їх рівнодіюча вже не дорівнює нулю. При цьому очевидно, що ця рівнодіюча тим більша, чим більша кривизна поверхні поділу фаз.

Розглянемо як ув'язана ця рівнодіюча сила з поверхневим натягом та кривизною поверхні. Виріжемо на поверхні елементарний квадрат (рис. 7.8, в) і визначимо рівнодіючу сил поверхневого натягу, що діють на сторони AB та CD цього квадрата.

Сила, яка діє на ділянку AB – $f_{AB} = \sigma \cdot l_{AB}$; аналогічно для CD – $f_{CD} = \sigma \cdot l_{CD}$.

Рівнодіючу цих сил знаходимо як суму проєкцій векторів f_{AB} , f_{BC} , f_{CD} та f_{AD} , тобто всіх сил поверхневого натягу, на лінію OO' – нормалі до виділеної поверхні, в її центрі.

Упускаючи проміжні перетворення, запишемо значення для усіх рівнодіючих:

$$f = \sigma \cdot l^2 \left(\frac{1}{\rho_I} + \frac{1}{\rho_{II}} \right). \quad (7.78)$$

де σ – поверхневий натяг; l – довжина ділянки виділеної елементарної площадки; ρ_I та ρ_{II} – приведені радіуси кривизни у двох взаємно перпендикулярних напрямках.

Розділивши цю силу на площу поверхні виділеної ділянки, отримаємо значення додаткового тиску, обумовленого силами поверхневого натягу:

$$p^* = \sigma \left(\frac{1}{\rho_I} + \frac{1}{\rho_{II}} \right). \quad (7.79)$$

Це рівняння вперше отримав Лаплас. У ньому фігурують два радіуси кривизни, що і зрозуміло – з аналітичної теорії відомо, що кривизну будь-якої поверхні визначають двома радіусами у взаємно перпендикулярних площинах. Прийнято вважати кривизну поверхні додатною, коли більш щільна фаза лежить з вгнутого боку поверхні, і від’ємною – коли ця фаза розташована з випуклого боку поверхні.

З рівняння Лапласа випливає, що для плоскої поверхні поділу, радіус кривизни дорівнює безмежності, а значення p^* відповідно, дорівнює нулю.

Для сфери, де радіус кривизни однаковий у будь-якому перерізі $\rho_I = \rho_{II} = \rho$, рівняння Лапласа набуде вигляду:

$$p^* = \frac{2\sigma}{\rho}. \quad (7.80)$$

Врахування сил поверхневого натягу відіграє значну роль при аналізі різних процесів фазових перетворень, що відбуваються на викривлених поверхнях поділу фаз.

Контрольні питання

1. Порівняйте поняття гомогенної та гетерогенної систем. Що таке гетерогенна система? Наведіть приклади гомогенних та гетерогенних систем.
2. Для якої характеристичної функції хімічний потенціал дорівнює його питомому значенню та чому?
3. Що таке термодинамічна рівновага та які види рівноваги вам відомі? Сформулюйте загальні умови термодинамічної рівноваги для будь-яких термодинамічних систем.
4. У чому полягає різниця між поняттями “фаза” та “агрегатний стан”?
5. Що таке агрегатний стан речовини? Чим він визначається? Як рухаються частинки речовини в різних агрегатних станах? За яким принципом визначається фазовий та агрегатний стан речовини?
6. Що називається фазою, компонентом та фазовим станом? У чому полягає різниця між фазовими переходами першого та другого роду?
7. Поясніть, як пов’язана нерівність $\sum_i \varphi_i dn_i \leq 0$ для складних термодинамічних систем з другим законом термодинаміки (у формі принципу зростання ентропії)?
8. Що називається плавленням, питомою теплотою плавлення? На що витрачається теплота, яка підводиться до тіла при його плавленні?
9. Як залежить температура плавлення від зовнішнього тиску? Чим відрізняється процес кипіння від випаровування?
10. Рівняння Клапейрона–Клаузіуса, його фізична суть. Запишіть це рівняння для рівноваги: а) кристал–рідина; б) рідина–пара.
11. Сутність правила фаз Гіббса. Що обмежує правило фаз: число існуючих фаз чи кількість агрегатних станів?

8. ТЕРМОДИНАМІКА РЕАЛЬНИХ РОБОЧИХ ТІЛ

- Термічні та калоричні властивості твердих тіл і рідин
- Дослід Ендрюса. Критична точка. Основні особливості реальних газів
- Рівняння Ван-дер-Ваальса. Рівняння стану реальних газів
- Термодинамічні діаграми стану речовини
- Термодинамічні властивості речовини у метастабільному стані

Знаючи основні закономірності, властиві термодинамічним системам, а також використовуючи апарат диференціальних рівнянь термодинаміки, можна аналізувати термодинамічні властивості речовин, звертаючи при цьому головну увагу на характер залежностей, що зв'язують одні характеристики речовин з іншими. Предметом такого аналізу виступають їх термічні та калоричні властивості, в першу чергу, – це питомий об'єм, ентальпія, внутрішня енергія, ентропія, теплоємність і термодинамічні коефіцієнти для кожного з трьох основних агрегатних станів, а також їхні значення з урахуванням особливостей фазових переходів.

8.1. Термічні та калоричні властивості твердих тіл і рідин

1. Тверді тіла. Одною з найбільш характерних особливостей твердих тіл, з точки зору термодинамічних властивостей, є їх надзвичайно мала стискуваність. Для більшості речовин у твердому стані, коефіцієнт ізотермічної стискуваності

$$\beta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T, \quad (8.1)$$

є, як правило, не більший $10^{-10} - 10^{-12} \text{ Па}^{-1}$. Звідси випливає, що у більшості термодинамічних розрахунків, стискуваністю твердих тіл можна нехтувати.

При нагріванні всі тверді тіла розширюються і, як наслідок, їх температурний коефіцієнт об'ємного розширення завжди додатний:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p > 0. \quad (8.2)$$

Порядок величини цього коефіцієнта знаходиться у межах 10^{-5} К^{-1} .

Крім температурного коефіцієнта об'ємного розширення, для твердих тіл досить часто використовують і температурний коефіцієнт лінійного розширення:

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p, \quad (8.3)$$

який характеризує зміну лінійних розмірів тіла при зміні температури.

Легко встановити, що для ізотропних тіл коефіцієнт об'ємного розширення:

$$\alpha = 3 \cdot \alpha_l. \quad (8.4)$$

Значення лінійного коефіцієнта розширення твердих тіл наведені у таблиці 8.1.

Таблиця 8.1 – Температурний коефіцієнт лінійного розширення ($t = 0^\circ\text{C}$)

Речовина	$\alpha_l \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	Речовина	$\alpha_l \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	Речовина	$\alpha_l \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
Калій	84,0	Мідь	16,1	Іридій	6,6
Натрій	72,0	Золото	14,2	Германій	5,5
Свинець	28,3	Нікель	12,5	Вольфрам	4,3
Алюміній	23,0	Залізо	11,7	Кремній	2,3
Срібло	18,3	Платина	9,5	Графіт (алмаз)	0,91

Температурна залежність коефіцієнта об'ємного розширення твердих тіл зазвичай досить слабка, тому для технічних розрахунків можна у першому наближенні вважати його величиною постійною та незалежною від температури.

Ентальпія твердого тіла за температури T може бути визначена експериментально, або обчислена за допомогою наступного співвідношення:

$$h_T = h_{T_0} + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \cdot dT. \quad (8.5)$$

Якщо $T_0 = 0 \text{ K}$, то зростання ентальпії твердого тіла при його нагріванні від цієї температури до температури T становитиме:

$$h_T = h_0 + \int_0^T c_p \cdot dT. \quad (8.6)$$

Оскільки значення ентальпії за 0 K у принципі визначити неможливо, то формулювання питання про оцінку її абсолютного значення немає сенсу – можливе визначення тільки різниці ентальпії для заданого стану, відносно якогось початкового значення. Теплоємність c_p твердого тіла, яка фігурує у виразі (8.6), може бути знайдена експериментальним шляхом або з використанням рівняння Дебая. Залежність ентальпії твердого тіла від тиску настільки незначна, що його впливом на зміну ентальпії практично можна нехтувати.

2. Рідини. Подібно до твердих тіл, рідини у звичайному стані малостискувані, хоча їх стискуваність все ж вища, ніж у більшості твердих тіл. Так, для води за температури $t = 20^\circ\text{C}$, маємо величину коефіцієнта ізотермічного стискування $\beta = 4,456 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$, що означає зменшення питомого об'єму води при зростанні тиску, наприклад, від 100 до 100000 кПа ($\approx$ від 1 до 1000 кгс/см²) біля 0,044 см³/г. Оскільки питомий об'єм води для $t = 20^\circ\text{C}$ та атмосферного тиску дорівнює $v = 1,0018 \text{ см}^3/\text{г}$, то, як наслідок, при зростанні тиску до 100000 кПа, її об'єм зменшиться лише на 4,3 %.

Завдяки малому значенню похідної $(\partial v / \partial p)_T$ для рідин (за виключенням деяких аномальних випадків), значення похідної $(\partial p / \partial T)_v$, яка характеризує інтенсивність зміни тиску зі зміною температури за постійного об'єму рідини, є досить великим.

Наприклад, для води, за $t = 50^\circ\text{C}$, похідна $(\partial p / \partial T)_v$ дорівнює $1,006 \cdot 10^6 \text{ Па/К}$, що забезпечує при нагріванні заповненої герметичної посудини постійного об'єму на $\Delta t = 10^\circ\text{C}$, зростання тиску у ній на:

$$\Delta p = \int_{50^\circ}^{60^\circ} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot dT \approx \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \Delta t = 1,006 \cdot 10^6 \cdot 10 = 1,006 \cdot 10^7 \text{ Па/К} (102,6 \text{ кгс/см}^2).$$

Причиною такого суттєвого зростання тиску, за порівняно незначного приросту температури, якраз і виступає низька стискуваність рідини.

Що стосується теплоємності рідин, то як наслідок того, що на сьогодні відсутня задовільна статистична теорія рідини, будь-які теоретичні оцінки величин c_p та c_v для них не можуть бути виконані навіть теоретично. Тому значення теплоємності рідини визначають експериментально або розрахунковим шляхом за допомогою термодинамічних співвідношень, на основі значень інших термодинамічних чи калоричних величин.

Теплоємність рідин мало змінюється при зміні тиску. До прикладу, у таблиці 8.2 наведена залежність теплоємності c_p для води від тиску (при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Як видно з таблиці, при зростанні тиску від 0,1 до 100 МПа, її теплоємність змінюється тільки на 5 %.

Таблиця 8.2 – Залежність теплоємності води від тиску за кімнатної температури

Тиск p , МПа	c_p , кДж/кг К	Тиск p , МПа	c_p , кДж/кг К	Тиск p , МПа	c_p , кДж/кг К
0,1	4,183	40	4,074	80	4,007
20	4,128	60	4,040	100	3,973

Теплоємність c_p рідин може як зростати, так і знижуватись при зростанні температури, залежно від параметрів термодинамічного стану. При цьому зниження c_p , у випадку зростання температури, як правило, може змінитися її зростанням за подальшого підвищення температури. Як ілюстрацію цього твердження, наведемо графік залежності теплоємності c_p води від температури, для різних тисків (рис. 8.1). Як видно з графіка, вона має мінімум за температури $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Також з нього видно, що з наближенням до лінії насичення (значення c_p на ізобарах у точках їх перетину з лінією насичення показані пунктирною лінією) теплоємність помітно зростає.

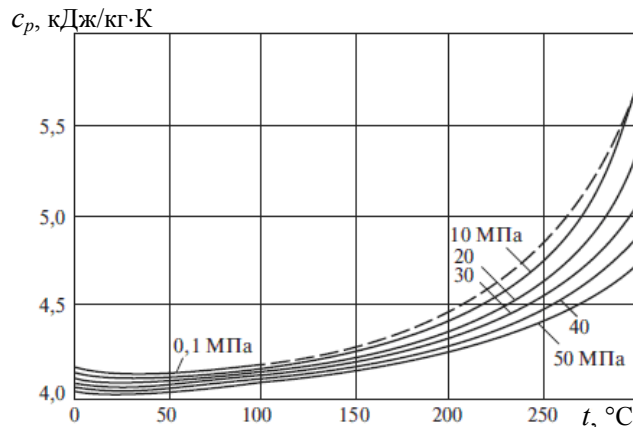


Рис. 8.1 – Залежність теплоємності води від тиску та температури

Різниця між теплоємностями c_p та c_v для рідин зазвичай незначна. Оскільки експериментальне визначення теплоємності c_v є досить складною задачею, то у більшості випадків користуються значенням c_p , а величину c_v визначають за допомогою виразу:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (8.7)$$

Значення наведених у цьому виразі похідних термічних величин визначають із експериментальних даних, користуючись p - v - T -залежностями для рідини.

Цікаво відмітити, що для точки аномалії густини води ($3,98\text{ }^{\circ}\text{C}$), у якій $(\partial v / \partial T)_p = 0$, з рівняння (8.7) випливає, що $c_p \approx c_v$. Точки подібних аномалій густини – це один із можливих двох типів точок на термодинамічній поверхні стану речовини, у якій ізобарна та ізохорна теплоємності рівні між собою (другий тип – це потрійні точки).

Ентальпія рідини може бути визначена експериментально або на основі термодинамічних співвідношень, у тому випадку, коли відомі значення теплоємності c_p :

$$h(p_1, T_2) = h(p_1, T_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_p \cdot dT. \quad (8.8)$$

Інтеграл, який розміщений у правій частині цього рівняння, визначається за відомими значеннями теплоємності.

Значення ентальпії для двох довільних станів 1 (тиск p_1 , температура T_1) та 2 (тиск p_2 , температура T_2) пов'язані між собою наступним співвідношенням:

$$h_2(p_2, T_2) - h_1(p_1, T_1) = \int_{p_1}^{p_2} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] \cdot dp + \int_{T_1}^{T_2} c_p \cdot dT. \quad (8.9)$$

Стосовно визначення інтегралів, наведених у правій частині цього рівняння, зазначимо наступне. Перехід із стану 1 в стан 2 може бути здійснений безмежним числом шляхів (рис. 8.2). Але оскільки ентальпія є функцією стану, то різниця ентальпій у станах 1 та 2 може бути розрахована за найбільш простою комбінацією – комбінацією ізотерми та ізобари, кінцевий результат від цього не зміниться. У цьому випадку розрахунок може бути досить простим: якщо перший інтеграл береться вздовж ізотерми $T_1 = \text{const}$, то другий – вздовж ізобари $p_2 = \text{const}$ (лінія 1–а–2); якщо ж перший інтеграл береться вздовж ізотерми $T_2 = \text{const}$, то другий – вздовж ізобари $p_1 = \text{const}$ (лінія 1–b–2).

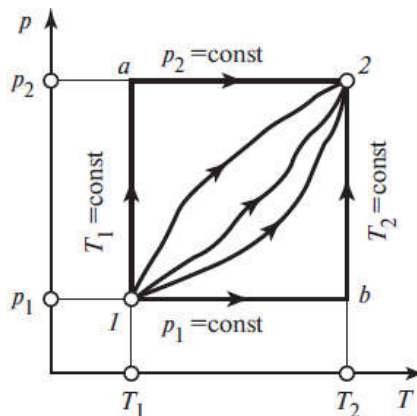


Рис. 8.2 – Щодо визначення ентальпії для двох станів рідини

Необхідно відмітити таку важливу обставину: при визначенні будь-якої калоричної величини (теплоємності, ентальпії, внутрішньої енергії, ентропії) її можна розділити на дві складові – залежних тільки від температури або тільки від тиску. Однак, ці складові частини визначають принципово різними методами. Та частина, яка залежить тільки від температури, не визначається термодинамічними методами, її розраховують за допомогою методів статичної фізики або оцінюють експериментально. Складова, залежна від тиску (об'єму), може бути визначена з використанням диференціальних рівнянь термодинаміки.

У рівнянні (8.9) для різниці ентальпій у двох станах, перша складова правої частини рівняння представляє собою якраз частину тої різниці, що залежить тільки від тиску, а друга складова – частину, яка залежить від температури.

8.2. Дослід Ендрюса. Критична точка. Основні особливості реальних газів

Давно відомо, що деякі речовини, які знаходяться за кімнатних температур у газовому стані, можна перевести в рідкий стан шляхом підвищення тиску. Фізика цього ізотермічного процесу зрозуміла: спочатку газ стискується, після того, як його тиск досягне тиску насичення p_s при цій температурі, починається процес конденсації. Таким чином, до прикладу, можна за кімнатної температури забезпечити зрідження двоокису вуглецю (вуглекислого газу). На рис. 8.3, *a* наведена залежність, яка ув'язує його питомий об'єм і тиск при $t = 20^\circ\text{C}$. Питомий об'єм двоокису вуглецю за цієї температури і тиску 98 кПа (1 кгс/см^2) становить $561,8 \text{ см}^3/\text{г}$ (т. 1, рис. 8.3, *a*). У процесі стиснення питомий об'єм газу значно зменшується. Після того, як тиск досягне $p = 5733 \text{ кПа}$ (тиск насичення, т. 2 на рис. 8.3, *a*), починається процес конденсації, при цьому питомий об'єм $v'' = 5,258 \text{ см}^3/\text{г}$. Після завершення процесу конденсації питомий об'єм насиченої рідини v' (т. 3, рис. 8.3, *a*) буде дорівнювати $1,258 \text{ см}^3/\text{г}$. Подальше стиснення рідкої фази уже не дає суттєвої зміни об'єму, наприклад, за тиску 9800 кПа, питомий об'єм $v = 1,18 \text{ см}^3/\text{г}$ (т. 4, рис. 8.3, *a*).

З цього прикладу можна зробити висновок, що стиснутий за температури $t = 20^\circ\text{C}$ двоокис вуглецю в балонах (тиск $p \approx 6000 \text{ кПа}$) знаходиться у рідкому стані.

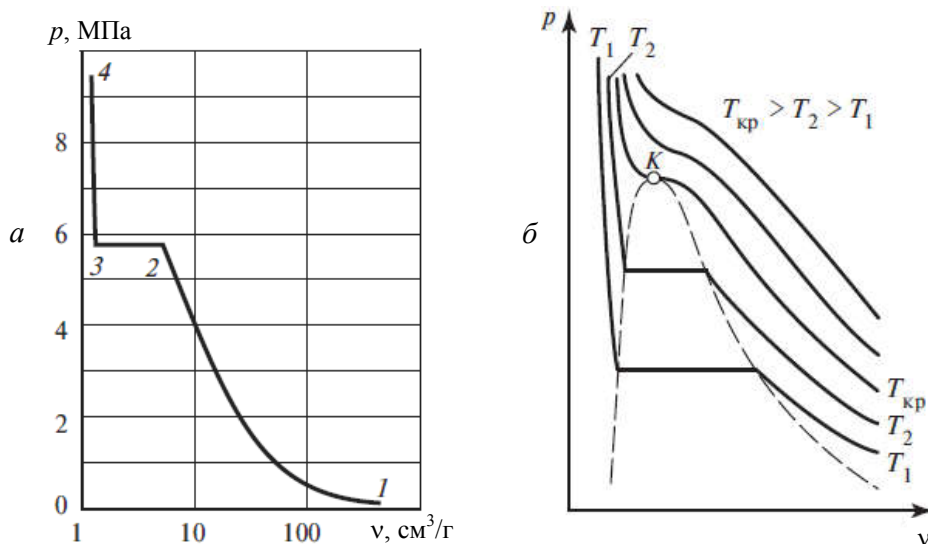


Рис. 8.3 – Фазові діаграми двоокису вуглецю у p - v -координатах:
а) ізотерма процесу стиснення; б) множина ізотерм у до- та надкритичних областях

Відомо, що значну кількість газів не можна перетворити в рідину таким простим способом – при підвищенні тиску питомий об'єм цих газів зменшувався монотонно, без характерного горизонтального плато у p - v -діаграмі (2–3 на рис. 8.3, *a*). Причина такого явища тривалий час була незрозумілою, оскільки вважалося, що рідина та її пара є такими суттєво різними фазами, як, наприклад, тверде тіло та рідина. Ця точка зору змінилася після відомих дослідів, виконаних ірландським фізиком Томасом Ендрюсом у 1857–1869 роках.

Виконавши досліди з вивчення $p-v-T$ -діаграм для двоокису вуглецю і оцінивши залежність об'єму від тиску за різних температур, Ендрюс встановив, що чим вища температура, за якої визначається залежність питомого об'єму від тиску, тим менша різниця між питомими об'ємами газоподібної та рідкої фаз. З підвищенням температури питомий об'єм сухої насиченої пари v'' досить швидко зменшується, а питомий об'єм насиченої рідини v' , тобто рідини з температурою кипіння – зростає. Отже, чим вища температура на ізотермі, тим менша різниця $v'' - v'$ або, іншими словами, з підвищенням температури зменшується різниця між густиною рідкої та газової фаз.

Характер залежності питомого об'єму від тиску для різних ізотерм схематично показаний на рис. 8.3, б. Тут пунктиром відмічені точки початку і кінця процесу фазового переходу (тобто значення v' та v'' на різних ізотермах – так звана **гранична крива**). Як видно, з підвищенням температури (а, отже, і підвищенням тиску насичення) довжина горизонтальної ділянки ізотерми між точками v' та v'' зменшується. Це зменшення продовжується, поки за деякої температури (позначимо її $T_{кр}$) ця різниця не буде дорівнювати нулю.

Точка на лінії насичення, у якій зникає відмінність між рідкою і газовою фазами, називається **критичною точкою**, а поєднання тиску та температури речовини у цій точці називають критичним тиском $p_{кр}$ і критичною температурою $T_{кр}$.



Критична точка виступає кінцевою точкою лінії фазового переходу “рідина–пара”, яка починається у потрійній точці. Критичний тиск і температура є максимальними для області двофазного стану “рідина–пара”.

Наведемо основні властивості речовини у критичній точці:

- для критичної точки справедливі наступні співвідношення:

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

які позначають, що критична ізотерма на $p-v$ -діаграмі має в цій точці перегин та горизонтальну дотичну до неї;

- у критичній точці густина рідини та її насиченої пари стають рівні між собою, а поверхневий натяг рідини падає до нуля, внаслідок чого зникає границя розділення фаз “рідина–пара”;

- теплоємність c_p у критичній точці (так, як і в будь-якій точці всередині двофазної області) має безмежно велике значення $c_p^{кр} = \infty$;

- у критичній точці теплота пароутворення r перетворюється в нуль. Це впливає з рівняння Клапейрона–Клаузіуса, якщо його переписати у наступному вигляді:

$$r = T(v'' - v') \frac{dp}{dT} = 0,$$

а оскільки відношення dp/dT не може бути безмежно великим, приходимо до висновку, що у критичній точці $r = 0$;

- аналіз діаграм стану дає можливість отримати висновок, що значення деяких термодинамічних характеристик у критичній точці також дорівнює нулю, наприклад:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p^{кр} = 0; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p^{кр} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial v^2} \right)_p^{кр} = 0;$$

• в околі критичної точки спостерігаються критичні явища – з наростанням характерних розмірів флуктуацій густини, різко зростає та посилюється розсіювання світлових променів, і при досягненні розміру флуктуацій у межах сотень нанометрів (тобто довжини світлових хвиль) речовина стає непрозорою (спостерігається **критична опалесценція**);

• наростання флуктуацій приводить також до посилення поглинання звуку і збільшення його дисперсії, зміни характеру броунівського руху, виникнення аномалій в'язкості, теплопровідності, уповільнення настання теплової рівноваги тощо.

Критичні параметри для різних речовин різні, деякі з них наведені у таблиці 8.2.

Таблиця 8.2 – Критичні параметри для деяких речовин

Речовина	$t_{кр2}, ^\circ\text{C}$	$p_{кр2}, \text{МПа}$	Речовина	$t_{кр2}, ^\circ\text{C}$	$p_{кр2}, \text{МПа}$
Гелій	-267,96	0,2275	Аміак	132,30	11,28
Водень	-239,90	1,29	Вода	373,95	22,06
Азот	-146,95	3,40	Ртуть	1478,0	167,3
Двоокис вуглецю	31,04	7,41	Етиловий спирт	243,1	6,38
Кисень	-118,57	5,04	Вуглець*	$\approx 8000 - 10000$	$\approx 260 - 800$

Примітка. *Орієнтовні межі температури і тисків, всередині яких знаходиться критична точка вуглецю, оскільки за цих параметрів реальний експеримент поки що неможливий.

Ізотерми $T > T_{кр}$ (надкритичні ізотерми) в p - v -координатах не мають горизонтальної дотичної – на цих ізотермах у будь-яких точках похідна $(\partial p / \partial v)_T < 0$; характерною особливістю ізотерм, які близькі до критичної, є наявність у них перегину, який поступово зникає при переході до ізотерм більш високих температур.



З цього випливає, що при надкритичних температурах газ не може бути зріджений шляхом ізотермічного стиснення, а дослідями Ендрюса була встановлена неперервність газового та рідкого станів реальної речовини.

Після дослідів Ендрюса стало зрозуміло, що існують дві границі переходу в надкритичний стан – за тиском і за температурою. Існуюча проблема так званих “постійних газів” (газів, які неможливо було отримати у рідкому стані) перейшла в розряд технічно здійсненої. Набір ізотерм у координатах “тиск–об’єм” отримав назву **діаграми Ендрюса** для флюїду (термін для назви стану речовини, яка об’єднує рідину та газ, це поняття еквівалентне терміну **текуче середовище**).

Описуючи властивості речовини у критичній точці необхідно відмітити, що деякі з них не розкриті і сьогодні, наприклад, немає відповіді стосовно того, дорівнює нулю чи має кінцеве значення третя $(\partial^3 p / \partial T^3)_T$ та наступного порядку похідні від тиску і питомого об’єму; чи кінцеве значення приймає величина стрибка теплоємності c_v у критичній точці тощо. Відсутність однозначних відповідей на ці та інші питання пояснюється тим, що ця точка є особливою на термодинамічній поверхні стану речовини. Спроби використати у цій точці термодинамічні співвідношення які є справедливими для інших станів, виявляються невдалими, оскільки у критичній точці ці співвідношення стають невизначуваними. Також досить складно отримати достовірні експериментальні дані, що в підсумку не дозволяє формулювати однозначні висновки.

Слід відмітити, що ці та інші дослідження виявили також додаткові особливості, суть яких полягала у тому, що діаграми стану реальної речовини у газовій та рідинній фазах значно відрізняються від таких діаграм ідеального газу. Багато вчених вказували на ці відмінності. Тривалий період вважалося, що реальні гази підкоряються закону $pV = \text{const}$, відкритому у 1662 році Робертом Бойлем (1627–1691), і незалежно від нього, Едмом Маріотом у 1676 р. Однак у кінці XVIII ст. голландський фізик Мартін Ван-Марум, до-

сліджуючи газ аміак NH_3 , встановив, що це не завжди так, оскільки він за певних умов переходить у рідкий стан. З цього часу розпочалося систематичне вивчення властивостей реальних газів. Так, М.В. Ломоносов у 1745 р. у своїй роботі “Роздуми про пружну силу повітря” навів вивід рівняння Бойля з точки зору кінетичної теорії, вперше в історії термодинаміки вказавши на відхилення цього рівняння стосовно реальних газів.

Значних успіхів при вивченні реальних газів досяг російський вчений Д.І. Менделєєв. У своїй праці “Основи хімії” (1871 р.) він вперше описав поняття критичного стану для них. Менделєєв достеменно вивчив і експериментально довів наявність температури, вище якої газ ні за яких тисків не може бути перетвореним у рідину. Цю температуру він назвав “температурою абсолютного кипіння” (критична температура).

Вивчення реальних речовин у газовому стані показало, що за відносно низьких тисків і не досить низьких температур, рівняння Клапейрона–Менделєєва задовільно описує стан більшості газів. Однак, з підвищенням тиску або при зниженні температури розрахунків за цим рівнянням дає суттєві відхилення від фактичних термічних параметрів, а рідкий чи газовий стан речовини взагалі не може бути описаний рівняннями такого типу.

Оцінимо основні особливості реальних газів та їх відмінності від ідеального газу.

Відхилення властивостей реального газу від ідеального прийнято характеризувати за допомогою величини безрозмірного **коефіцієнта стисливості**:

$$z = \frac{pV}{RT}. \quad (8.10)$$

Цей коефіцієнт не є термодинамічним коефіцієнтом об’ємного розширення, який випливає із закону Гей-Люссака (для невеликих значень тиску $\alpha_v = 1/T_0 = 1/273,15 = 0,00366$). Коефіцієнт стисливості характеризує відхилення властивостей реального газу від властивостей ідеального і може бути більшим або меншим одиниці, залежно від тиску та температури. Для ідеального газу $z = 1$.

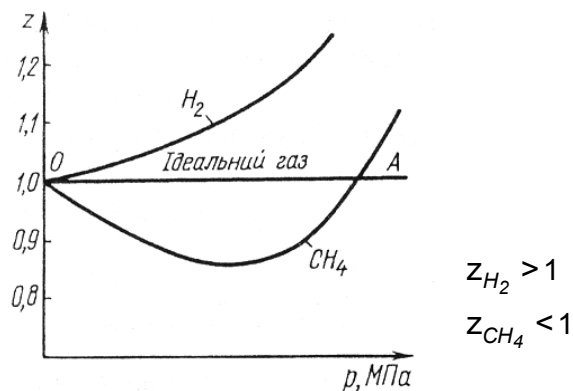


Рис. 8.4 – Коефіцієнт стисливості у z - p -координатах для ідеального та реальних газів

Відхилення властивостей реальних газів від ідеальних найбільш наочно можна показати на z - p -діаграмі (рис. 8.4). На ній залежність коефіцієнта стисливості z від тиску при $T = \text{const}$ для ідеального газу зображена горизонтальною лінією. Для реального газу із збільшенням тиску коефіцієнт z спочатку зменшується, а потім збільшується, що пояснюється наявністю сил взаємного притягання між молекулами, які роблять газ більш стисливим, а наявність об’єму самих молекул, зменшує вільний об’єм і робить реальний газ менш стисливим. Сили міжмолекулярної взаємодії досить швидко падають при збільшенні відстані між молекулами. На відстанях між молекулами, які більші 10–9 м, цими

силами можна нехтувати. Сили взаємодії між молекулами поділяються на сили притягання і відштовхування.

Міжмолекулярні сили притягання – це, в першу чергу, сили, які обумовлені:

- несиметричністю розподілу зарядів, у цілому нейтральної молекули (поляризаційні);
- появою наведеної поляризації при зближенні молекул (дисперсійні).

Сили відштовхування виникають на малих відстанях через взаємне перекриття електронних оболонок молекул і мають квантову природу.

Ці типи сил діють одночасно, інакше були би неможливі конкретні об'єми рідких і твердих тіл, а утворюючи їх частинки або розлетілись у різні сторони, або злиплись до найменш можливого об'єму. Сили взаємного притягання і відштовхування по-різному залежать від відстані між молекулами. На відстанях, які відповідають розмірам атомів (10–10 м), переважають сили відштовхування, а на відстанях близько 10^{-9} м – сили притягання, які обернено пропорційні відстані у сьомому степені.

Залежність $z = f(p)$ носить узагальнюючий характер. Однак кожен реальний газ має свої особливості. Так водень, який має щільне розміщення молекул і, таким чином, малий вільний об'єм, із зростанням тиску дає менші стиснення, ніж гелій (рис. 8.5).

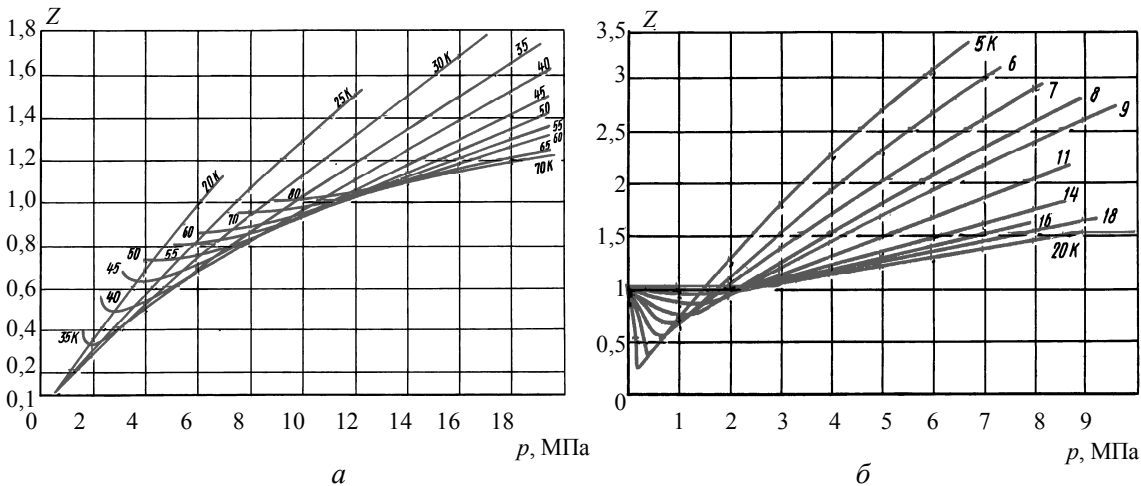


Рис. 8.5 – Коефіцієнти стисливості для деяких реальних газів: а) водень; б) гелій

Також досить цікавим є розміщення ізоTERM реального газу в координатах pV – p . Досвід показує, що місцезнаходження мінімуму на ізоТермах залежить не тільки від властивостей газу, а й від температури (див. рис. 8.6, а). Так, спочатку при збільшенні температури мінімум ізоТерм зміщується праворуч, а потім ліворуч, і за певного значення досягає осі ординат. Ця температура називається **бойлевою температурою** T_0 , а лінія, що з'єднує точки мінімумів реальних ізоТерм, – **лінією Бойля**.

При температурі $T < T_0$ у точці мінімуму має місце наступне співвідношення:

$$\left(\frac{\partial pV}{\partial p} \right)_T = 0, \quad (8.11)$$

що слушно для ідеального газу. Для ізоТерми $T = T_0$ точка мінімуму збігається з віссю ординат, тобто:

$$\left(\frac{\partial pV}{\partial p} \right)_{T; p=0} = 0. \quad (8.12)$$

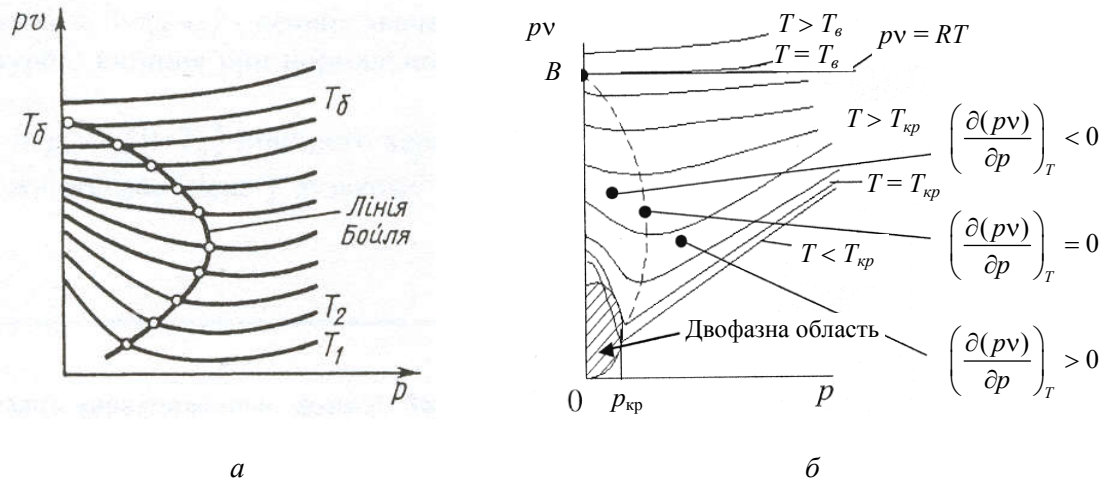


Рис. 8.6 – Залежність мінімумів на ізотермах реальних газів від тиску

Початкова ділянка ізотерми T_δ за невисоких тисків достатньо близька до горизонтальної прямої. Ця досить цікава обставина свідчить про те, що в цій області реальний газ поводить себе як ідеальний.

При $T > T_\delta$ ізотерми не мають мінімуму, стиснення газу менше, ніж у ідеального, і за будь-яких значень тиску газ поводить себе як реальний. Дослідні дані для багатьох реальних газів дають можливість визначити приблизне значення температури Бойля за допомогою емпіричного співвідношення:

$$\frac{T_\delta}{T_{кр}} = 2,75. \quad (8.13)$$

Аналогічні результати при вивченні проблеми стисливості газів отримав і французький фізик Еміль Амага (1841–1915), який з 1878 по 1893 роки досліджував поведінку багатьох газів залежно від тиску і за різних температур. На рис. 8.6, б показаний отриманий ним вигляд ізотерм реального газу у pv - p -координатах. Як видно з рисунка, вони мають екстремальні точки, де виконується співвідношення (8.11), тоді як ізотерма ідеального газу в таких координатах має зображуватись прямою лінією, що паралельна лінії тисків.

Пояснення поведінки ізотерм Амага аналогічне. За невеликого тиску (малій густині газу) переважають сили взаємного притягання молекул і стисливість газу покращується (коефіцієнт z зменшується). При значних тисках визначальну роль відіграє власний об'єм молекул і стисливість погіршується, а добуток pv та величина z зростають. Вище точки Бойля, де вираз (8.12) дорівнюватиме нулю, стисливість погіршується навіть у розріджених газах ($p \rightarrow 0$), оскільки починають переважати сили відштовхування.

Існування міжмолекулярної взаємодії тою чи іншою мірою позначається на всіх інших властивостях реальних газів.

8.3. Рівняння Ван-дер-Ваальса. Рівняння стану реальних газів

Враховуючи наведені особливості реальних газів, можна стверджувати, що закони ідеального газу лише наближено описують їх стан. Тому запропоновано низку рівнянь, які дають можливість описати поведінку реальних газів у широкому діапазоні змін темпера-

тури та тисків. Саме наявність таких рівнянь дозволяє визначити значення різних часткових похідних, необхідних для розрахунків теплоємності, ентропії, ентальпії та інших термодинамічних характеристик реальних газів. У загальному випадку ці рівняння повинні описувати стан речовини у будь-якій його фазі, але, як правило, задовольняються описом тільки рідкого та газоподібного станів. На сьогодні відомо біля 450 варіантів таких рівнянь. Не вдаючись у детальні пояснення, наведемо деякі із них для загального ознайомлення.

Ще Р. Клаузіус вважав, що наявність об'єму у молекулі газу, повинно привести рівняння стану ідеального газу до вигляду:

$$p(v - b) = RT, \quad (8.14)$$

де b – так званий “недоступний” об'єм, що залежить від числа молекул та їх розміру. З цього рівняння отримуємо:

$$p = \frac{RT}{v - b}, \quad (8.15)$$

тобто тиск у реальному газі більший, ніж в ідеальному при тій самій температурі.

Одним із перших, найбільш простим і якісно правильним, є рівняння стану, яке отримав аналітично голландський учений Ян Дідерік Ван-дер-Ваальс у 1873 році. Він, на відміну від Клаузіуса, при виведенні свого рівняння враховував не тільки об'єм, що займають молекули, але й дію міжмолекулярних сил, і при цьому отримав рівняння, яке якісно відображає поведінку речовини, включно до її переходу із газоподібного стану в рідкий.

Всередині газу сили притягання діють на молекули за всіма напрямками однаково, і результуюча сила всіх оточуючих молекул дорівнює нулю, але на границях об'єму (поверхня розділення з іншими фазами та стінками посудини) на молекули діє результуюча сила, яка направлена до центру та відмінна від нуля (рис. 8.7).

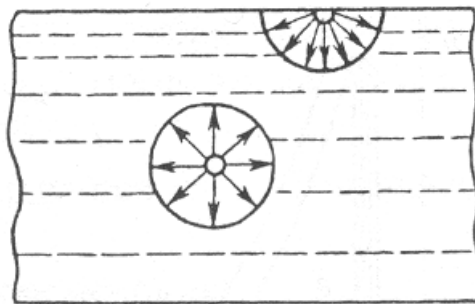


Рис. 8.7 – Схема дії поверхневих сил на молекули газу

Цей ефект приводить до зменшення тиску газу на стінки посудини на величину $p_{\text{дон}} = a/v^2$, але створює додатковий, так званий **внутрішній тиск**, направлений всередину об'єму, і тоді рівняння Ван-дер-Ваальса буде мати наступний вигляд:

$$p = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v^2} \quad \text{або} \quad \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT, \quad (8.16)$$

де b – поправка на об'єм молекул газу; a – стала, яка залежить від природи газу; a/v^2 – поправка на сили взаємодії між молекулами, які обумовлюють внутрішній тиск.

Внутрішній (молекулярний) тиск залежить від стану речовини. Так для рідини він досягає значних величин, саме цим пояснюється мала стисливість рідин, оскільки зовніш-

ній тиск, що може дорівнювати десяткам мегапаскалів, складає тільки незначну величину, порівняно із внутрішнім тиском, який сягає близько тисяч мегапаскалів (так, для води при $t = 20^\circ\text{C}$ він становить $p_{\text{вн}} = 1080 \text{ МПа}$). Для газів, навпаки, величина внутрішнього тиску незначна, і вони у звичайних умовах легко стискаються.

Дослідним шляхом встановлено, що коефіцієнти a та b у рівнянні Ван-дер-Ваальса не є постійними, а залежать від температури і тиску. Пояснюється це тим, що при сильному стисненні газів найменш рухомі молекули, завдяки силам зчеплення починають об'єднуватися в комплекси (асоціації). Взаємне розміщення молекул в них відповідає стану з мінімальним значенням сумарної потенціальної енергії. Саме тому такі системи досить стійкі і можуть розпадатися лише внаслідок дії зовнішніх сил. Ван-дер-Ваальс показав, що при звичайній густині, b відповідає власному об'єму молекул одного кіломоля газу, помноженому на чотири.

Помноживши вираз (8.16) на співвідношення v^2/p , отримаємо рівняння у вигляді:

$$v^3 - \left(\frac{RT}{p} + b \right) v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0. \quad (8.17)$$

Таким чином, рівняння Ван-дер-Ваальса є кубічним рівнянням відносно об'єму, тобто має три корені. При його розв'язку можуть бути три випадки:

- один корінь дійсний і два – уявні;
- три корені дійсні і рівні між собою;
- три корені дійсні і різні за величиною.

В останньому випадку, на перший погляд, виникає дивне явище: тіло при певних температурах і тиску може мати три різні об'єми. Пояснення цьому явищу дав Менделєєв і дослідно підтвердив Ендрюс, суть яких зводиться до того, що це відповідає трьом станам речовини – газоподібному, рідкому та проміжному (суміш газу і рідини), найбільший корінь відповідає газоподібному, а найменший – рідкому стану, що спостерігається при порівняно низьких температурах (рис. 8.8, *а*). Для випадку, коли всі три корені дійсні і рівні між собою, то це відповідає стану за критичної температури. Якщо ж два корені будуть уявні, а тільки один дійсний – це буде відповідати газовому стану, при $T > T_{\text{кр}}$.

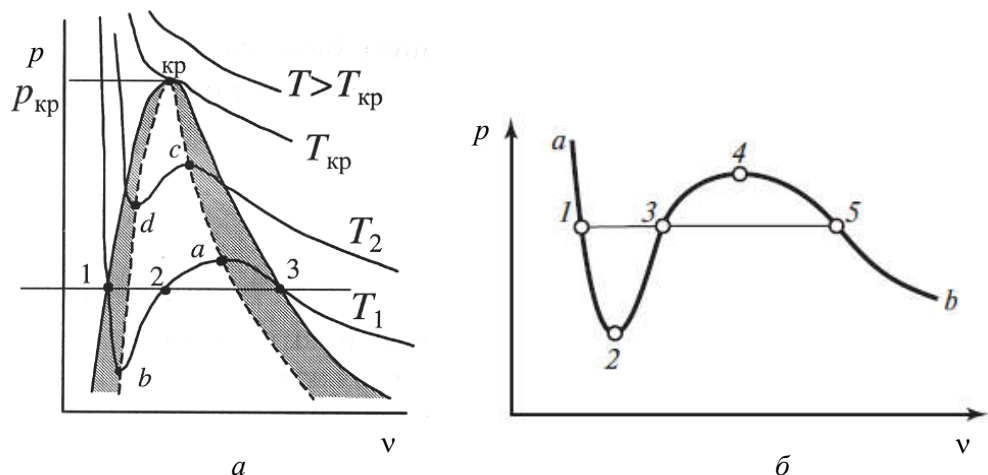


Рис. 8.8 – Графічна інтерпретація розв'язків рівняння Ван-дер-Ваальса

Докритичні ізотерми замість горизонтальної ділянки, яка відповідає фазовому переходу “рідина–пара”, мають хвилеподібну частину (рис. 8.8, *б*), яку можна трактувати на-

ступним чином. Відрізок 1–2 відповідає метастабільному стану рідини (перегріта рідина), а відрізок 4–5 – метастабільному стану пари (переохолоджена пара). На рисунку горизонтальною лінією 1–3–5 з'єднані точки, які відповідають на цій ізотермі станам насиченої рідини, що кипить (т. 1) і сухої насиченої пари (т. 5); отже, відрізок 1–3–5 – це ділянка ізотерми, що відповідає фазовому переходу “рідина–пара”; на відміну від ділянок 1–2 та 5–4 ця пряма відповідає стабільним станам речовини. Що стосується ділянки 2–3–4 хвилюподібної кривої, то оскільки на цій ділянці похідна $(\partial p / \partial v)_T > 0$, то вона відповідає фізично нездійсненним станам і немає реального змісту.

Значення сталих a , b та R у рівнянні Ван-дер-Ваальса (8.17) можна визначити через критичні параметри:

$$a = 3v_{\text{кр}}^2 \cdot p_{\text{кр}}; \quad b = \frac{v_{\text{кр}}}{3}; \quad R = \frac{8v_{\text{кр}} \cdot p_{\text{кр}}}{3T_{\text{кр}}}.$$

Підстановка цих виразів у (8.17) дає можливість привести рівняння Ван-дер-Ваальса до так званої безрозмірної форми:

$$(\pi + 3\varphi^2)(3\varphi - 1) = 8\tau, \quad (8.18)$$

де $\pi = p/p_{\text{кр}}$, $\varphi = v/v_{\text{кр}}$ а $\tau = T/T_{\text{кр}}$ – безрозмірні змінні, які називають **приведеними параметрами**.

Практично користуватися рівнянням Ван-дер-Ваальса не можна, оскільки воно дає результати, недостатньо точні для потреб сучасної техніки. Лише при малих тисках рівняння кількісно описує поведінку газів. При великій густині, а також у процесах конденсації і в критичних станах, це рівняння дає значні кількісні похибки і може використовуватися лише для опису поведінки речовини, яка знаходиться у рідкому чи паровому стані.

Разом з тим, слід відмітити, що не дивлячись на обмеженість області застосування рівняння Ван-дер-Ваальса, воно має безсумнівну цінність, по-перше, у методичному відношенні як спосіб якісної оцінки, як проста та наочна ілюстрація впливу простіших ознак реального газу на його термодинамічні властивості; по-друге, – це рівняння цінне як основа для створення і розвитку теорії термодинамічної подібності речовини.

Саме тому, як уже зазначалося, крім рівняння Ван-дер-Ваальса фізиками запропоновано значну кількість й інших рівнянь стану реальних газів, які відрізняються різним ступенем універсальності та числом експериментально отриманих сталих. Деякі із них ми подамо без детального аналізу, тільки для загального розуміння.

Рівняння Берто (запропоноване у 1899 р., у ньому враховується ослаблення міжмолекулярних зв'язків при зростанні температури):

$$\left(p + \frac{a}{v^2T}\right)(v - b) = RT. \quad (8.19)$$

Рівняння (8.19) задовільно узгоджується із дослідними даними за низьких тисків.

Перше (8.20) і **друге** (8.21) **рівняння Конрада Дітерічі** (1858–1929):

$$p(v - b) = RTe^{-\frac{a}{RTv}}, \quad (8.20)$$

$$\left(p + \frac{a}{v^{5/3}}\right)(v - b) = RT. \quad (8.21)$$

Ці рівняння досить точно виконуються біля критичної точки і є найкращими рівняннями термодинамічного стану, які мають дві постійні, але вони не виконуються за високих значень густини.

Рівняння стану Редліха–Квонга–Соави (отримане у 1949 р.):

$$\left[p + \frac{a}{v(v+b)} \right] (v-b) = RT. \quad (8.22)$$

Це рівняння є найбільш точним із двопараметричних кубічних рівнянь стану.

Рівняння Бітті–Бріджмена (отримане у 1927 р.):

$$pv^2 = RT \left(1 - \frac{c}{vT^2} \right) \left(v + B_0 - \frac{bB_0}{v} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{v} \right). \quad (8.23)$$

Значення п'яти емпіричних параметрів визначені для більшості газів. Це рівняння є одним із самих точних рівнянь стану для газів при тисках до 25 МПа, однак при більших тисках, рівняння виконується незадовільно.

Рівняння Вукаловича–Новікова (запропоноване у 1939 р., найбільше підходить для розрахунку параметрів перегрітої водяної пари):

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v-b) = RT \left(1 - \frac{C}{vT^{\frac{3+2m}{2}}} \right), \quad (8.24)$$

де a та b – сталі рівняння Ван-дер-Ваальса ($a = 620 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{кг}^2$; $b = 0,0009 \text{ м}^3/\text{кг}$); C – стала, яка дорівнює $405000 \text{ м}^3 \cdot \text{К}/\text{кг}$; $m = 1,968$ – величина, яка визначає властивості подвійної молекули. Останні дві величини визначають експериментально.

У цьому рівнянні враховується крім сил взаємодії і об'єму також асоціація (об'єднання) молекул у подвійні, потрійні та інші складні комплекси. Якщо врахувати таку асоціацію молекул, то такий газ не є однорідним газом, а фактично є сумішшю газів, причому кожен комплекс поводить як самостійний газ.

Однак користуватися цим рівнянням, так само як і іншими рівняннями стану реального газу (у нашому випадку – стосовно водяної пари), незручно в силу їх складності та необхідності виконання трудомістких розрахунків. Тому, як правило, використовують готові дані, отримані експериментальним шляхом, наприклад, для водяної пари існують **таблиці та ентальпійно-ентропійні діаграми**.

З іншого боку, важливість проблеми отримання рівняння стану, яке адекватно описує термодинамічні властивості реального газу, очевидна. Рівняння стану може вважатися задовільним лише у випадку, якщо воно не тільки достатньо точно описує p – v – T -залежності реального газу, але й дозволяє за допомогою диференціальних рівнянь термодинаміки обчислювати з достатньою точністю такі його калоричні величини, як ентальпія і теплоємність c_p та c_v .

Складність теоретичного опису поведінки реальних тіл привело вчених до думки надавати експериментальні дані у так званій віріальній формі, тобто без розкриття фізичної суті процесу. Загальне рівняння стану у формі віріального ряду вперше було запропоновано у 1901 р. Хейке Камерлінг-Оннесом:

$$pv = A_0 + \frac{A_1(T)}{v} + \frac{A_2(T)}{v^2} + \frac{A_3(T)}{v^3} + \dots, \quad (8.25)$$

де A_0 , A_1 , A_2 – так звані віріальні коефіцієнти, які є функціями температури робочого тіла, і по суті визначають відхилення реальних газів від ідеальних, через властивості міжмолекулярних сил.

Конкретним прикладом такого рівняння є *рівняння Майєра–Боголюбова*, яке було розроблене у 1937–1946 роках американським фізиком Дж. Майєром і незалежно від нього радянським математиком М.М. Боголюбовим:

$$pv = RT \left(1 - \sum_{k=1}^{k=\infty} \frac{k}{k-1} \cdot \frac{B_k}{v_k} \right), \quad (8.26)$$

де B_k – віріальні коефіцієнти, що виражаються через потенціальну енергію взаємодії двох молекул і температуру газу.

Вираз у круглих дужках, у правій частині рівняння, представляє собою розкладання у ряд за степенями $1/v$. Очевидно, що чим більше значення питомого об'єму газу, тим менше число членів ряду необхідно врахувати для отримання достатньо точного результату. З рівняння (8.25) випливає, що для газу з нульовою густиною (ідеальний газ) або при $v \rightarrow \infty$, всі члени показникового ряду перетворюються у нуль і це рівняння трансформується у рівняння Клапейрона.

Необхідно акцентувати увагу на тому, що віріальні коефіцієнти не можуть бути обраховані чисто теоретичними методами і тому визначаються, в основному, за допомогою експериментальних даних, хоча емпіричні та напівемпіричні рівняння стану реальних тіл у віріальній формі на сьогодні отримали найбільше поширення. Використання цих рівнянь у загальному випадку пов'язано з розв'язуванням систем нелінійних алгебраїчних рівнянь зі значною кількістю невідомих – від 40 до 60 віріальних коефіцієнтів, які обраховуються при опрацюванні експериментальної інформації методами математичної статистики.

Застосування цих методів та сучасних ЕОМ на нинішньому етапі надало можливість моделювати та отримувати необхідні дані, на основі яких складаються спеціальні таблиці або особливі діаграми термодинамічних характеристик речовин, що широко використовуються в інженерній практиці.

Крім цього, слід відмітити наступне. У багатьох випадках для окремих речовин виконувати широкі дослідження і складати рівняння стану немає потреби, оскільки на практиці з цими речовинами реалізується тільки один або два часткових термодинамічних процеси. Тому дослідним шляхом визначають величини так званих *термічних коефіцієнтів*, які включають в себе значення відповідних часткових похідних:

- коефіцієнт ізобарного розширення $\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$;
- коефіцієнт ізотермічного стиснення $\beta_t = -\frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$;
- коефіцієнт адіабатного стиснення $\beta_s = -\frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s$;
- коефіцієнт ізохорної пружності $\gamma = -\frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$.

Наприклад, щоб визначити зміну об'єму газу або рідини при ізобарному нагріванні від T_1 до T_2 , достатньо, проінтегрувавши математичний вираз для α , отримаємо:

$$v_2 - v_1 = \alpha v_0 (T_2 - T_1). \quad (8.27)$$

Таким чином, система термічних коефіцієнтів адекватно заміняє рівняння стану при розрахунках часткових випадків термодинамічних процесів реальних газів.

8.4. Термодинамічні діаграми стану речовини

Термодинамічною діаграмою стану (фазовою діаграмою) називають графічне зображення всіх можливих станів термодинамічної системи в просторі основних параметрів стану – температури, тиску та складу (зазвичай виражається молярними або масовими частками компонентів). Для складних систем, які складаються з багатьох фаз та компонентів, побудова діаграми стану є єдиним методом, що дозволяє практично встановити кількість фаз і які саме конкретні фази утворюють цю систему для заданих значень параметрів стану.



Термодинамічною діаграмою стану називають площину в p - T -координатах, розділену на три області: тверду (τ), ріdkу (p) і газову (g) фази. Границями цих суміжних фаз виступають лінії сублімації, випаровування і плавлення, які характеризують двофазні рівноважні стани.

Кожний реально існуючий стан системи на діаграмі показується так званою **фігуративною точкою**; областям існування одної фази відповідають ділянки простору (для тривимірних діаграм стану) або площини (для двохвірних діаграм стану); умовам існування фаз відповідають поверхні або лінії; зміна фазового стану системи розглядається як переміщення фігуративної точки на діаграмі.



Аналіз відносного розташування об'ємних ділянок, поверхонь, ліній і точок, що утворюють термодинамічну діаграму стану, дозволяє однозначно та точно визначити умови фазової рівноваги, появу в системі нових фаз, хімічних сполук, утворення та розпаду рідких і твердих розчинів тощо.

Термодинамічні діаграми стану використовують у термодинаміці, а також у металознавстві, металургії, нафтопереробці, хімічній технології (зокрема, при розробці методів розділення речовин), виробництві електронної техніки та мікроелектроніки. За їх допомогою визначають направленість процесів, пов'язаних з фазовими переходами, здійснюють вибір режимів термообробки, формують оптимальний склад сплавів тощо.

Теоретичними основами побудови та інтерпретації діаграм стану є:

- **фазова рівновага** (хімічні потенціали кожного компонента у всіх фазах при рівновазі повинні бути однакові);
- **хімічна рівновага** (сума хімічних потенціалів речовин, які беруть участь у реакції при рівновазі дорівнює сумі таких самих потенціалів для продуктів реакції);
- **правило фаз Гіббса** ($Z = k + N - \Phi$, де Z – число степенів вільності системи; k – кількість компонентів; N – число зовнішніх незалежних параметрів; Φ – кількість фаз);
- **правило про дотичні простори** (якщо два різних простори станів дотикаються між собою по лінії, то вони різняться між собою на одну фазу, якщо дотикаються в точці – то різняться на дві фази).

Термодинамічні діаграми будуються розрахунковим методом, маючи необхідні залежності всіх компонентів системи від температури, тиску та складу фаз. Як правило, ці параметри формуються і подаються у вигляді таблиць. Зазначимо, що діаграми мають суттєву перевагу перед таблицями, яка полягає в тому, що діаграми більш наочні, що дозволяє їх широко використовувати і для якісної оцінки термодинамічних процесів. Однак, слід відмітити, що внаслідок обмеження розмірів діаграми, цифрові значення величин, які можна отримати з неї, за точністю зазвичай уступають значенням, що наводяться у таблицях.

У попередніх темах (див. розд. 7) наводилися основні діаграми стану з аналізом характерних особливостей кожної з них. Слід зазначити, що за виключенням p - t -діаграм, для всіх інших діаграм раніше розглядалися лише області рідкого та газового стану речовини як такі, що найбільш часто використовуються для технічних розрахунків у термодинаміці.

Щоб отримати уяву про те, як розміщуються у фазових діаграмах області інших агрегатних станів (тверда фаза, лінії плавлення та сублімації, потрійна точка тощо), наведемо схематично граничні криві, що розділяють двофазні області усіх трьох агрегатних станів речовини у p - v -, T - v -, p - s - та T - s -координатах (рис. 8.9).

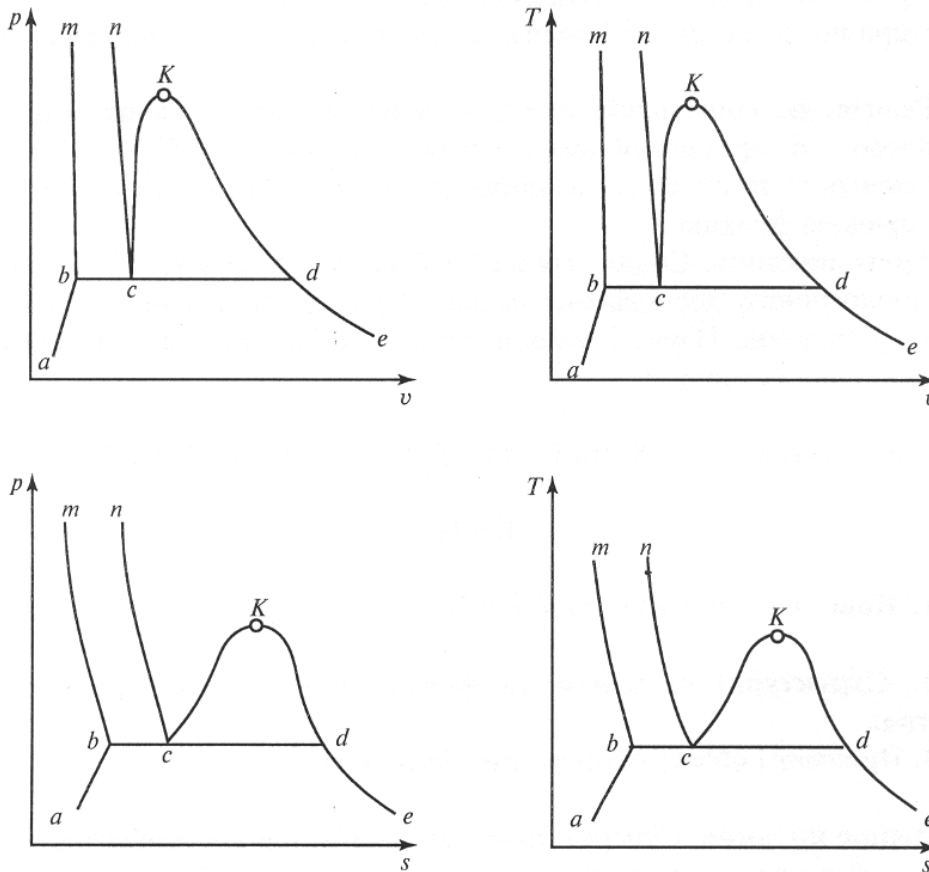


Рис. 8.9 – Фазові діаграми речовин у різних термодинамічних координатах

У кожній із цих діаграм прийняті наступні позначення:

Kc та Kd – ліва і права граничні криві двофазної ділянки “рідина–пара” (K – критична точка);

ba та de – ліва та права граничні криві двофазної ділянки “тверде тіло–пара” (лінія сублімації або лінія випаровування твердого тіла). Крива сублімації проходить від потрійної точки у бік низьких тисків, що свідчить про те, що із зниженням тиску, температура насичення зменшується;

mb та nc – ліва та права граничні криві двофазної ділянки “тверде тіло–рідина” (лінія плавлення);

bcd – стан, що відповідає потрійній точці (у кожній із цих діаграм потрійна точка виявляється розвернутою у лінію). Нижче потрійної точки рідини не існує.

Ліворуч від лінії mba розташована ділянка твердої фази, між лініями nc та Kc – ділянка рідини, а праворуч від лінії Kde – ділянка газового стану речовини.

Слід підкреслити, що плоскі діаграми, наведені на рис. 8.9, виступають проекціями тривимірної термодинамічної поверхні стану на одну з трьох координатних площин. Як

приклад, на рис. 8.10 показана термодинамічна поверхня стану у p - v - T -системі координат. З нього видно, що проекції цієї поверхні на площини p - T , p - v та T - v дійсно мають вигляд, як це показано на рис. 8.9. Термодинамічна поверхня стану в просторовій діаграмі p - v - T для кожної речовини носить індивідуальний характер. Це складна поверхня, кожна точка якої відповідає визначеному рівноважному стану – або однофазному, або двофазному, або трифазному. Безперервними лініями показані ізоТЕРМИ, паралельні частини яких (паралельні осі об'ємів) відповідають двофазним станам, а одна з цих ізоТЕРМ – трифазному стану.

Достатньо подивитися на цей рисунок справа-наліво (вздовж осі об'єму), то можна побачити схожість з діаграмою на рис. 8.9, а якщо вздовж осі температури, то – з діаграмою, права частина якої показана на рис. 8.3, б.

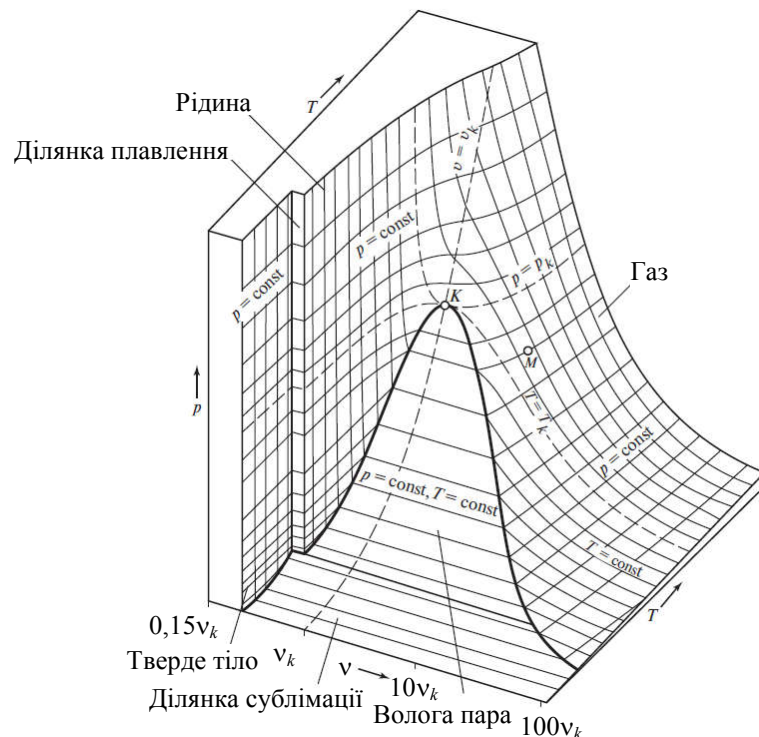


Рис. 8.10 – Просторове зображення типової термодинамічної діаграми стану

Тривимірне зображення термодинамічної поверхні гетерогенної системи носить назву **об'ємної фазової діаграми** (просторової фазової діаграми, тривимірної фазової діаграми чи тривимірної діаграми стану). Проекції термодинамічної поверхні на p - T -координатну площину представляють собою фазову діаграму з нанесеними на неї лініями фазової рівноваги.

8.5. Термодинамічні властивості речовини у метастабільному стані

З досвіду відомо, що фазовий перехід для певного заданого тиску здійснюється за однією, чітко визначеною температурою. Значення тисків та температури у точках переходу пов'язані між собою однозначною залежністю, яка описується рівнянням Клапейрона-Клаузіуса. Також експериментально встановлено ще одне цікаве явище. Виявляється, якщо повільно і обережно (уникаючи поштовхів посудини, не допускаючи попадання у рідину зов-

нішніх сторонніх частинок, бульбашок газу тощо), нагрівати чисту, практично без розчинених газів і солей рідину, у посудині з ідеально гладкими стінками, то її можна нагріти значно вище температури кипіння за цього тиску (як висловлюються “перегріти рідину”). Відомі експерименти, у яких воду за атмосферного тиску перегрівали на кілька десятків градусів. Здавалося б, вона за цієї температури давно мала перетворитися у перегріту пару, але цього не відбувалось – вода зберігала всі властивості рідини. Однак, якщо цю систему піддати будь-якому збуренню (наприклад, різко струсити посудину), то вода у ній миттєво закипає і перетворюється у перегріту пару. Очевидно, що стан перегрітої рідини при цьому, відповідно до прийнятої класифікації рівноваги термодинамічних систем, є метастабільним.

Окрім розглянутого випадку перегріву рідини, існують й інші випадки метастабільних станів речовини – *переохолоджена пара* (коли температура пари виявляється значно нижчою температури насичення для даного тиску) і *переохолоджена рідина* (коли температура рідини виявляється суттєво нижчою температури замерзання для цього тиску).

Слід підкреслити, що один і той самий метастабільний стан речовини може бути отриманий різними способами. Так переохолоджена пара може бути отримана не тільки плавним охолодженням за постійного зовнішнього тиску (рис. 8.11, а, крива II–b), але й повільним стисненням пари в ізотермічних умовах (рис. 8.11, б, крива II–n) та шляхом ізоентропного (адіабатного) розширення. Аналогічним чином перегріту рідину можна отримати не тільки плавним нагріванням її при $p = \text{const}$ (крива I–a), але й зниженням тиску рідини за $t = \text{const}$ (крива I–m), а також шляхом ізоентропного розширення рідини (різке зниження тиску).

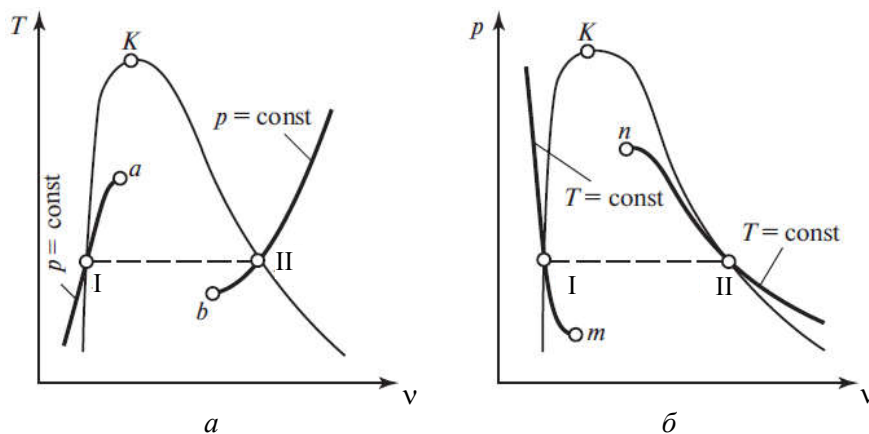


Рис. 8.11 – Характер ізотерм реального газу в області метастабільних станів

На 8.11, а та б наведений вигляд ізобар (у T - v -координатах) та ізотерм (у p - v -координатах) для пари при її переохолодженні та рідини при її перегріві. Пунктирною лінією на цих діаграмах показаний звичайний хід ізобари (ізотерми) всередині двофазної області, яка відповідає стабільному стану речовини. Як видно з цих діаграм ізобари (або ізотерми), речовини у метастабільному стані при віддаленні від граничної кривої поступово стають все більш пологими. Це відбувається, поки дотична до них не стане горизонтальною – зрозуміло, що цей стан відповідає виразам $(\partial T / \partial v)_p = 0$ або $(\partial p / \partial v)_T = 0$.

Точки метастабільних ізобар та ізотерм, у яких ці похідні перетворюються на нуль, виявляються граничними точками цих метастабільних станів. Як пояснює статистична фізика, у тих випадках, коли стан речовини характеризується рівністю $(\partial p / \partial v)_T = 0$, місцеві самодовільні згустки або розрідження речовини (так звані флуктуації густини), які мо-

жуть відігравати роль центрів утворення стійкої фази, стають безмежно великі. Якщо ці флуктуації прямують до безмежності, то метастабільний стан надалі існувати не може – речовина обов’язково, зі стовідсотковою ймовірністю, перейде у стабільний стан. Як наслідок, існування перегрітої рідини в області правіше точки a та існування переохолодженої пари – лівіше точки b (див. рис. 8.12) – неможливе.

З метастабільним станом речовини зустрічаються досить часто. Таким чином може зберігатися у рідкому стані вода у хмарах за температури, дещо нижчої $0\text{ }^{\circ}\text{C}$; різноманітні марки скла в принципі представляють собою переохолоджені рідини, які не перейшли у кристалічний стан; як наслідок ізоентропного розширення для різних процесів течії парів останні виявляються при цьому переохолодженими.

Метастабільний стан речовини з успіхом використовують у важливих приладах та обладнанні експериментальної ядерної фізики – камері Вільсона та бульбашковій камері. У камері Вільсона, яка заповнена сумішшю повітря і водяної пари, переохолоджену водяну пару отримують завдяки різкому зниженню тиску цієї суміші (ізоентропне розширення).

Заряджена елементарна частинка з високою енергією (наприклад, α -частинка або електрон), рухаючись через таку суміш, співударяється з молекулами газу та іонізує їх. У результаті цього процесу, вздовж шляху руху елементарної частинки утворюється ланцюжок іонів, які виступають центрами конденсації для переохолодженої пари, у результаті конденсації якої на цих іонах утворюються краплинки води, фотографуючи які можна отримати відбиток траєкторії руху (трек) елементарної частинки. Аналогічний принцип покладений і в основу конструкції бульбашкової рідинно-водневої камери, але в ній використовується не переохолоджена пара, а перегріта рідина. Заряджена частинка пролітаючи через перегріту рідину також залишає ланцюжок іонів, на яких відбувається пароутворення – виникає ланцюжок бульбашок – слід частинки, що пролетіла.

Лінію в діаграмі стану, яка з’єднує точки на ізобарах (або ізотермах) у метастабільному стані, де похідна $(\partial p / \partial v)_T$ перетворюється у нуль (тобто граничні точки існування метастабільних станів) називають **спінодаллю**. Відповідно граничну криву, яка відділяє двофазну область від однофазної іноді називають **бінодаллю**. Спінодаль та бінодаль у T - v -, p - v - та p - T -діаграмах показані на рис. 8.12 (бінодаль – суцільна лінія, спінодаль – пунктирна). Очевидно, що спінодаль можна також визначити як межу області станів, всередині якої неможливе однофазне існування речовини, дійсно в області c - K - d існування метастабільного однофазного стану речовини неможливе. Разом з тим, бінодаль можна визначити як межу області станів, поза якою неможливе двофазне існування речовини. Заштриховані ділянки на рисунках відповідають областям можливого існування метастабільних станів (для різних термодинамічних систем координат).

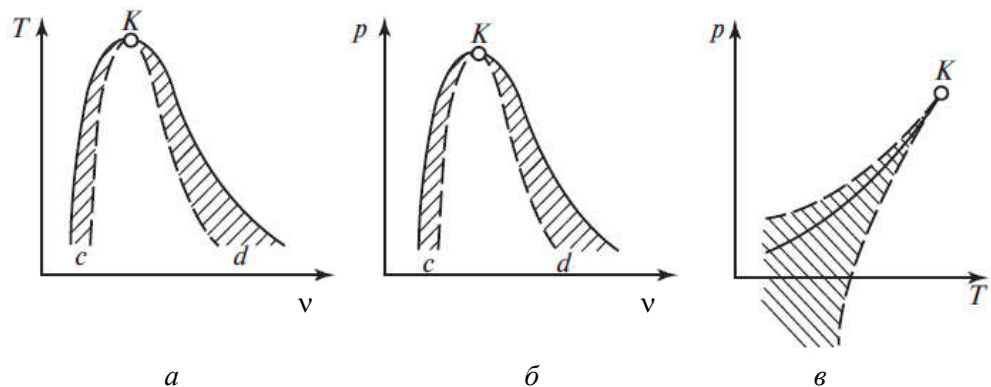


Рис. 8.12 – Розміщення спінодалі та бінодалі на фазових діаграмах

У критичній точці бінодаль та спінодаль зливаються. Дві гілки спінодалі, які відповідають перегрітій рідині та переохолодженій парі, до критичної точки підходять із загальною дотичною. Рівняння спінодалі визначається сумісним розв'язком рівняння стану $p = f(v, t)$ та рівняння $(\partial p / \partial v)_T = 0$. З математики відомо, що розв'язком таких рівнянь виступає рівняння огинаючої множини однопараметричних кривих в p - t -координатах, де параметром виступає питомий об'єм, тобто спінодаль у цих координатах є огинаючою ізохор, які продовжені в область метастабільних станів. Цю важливу властивість спінодалі використовують як при її побудові за дослідними даними, так і при складанні емпіричних рівнянь стану.

Метастабільний стан прийнято характеризувати такими критеріями:

– для переохолодженої пари – **ступенем перенасичення пари**, під яким розуміють відношення її густини у заданому стані до густини насиченої пари при тій самій температурі;

– для перегрітої рідини – **перегрівом**, під яким розуміють різницю між температурою рідини у заданому стані і температурою кипіння рідини при тому ж тиску.

Досягнуті, у тих чи інших умовах, значення ступеня переохолодження пари або перегріву рідини залежить від різних причин, таких, наприклад, як розмір шорсткості поверхні посудини в якій реалізують метастабільний стан; ступінь забрудненості речовини зовнішніми хімічними і механічними домішками; наявність зовнішніх збурень та впливів тощо.

У найбільш ретельно підготовлених дослідах удається достатньо глибоко проникнути в область метастабільних станів і наблизитись до спінодалі.

На рис. 8.13 у приведених π - τ -координатах показано розміщення лівої гілки спінодалі (межі граничного перегріву рідини) за результатами дослідів для деяких вуглеводнів (n -пентан, n -гексан, n -гептан, етиловий спирт).

Штриховою лінією на цій діаграмі нанесена крива насичення. Як видно з діаграми, за тисків, далеких від критичних, можливий перегрів може досягти великого значення. Так, для n -пентана за атмосферного тиску ($t_s = 36^\circ\text{C}$) температура граничного перегріву $t_{\text{пер}} = 144^\circ\text{C}$ і, як наслідок, досяжний перегрів рідкого n -пентана становить $\Delta t = t_{\text{пер}} - t_s = 108^\circ\text{C}$. За умови наближення до критичної точки, величина перегріву Δt , зрозуміло зменшується. Такі самі результати можна навести і для аргону за атмосферного тиску. Для нього температура насичення $t_s = 186^\circ\text{C}$, а температура досягнутого перегріву $t_{\text{пер}} = 142^\circ\text{C}$. Як видно, перегрів становить $\Delta t = 44^\circ\text{C}$.

Перегріту рідину також можна отримати, нагріваючи воду в мікрохвильовій печі. Це виступає досить частою причиною опіків, адже вода здається такою, що не кипить і до початку її кипіння, ще досить далеко, але після легкого струсу вона бурхливо та миттєво закипає. Переохолоджену рідину можна отримати шляхом охолодження за відсутності центрів кристалізації. Існує точка зору, що звичайне (силікатне) скло є прикладом переохолодженої метастабільної, аморфної речовини. До таких речовин також відносять різні сплави та пластмаси. Якщо очистити воду від домішок, то її можна охолодити у стані рідини до температури мінус $48,3^\circ\text{C}$.

Усі існуючі на сьогодні методи отримання переохолоджених метастабільних матеріалів можна умовно поділити на дві групи:

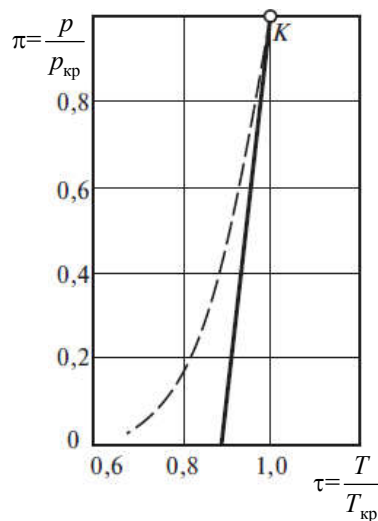


Рис. 8.13 – Розміщення спінодалі перегрітої рідини у приведених координатах

– надзвичайно швидке охолодження, що забезпечує уповільнення процесів дифузії, які необхідні для формування нової фази;

– методи, засновані на усуненні з розплаву потенційних центрів кристалізації.

Результатом використання першої групи методів є надзвичайно в'язкі, аморфні тіла, які за своїми механічними властивостями нагадують кристалічне тіло, але за відсутності дальнього порядку. Метод, заснований на зменшенні кількості потенційних центрів кристалізації, дозволяє отримувати метастабільні рідини, які існують у рідкому стані, значно нижче їх рівноважної температури плавлення.

Контрольні питання

1. Які області стану речовини розділяють нижня та верхня граничні криві?
2. Який стан речовини називають критичним? Що таке критична точка?
3. Покажіть у p – v -координатах ізотерми реального газу з температурою вищою і нижчою критичної, а також відповідні ізотерми Ван-дер-Ваальса.
4. Запишіть рівняння Ван-дер-Ваальса і поясніть походження поправок a та b . Зобразіть у p – v -координатах ізотерми Ван-дер-Ваальса і поясніть їх хід. Запишіть рівняння Ван-дер-Ваальса у безрозмірній формі та проаналізуйте його.
5. Що таке асоціації молекул? Як вони впливають на властивості реальних тіл? Запишіть рівняння Майєра–Боголюбова. Недоліки цього рівняння.
6. У чому полягає суть дослідів Ендрюса? Що таке діаграма Ендрюса для текучого середовища?
7. Що характеризує коефіцієнт стисливості? Виведіть його розмірність. Чим він відрізняється від коефіцієнта відносного розширення? Що таке лінія Бойля?
8. Як змінюються питомі об'єми рідкої та газової фаз речовини біля її критичної точки?
9. Чому неможливо здійснити зрідження газу за температур, вище критичних?
10. Що таке метастабільні стани речовини? Як вони реалізуються? Як вони зображуються на термодинамічній діаграмі?
11. Що таке p – t -діаграма речовини? Як на ній виглядає графік сублімації речовини? Чи можна застосувати рівняння Клапейрона–Клаузіуса до процесу сублімації?
12. Як, користуючись p – t -діаграмою, пояснити поведінку твердої вуглекислоти (двоокису вуглецю) при атмосферному тиску?
13. Чому стиснута в балоні рідка вуглекислота охолоджується і кристалізується при її випуску в атмосферу?
14. Термодинамічні властивості твердих тіл та рідини. Як обраховуються деякі калоричні параметри різних станів реальної рідини?
15. Що покладено в основу побудови та інтерпретації термодинамічних діаграм стану?

9. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПРОЦЕСИ ВОДЯНОЇ ПАРИ

- Водяна пара. Отримання водяної пари
- Процес пароутворення за постійного тиску
- Основні параметри води та водяної пари. Таблиці водяної пари
- Термодинамічні діаграми водяної пари
- Основні термодинамічні процеси водяної пари

*Пара тепліша води, бо утримує в собі
ще й вогонь, який підняв її ввєрх.*

Аристотель

Найбільш поширеною у природі рідиною є вода. Вода або оксид водню – це хімічна сполука, яка у рідкому вигляді не має кольору, смаку та запаху. Формула її хімічного складу – H_2O . Воду у твердому стані називають – лід, сніг, іній. Вода у газоподібній фазі, тобто водяний газ, носить спеціальну назву – водяна пара. Поява спеціального терміна для назви газового стану води обумовлено її надзвичайною поширеністю на Землі.

Гідросфера Землі становить $1,4 \cdot 10^9 \text{ км}^3$ води або $1,4 \cdot 10^{21} \text{ кг}$. Водною вкрито більше 70 % поверхні, однак, якщо її рівномірно розподілити по всій поверхні планети, радіус якої становить 6400 км, то отримають всього лише трикілометровий шар, що взагалі небагато. При цьому, на прісну воду приходится тільки 2,25 %, із яких половина – льодовики. Цьому обсягу льодовиків дорівнює така сама кількість підземних вод. Значна маса води знаходиться ще нижче – в товщі землі. З наявної кількості прісної води на сьогодні реально можна використовувати біля одної соті частини.

Водяна пара – це газовий стан води. Завдяки її високій теплоємності, вода використовується як теплоносій у теплообмінниках та як робоче тіло у парових машинах.

Водяна пара як **ідеальний газ** може розглядатися, наприклад, у складі продуктів згорання. У цьому випадку величина тиску незначна, температура висока і, як наслідок, можна використовувати рівняння стану ідеального газу.

Водяна пара як **реальний газ** може розглядатися як теплоносій у теплообмінниках і як робоче тіло у парових машинах.

9.1. Водяна пара. Отримання водяної пари

Принципової різниці між паром та реальним газом немає. Під реальним газом розуміють пару рідини, яка знаходиться в умовах дослідження, за температурою, значно більшою за критичну. **Пара – це газ над поверхнею рідини.** У термодинамічних процесах реальний газ виступає робочим тілом, який не змінює свого хімічного та агрегатного стану. Однак пара, за порівняно незначних змін своїх параметрів, може переходити в рідкий стан або навпаки. Як наслідок, пара виступає несталим робочим тілом.

Відмінності у властивостях ідеального та реальних газів проявляються не тільки у термічних рівняннях стану, але й під час аналізу інших властивостей газу, наприклад, їх теплоємності. Питомі теплоємності ідеального газу є функцією тільки температури, а для реальних газів вони залежать також і від тиску та питомого чи мольного об'ємів.

Аналіз теоретичних та експериментальних даних показує, що властивості реальних газів не тільки кількісно, але й в якісному відношенні суттєво відрізняються від ідеального газу. Тому всі результати теорії ідеального газу необхідно розглядати як наближені і правильні для реальних газів лише за їх незначної густини, низького тиску та високої температури.

У теплотехніці в якості робочих тіл використовують різні пари: води, ртуті, етилового спирту, аміаку, фреону тощо. Однак найбільш широкого поширення, як уже зазначалося, отримала вода та водяна пара за їх доступність та незначну вартість. Причин широкого застосування водяної пари є декілька:

- а) вода знаходиться у великій кількості на Землі;
- б) вода має відносно добрі термодинамічні властивості;
- в) вода і її пара є екологічно чистою речовиною з мінімумом шкідливої дії на організм людини.

Саме тому вона виступає робочим тілом у парових турбінах та низці ракетних двигунів. Технології охолодження, котрі засновані на процесах випаровування, широко застосовують у авіаційній техніці, металургії (доменні печі) тощо. Таким чином, будемо розглядати водяну пару, але висновки, які ми отримаємо під час аналізу цього робочого тіла, завжди можуть бути екстрапольовані на пару будь-яких інших рідин.

Вода і водяна пара з давніх часів використовуються людиною як робоче тіло у гідравлічних і парових машинах. Перша парова машина була збудована в Англії у 1705 р. ковалем Томасом Ньюкоменом (1663–1729) та лудильником Дж. Коулі і використовувалася для відкачування води із шахт. Основними елементами машини були вертикальний, відкритий зверху, циліндр і поршень. Водяна пара подавалася знизу під поршень і піднімала його. Після того, як поршень досягав верхнього положення, у циліндр вприскувалася холодна вода. У результаті конденсації пари у циліндрі створювався вакуум і поршень під дією різниці тисків та власної ваги опускався донизу. Парові машини, що працювали за цим принципом, називались “атмосферними”, оскільки в них “працювала” атмосфера. Слід відмітити, що к.к.д. такої машини був біля 0,5 %. У 1765 р. Іван Іванович Ползунов побудував подібну атмосферну машину для приводу міхів плавильної печі. Однак тільки шотландцю Джеймсу Уатту (1736–1819) вдалося збудувати у 1784 р. парову машину, принцип дії якої не зазнав суттєвих змін до наших днів. У машині Уатта працювала вже не атмосфера, а пара з тиском 2–3 атм. Машина мала конденсатор і була двосторонньої дії: пара по чергову підводилася то з одного, то з другого боку поршня. У подальшому, парові машини вдосконалювалися за рахунок використання багатократного розширення пари у двох–чотирьох циліндрах (Артур Вольф).

На зміну паровим машинам, де потенціальна енергія пари перетворювалася у механічну, прийшли парові турбіни, у яких потенціальна енергія пари перетворювалася у кінетичну, а потім механічну енергію обертального руху вала. Соплові апарати парових турбін склалися із насадків Рато, які мали звужуючу форму. У 1900 році французький професор Август Рато (1863–1930) разом з фірмою Сотте-Гарле створив і випробував першу активну турбіну, потужністю 1000 кінських сил. Насадки Рато не дозволяли повністю перевести перепад ентальпії пари у кінетичну енергію спрямованого потоку, оскільки на зрізі насадки встановлювався так званий критичний тиск $p_{кр} > p_{ос}$. Тільки після винаходу Лавалем у 1889 р. комбінованого сопла, яке мало частини, що звужуються та розширюються, ефективність парових турбін різко зросла. (Карл Густав де Лаваль (1845–1913) – шведський доктор філософії, винахідник сепаратора, у 1888 р. створив однодискову турбіну активного типу).

У 1888 р. випускник Кембриджського університету Чарльз Парсонс (1854–1931) отримав патент на реактивну турбіну, в якій прискорення парового потоку використовується не тільки в сопловому апараті, як в активній турбіні, але й на робочих лопатках колеса. Одразу після цього він створив і випробував реактивну турбіну потужністю десять кінських сил з частотою обертання 18000 об/хв. Сучасні потужні парові турбіни є, як правило, реактивними.

Після короткого екскурсу в історію теплотехніки перейдемо до розгляду властивостей водяної пари і нагадаємо основні визначення.

Пароутворенням називають процес перетворення рідини у пару. Водяна пара може бути отримана трьома способами: випаровуванням, сублімацією та кипінням.

Випаровування – це перехід з рідинної фази у газову (парову), який відбувається на поверхні розділення фаз, за будь-якої температури, а його інтенсивність залежить від властивості рідини та температури.

Сублімація – перехід речовини з твердої фази у газову за відносно низької температури, міняючи стан рідини. Процес відбувається за тисків більш низьких ніж тиск у потрібній точці – єдиній точці, у якій речовина існує в рівноважному стані одночасно у трьох фазах. Нижче тиску в потрібній точці речовина у рідинній фазі існувати не може.

Кипіння – перетворення рідини на пару як з поверхні, так і по всьому її об'єму. Утворена у результаті кипіння пара має ту саму температуру і тиск, що й рідина, яка кипить.

Молекули рідини, так само як молекули газу, знаходяться у хаотичному русі. Якщо над поверхнею рідини є вільний простір, то найбільш швидкі молекули, які мають достатньо велику кінетичну енергію, долають поверхневий натяг (взаємодію сусідніх молекул) і переміщуються в надрідинний простір. Цей процес і є випаровуванням рідини. Одночасно відбувається і зворотний процес – коли окремі молекули пари, зіштовхуючись з поверхнею рідини, повертаються назад у рідину – це є **конденсація**. Отримана при конденсації рідина називається конденсатом. Він має ту саму температуру і тиск, як і пара, що конденсується.

Під час нагрівання рідини розчинність газів, що знаходяться в ній, зменшується, у результаті чого на дні та стінках посудини, де наявні різні нерівності та шорсткості, починають утворюватися бульбашки та пухирці. У процесі нагрівання всередину пухирців випаровується рідина, і за певної температури тиск в цих пухирцях зрівнюється із зовнішнім, вони відриваються від стінок і спливають, а рідина розпочинає кипіти. Температуру, за якої це відбувається, називають **температурою кипіння** або **температурою насичення**, які позначають t_s чи t_n (у випадку використання абсолютних температур – T_s чи T_n).

Коли процес кипіння розпочався, то температура рідини залишається незмінною, хоча і при цьому до неї продовжується підводитись енергія у формі теплоти. Чим більший тиск, за якого відбувається кипіння, тим більша температура насичення. Крім того, процес кипіння можливий і за різкого зменшення тиску (декомпресія), причому це явище носить бурхливий, вибуховий характер.

Для технічних потреб водяну пару отримують у парових котлах (котельних агрегатах), де спеціально підтримується сталий тиск. Котлом або котельним агрегатом називають пристрій, який призначений для отримання пари або гарячої води з певною енергією у формі теплоти за рахунок спалення палива чи підведення теплоти від сторонніх джерел енергії. Котельний агрегат має такі основні частини:

- 1) топка – конструкція, що призначена для спалення палива, тобто для перетворення його хімічної енергії на теплову;
- 2) екранна поверхня нагріву – місце, де випаровується вода, тобто виконується її перетворення у водяну пару;
- 3) барабан – система сполучених посудин призначена для розподілу і розділення води та пари – пара поступає у пароперегрівач, а вода – у циркуляційні контури;

4) пароперегрівач – для здійснення перегріву пари, що надходить з барабана, до заданої температури. Це найбільш відповідальний елемент, так як знаходиться під дією високої температури. Складається із сталевих труб, закріплених на стелі топки.

5) водяний економайзер – пристрій для підігріву живильної води до заданої температури за рахунок енергії у формі теплоти димових газів котла; він підвищує к.к.д. котла. При тиску до 2,2 МПа економайзер виготовляють з чавунних труб, а за більш високих тисків і температури – зі сталевих;

6) повітрянагрівач – призначений для нагріву повітря за рахунок енергії у формі теплоти вихідних газів, з метою підтримки та оптимізації процесу горіння у топці.

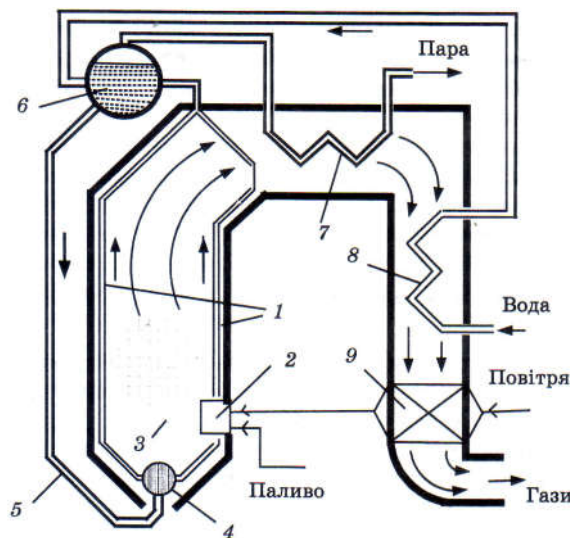


Рис. 9.1 – Загальна схема парогенератора (котельного агрегату):

1 – екранні труби топки котла; 2 – пальник подачі суміші палива і повітря в топку;

3 – факел горіння палива в топці; 4 – нижній колектор;

5 – опускна труба; 6 – верхній барабан котла; 7 – пароперегрівач;

8 – водяний економайзер; 9 – підігрівач повітря

У котельному агрегаті (див. рис. 9.1) вода подається живильним насосом у водяний економайзер 8, де за рахунок теплоти гарячих газів підігрівається до температури кипіння. Із економайзера вода поступає через барабан 6 та опускні труби 5 в колектор 4 і в систему екраних (радіаційних) труб 1, розташованих у топці котла. В екраних трубках, за рахунок підведення енергії у формі теплоти від продуктів горіння, частина води перетворюється на пару. Пароводяна суміш, що утворилась, повертається у барабан 6, де розподіляється на суху насичену пару та воду, яка знову повертається у систему екраних трубок. Суха насичена пара з верхньої частини барабана 6 поступає у пароперегрівач 7, у якому за рахунок енергії у формі теплоти гарячих газів, перегрівается до заданої температури перегрітої пари. Димові гази також підігрівають окрім води в економайзері 8, ще й повітря у повітрянагрівачу 9, що дозволяє підвищити к.к.д. котельної установки.

Для визначення величин, які відносяться до різних станів води та пари, встановлюють наступну систему індексних позначень:

- нижній індекс “o” – початковий стан рідини (або параметри потрійної точки);
- нижній індекс “p” (або верхній “’”) – вода, що нагріта до температури кипіння (насичення);
- нижній індекс “s” (або верхній “”) – відноситься до сухої насиченої пари;
- нижній індекс “x” – для стану вологої насиченої пари;
- без індексу – відноситься до перегрітої водяної пари.

9.2. Процес пароутворення за постійного тиску

Перша теорія агрегатного стану речовин, заснована на механічній теорії теплоти, була створена М.В. Ломоносовим і викладена ним у трактаті “Рассуждения о твердости и жидкости тел” (1760).

Якщо рідину у посудині нагрівати за постійного тиску, то на початку випаровування відбувається з її відкритої поверхні. При досягненні певної температури утворення пари починає здійснюватися у всьому об'ємі рідини. Всередині рідини виникають, збільшуються і піднімаються на поверхню бульбашки пари, а процес пароутворення набуває бурхливого характеру. Це явище називається кипінням.



Кипіння – це процес об'ємного пароутворення як з поверхні, так і всередині рідини.

З урахуванням того, що в техніці найбільш часто використовується процес кипіння для отримання пари із рідини за сталого тиску, розглянемо його більш детально.

Принципова схема процесу пароутворення передбачає п'ять послідовно здійснюваних стадій. При цьому приймемо, що в циліндрі з вільно рухомим поршнем знаходиться 1 кг води за температури $t_0 = 0^\circ\text{C}$ (рис. 9.2, а). Поршень разом з розміщеним на ньому тягарем здійснює на рідину тиск p . На p - v -діаграмі цьому стану рідини відповідає точка a (рис. 9.3).

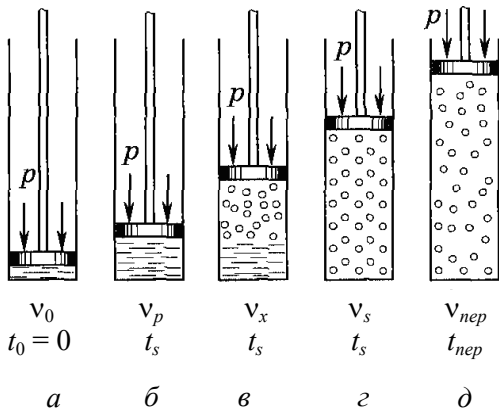


Рис. 9.2 – Стадії утворення водяної пари



Рис. 9.3 – Процес пароутворення

При підведенні до рідини енергії у формі теплоти за $p = \text{const}$, її температура поступово підвищується, поки не досягне температури насичення t_s , яка відповідає цьому тиску (рис. 9.2, б). Внаслідок нагрівання питомий об'єм рідини зростає від v_0 до v_p . Необхідно відмітити, що вода має певну аномалію властивостей: у неї найбільша густина і, як наслідок, найменший питомий об'єм спостерігається за $t = 4^\circ\text{C}$. При нагріванні води від 0°C її питомий об'єм спочатку зменшується, а за температури 4°C починає зростати, маючи при $t = 8^\circ\text{C}$ те саме значення, що й при $t = 0^\circ\text{C}$. Стан рідини, доведеної до температури насичення, відображається на p - v -діаграмі точкою b (див. рис. 9.3). Відрізок ізобари $a-b$ відповідає процесу нагрівання рідини за сталого тиску від температури 0°C до температури насичення t_s .

При подальшому підведенні енергії у формі теплоти, рідина кипить і поступово перетворюється на пару. У циліндрі тепер знаходиться двофазне середовище – суміш води та пари (рис. 9.2, в). При цьому обидві фази будуть знаходитися у стійкій рівновазі. Для всіх рідин за $p = \text{const}$, має місце характерне явище, яке полягає в тому, що температура суміші рідини та пари залишається сталою і рівною температурі насичення t_s , поки вся рідина не перетвориться на пару з питомим об'ємом v_s .

У певний момент часу остання краплина рідини перетворюється на пару, циліндр буде заповненим тільки нею (див. рис. 9.2, з) і яку називають **сухою насиченою парою**. Цей стан на p - v -діаграмі відповідає точці з. Стан є нестійким, достатньо дещо знизити температуру, як одразу відбувається випадання краплин рідини (конденсату) з утворенням двох фаз – рідина–газ.

Питомий об'єм пари v_s більший питомого об'єму рідини v_p . Відрізок б–з представляє собою процес кипіння рідини або пароутворення, за $p = \text{const}$ та $t = \text{const}$, і є одночасно ізобарою та ізотермою. Між точками б та з система є двофазною (суміш рідини та сухої насиченої пари). Пара у цій ділянці має назву **волоγοї насиченої пари**. При цьому рідина може або зосередитися у нижній частині циліндра, або знаходитися у завислому стані, більш-менш рівномірно розподіленому у вигляді мілких краплинок рідини по всьому об'єму. Ознакою існування вологої насиченої пари є контактування її з рідиною, з якої вона утворюється. Стан вологої пари характеризується двома параметрами: тиском (або температурою насичення t_s , яка визначає цей тиск) та ступенем сухості вологої пари x .

Ступінь сухості вологої пари x – це масова частка сухої насиченої пари у вологій:

$$x = \frac{m_{c.n.}}{m_{вол.н.}} = \frac{m_{c.n.}}{m_{c.n.} + m_p}. \quad (9.1)$$

Фактично x – це частка рідини, що перетворена на пару. Якщо, наприклад, $x = 0,5$, то волога пара складається з рівних часток рідини та пари. Якщо $x = 0,9$, то волога пара складається з 90 % сухої пари та 10 % рідини, тобто чим більший ступінь сухості, тим більш сухою є пара.

У точці б ступінь сухості $x = 0$, а в точці з – $x = 1$. Іншими словами, можна зазначити, що для рідини, яка кипить – $x = 0$, для сухої насиченої пари – $x = 1$, а для вологої насиченої пари – $0 < x < 1$. Іноді для опису стану вологої пари вводять термін **ступінь вологості** $y = 1 - x$, який характеризує масову частку рідини в 1 кг вологої пари.

Подальше підведення енергії у формі теплоти до сухої насиченої пари за того ж тиску приводить до підвищення її температури, тобто вона переходить у **перегріту пару** (див. рис. 9.2, д). Ізобара на ділянці з–д (див. рис. 9.3), не є ізотермою, а точка д зображує стан перегрітої пари і, залежно від кількості підведеної енергії у формі теплоти, може знаходитися на різних відстанях від точки з. Очевидно, що перегріта пара має при певному тиску більш високу температуру і питомий об'єм ніж суха насичена пара.

З викладеного можна сформулювати наступні висновки:

- **волога насичена пара** – рівноважна суміш, яка складається з парової та рідинної фаз. Під час охолодження такої пари за $p = \text{const}$, вона поступово переходить у рідину. Необхідно відмітити, що зниження температури за цих умов неможливе, поки вся пара не перетвориться у рідину, тобто температуру насиченої пари за заданого тиску понизити неможливо. Неможливо також і підвищити її температуру за цим тиском, поки в ній є рідина, так як вся підведена енергія у формі теплоти іде на перетворення цієї рідини у пару;

- **суха насичена пара** – це пара, в якій відсутні завислі частинки рідкої фази, а температура дорівнює температурі насичення t_s (чи t_n), що відповідає цьому тиску. Стан сухої пари визначається тільки одним параметром (на вибір) – тиском або питомим об'ємом, або температурою;

- **перегріту пару** за певного тиску можна характеризувати як пару, температура якої вища температури насиченої пари за цим тиском, тобто $t_{\text{пер}} > t_s$. Різницю між температурами перегрітої та насиченої пари називають **ступенем перегріву**.

Перегріта пара є ненасиченою, так як за певного тиску її питомий об'єм більший питомого об'єму сухої насиченої пари, а густина – менша. За своїми фізичними власти-

востями перегріта пара наближається до властивостей газу тим більше, чим вищий степінь перегріву. Перегріту пару над поверхнею рідини отримати неможливо. Температура перегрітої пари є функцією тиску та об'єму.

9.3. Основні параметри води та водяної пари. Таблиці водяної пари

1. Параметри термодинамічного стану води. Так як вода практично не стислива, то можна прийняти, що її густина за $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ та за будь-якого тиску, майже постійна, а питомий об'єм $v_0 \approx 0,001\text{ м}^3/\text{кг}$.

Рідина, як правило, помітно розширюється при нагріванні, однак у деяких із них (наприклад, у воді) має місце характерна аномалія величини температурного коефіцієнта об'ємного розширення. Відомо, що при температурі $t = 3,98\text{ }^{\circ}\text{C}$ густина води за атмосферного тиску проходить через максимум (рис. 9.4). Як видно з графіка температури, по-

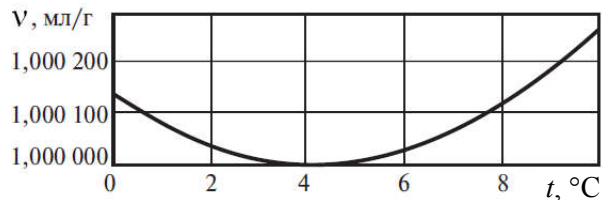


Рис. 9.4 – Графік залежності питомого об'єму води від температури

хідна для води $(\partial v/\partial T)_p < 0$, тобто в інтервалі температур від 0 до $3,98\text{ }^{\circ}\text{C}$, нагрівання води приводить не до зростання, а до зменшення її об'єму. Саме завдяки цій обставині водойми та ріки не замерзають до дна за сильних морозів – більш тепла вода з температурою $3,98\text{ }^{\circ}\text{C}$ знаходиться біля дна водойми. Якби цієї аномалії не було, то у водоймі відбувалася би природна циркуляція рідини, в наслідок чого водойма рівномірно охолоджувалася по всьому об'ємі і в решті-решт промерзла до самого дна.

Питома ентальпія, питома ентропія і внутрішня енергія води у потрібній точці ($p_A = 611\text{ Па}$, $T_A = 273,16\text{ К}$) близькі до нульового значення і тому приймаються рівними нулю, тобто $h_0 = 0$; $s_0 = 0$; $u_0 = 0$.

Кількість енергії у формі теплоти, що необхідна для нагрівання 1 кг води від температури $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ до температури насичення (кипіння) t_s за сталого тиску, називають **питомою теплотою рідини** і визначають за формулою:

$$q_p = c_m(t_s - t_0) = c_m \cdot t_s, \quad (9.2)$$

де c_m – середня питома ізобарна теплоємність води в інтервалі температури від $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ до t_s .

Питома теплоємність води є функцією температури, яка апроксимується поліномом другого порядку:

$$c_m = 4,1939 - 0,00043409t + 0,0000086817t^2, \quad (9.3)$$

або за емпіричною формулою Дітерічі:

$$c_m = 4,2868(0,99827 - 0,00010368t + 0,0000020736t^2), \quad (9.4)$$

і незначно змінюється під час підвищення тиску. До прикладу, у таблиці 9.1 показана залежність масової ізобарної теплоємності води від тиску за температури 293 К ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Таблиця 9.1 – Залежність теплоємності води від тиску

Тиск p , МПа	1	10	20	30	40	50
Теплоємність c_p , кДж/(кг·К)	4,214	4,194	4,173	4,153	4,135	4,117

У цілому, в діапазоні зростання тиску від 0,1 до 100 МПа, теплоємність води змінюється лише на 5 %, і для більшості технічних розрахунків, зміною можна нехтувати.

Масова ізобарна теплоємність рідин може або збільшуватися, або зменшуватися із зростанням температури залежно від параметрів стану. При цьому зниження масової ізобарної теплоємності із зростанням температури частіше всього змінюється на її зростання. Так, наприклад, масова ізобарна теплоємність води має мінімум за температури 293 К, а з наближенням до лінії насичення вона значно зростає. Різниця між масовою ізобарною і масовою ізохорною теплоємностями для води відносно невелика, тобто $c_p - c_v = \min$ (табл. 9.2).

Таблиця 9.2 – Масові ізобарна та ізохорна теплоємності води ($p = 0,101325$ МПа)

Абсолютна температура T , К	Масова теплоємність, кДж/(кг·К)		$(c_p - c_v)$, кДж/(кг·К)
	ізобарна c_p	ізохорна c_v	
273	4,220	4,220	~0
283	4,191	4,187	0,004
293	4,183	4,153	0,030
303	4,178	4,120	0,058
313	4,178	4,078	0,100
323	4,183	4,032	0,151
333	4,183	3,982	0,201
343	4,191	3,931	0,260
353	4,195	3,877	0,318
363	4,204	3,823	0,381
373	4,216	3,768	0,448

Зауважимо також, що для точки аномалії густини води ($T_e = 277,15$ К), так само, як і для потрійної точки ($T_A = 273,16$ К), теплоємності рівні: $c_p = c_v$.

Встановлено, що питома теплота рідини залежить від тиску, за якого відбувається пароутворення. На початку, при його збільшенні, спостерігається прискорене зростання q_p за рахунок зростання сил взаємодії молекул, так як підвищення температури при цьому ще порівняно незначне, а у подальшому, після $p \geq 4$ МПа, наростання q_p , практично відсутнє, оскільки починає відчуватися обернений вплив температури на сили взаємодії молекул.

У міру наближення до критичного тиску спостерігається наростання q_p і на рис. 9.5 можна побачити якісний характер залежності $q_p = f(p)$.

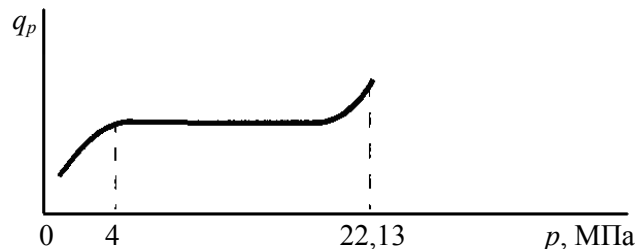


Рис. 9.5 – Якісна залежність енергії у формі теплоти рідини від тиску

Відповідно до першого начала термодинаміки:

$$q_p = \Delta u_p + l_p = (u_p - u_0) + p(v_p - v_0), \quad (9.5)$$

де l_p – термодинамічна робота розширення (енергія у формі роботи), що виконується у процесі нагрівання рідини до температури кипіння, оскільки $u_0 = 0$, то:

$$q_p = u_p + p(v_p - v_0). \quad (9.6)$$

Робота розширення більш помітна для значних тисків. Тому у випадку помірних тисків можна прийняти:

$$l_p = p(v_p - v_0) \approx 0. \quad (9.7)$$

Тоді рівняння (9.6) набуде вигляду:

$$q_p \approx u_p. \quad (9.8)$$

Звідси випливає, що внутрішня енергія води наближено відповідає її питомій енергії у формі теплоти. Похибка цього припущення для тиску $p = 3$ МПа становить 0,06 %, а для тиску $p = 10$ МПа – 0,33 %.

Ентальпію води при температурі насичення визначають за формулою:

$$h_p = h_0 + q_p. \quad (9.9)$$

Оскільки $h_0 = 0$, то для невисоких тисків можна записати: $h_p \approx q_p \approx u_p$, у дійсності же, фактично $h_p > q_p > u_p$.

Зміна ентропії рідини визначається за рівнянням:

$$\Delta s = s_p - s_0 = \int \frac{\delta q_p}{T} = \int_{273}^{T_s} c_{\text{води}} \frac{dT}{T}, \quad (9.10)$$

де s_p – питома ентропія рідини за температури кипіння.

Якщо прийняти $c_{\text{води}} = \text{const}$, то з урахуванням, що $s_0 = 0$, отримаємо:

$$s_p = c_{\text{води}} \ln \frac{T_s}{273}. \quad (9.11)$$

Для води до температури 100...120 °С, теплоємність наближено дорівнює 4,19 кДж/(кг·К), і рівняння (9.11) набуде вигляду:

$$s_p = 4,19 \cdot \ln \frac{T_s}{273}. \quad (9.12)$$

2. Параметри термодинамічного стану сухої насиченої пари. Нагадаємо, що сухою насиченою парою називають пару в якій повністю випарувалась рідина. Її степінь сухості $x = 1$. Суха насичена пара характеризується тиском p та(або) температурою t_s . Процес поступового переходу рідини у суху насичену пару показаний на рис. 9.3, відрізком б–г. Кількість витраченої енергії у формі теплоти в цьому процесі на перетворення 1 кг води за температури кипіння в суху насичену пару називають **питомою теплотою пароутворення** (або прихованою теплотою пароутворення) і позначають літерою r .

Порівняння теплоти пароутворення з теплотою рідини (табл. 9.3) показує, що за низьких тисків теплота пароутворення значно більша теплоти рідини, але в міру зростання тиску, різниця між ними зменшується. При тиску біля 90 ата (8,83 МПа) ці величини стають однакові. За більш високих тисків теплота пароутворення стає меншою теплоти рідини.

Таблиця 9.3 – Залежність теплоти пароутворення від тиску для води

Тиск p , МПа	0,01	0,1	9,12	19,6	21,97
Теплота рідини q , кДж/кг	190,4	415,6	1374,3	1807,1	2007,0
Теплота пароутворення r , кДж/кг	2353,1	2260,9	1368,5	628,9	173,5

Рівняння першого начала термодинаміки для цього процесу має вигляд:

$$r = u_s - u_p + p(v_s - v_p) \quad (9.13)$$

або

$$r = h_s - h_p. \quad (9.14)$$

Різниця внутрішньої енергії $\Delta u = u_s - u_p$, яка витрачається на роботу з переборення сил міжмолекулярної взаємодії між частинками, називається **внутрішньою теплотою пароутворення** і позначається літерою ρ :

$$\rho = u_s - u_p = u'' - u'. \quad (9.15)$$

В окремих інформаційних джерелах, внутрішня теплота пароутворення має назву **роботи дисгрегації** і позначається як $\rho_{дисг.}$.

Кількість енергії у формі теплоти, яка витрачається на роботу розширення проти зовнішніх сил, називається **зовнішньою теплотою пароутворення** і позначається літерою ψ :

$$\psi = l_{розш} = p(v_s - v_p) = p(v'' - v'). \quad (9.16)$$

Таким чином:

$$r = \rho + \psi. \quad (9.17)$$

Зміна внутрішньої енергії ρ під час випаровування є переважною, тобто $\rho \gg \psi$. Для води за нормального (атмосферного) тиску частка $\rho \approx 93 \%$, а частка $\psi \approx 7 \%$. Зовнішня теплота пароутворення для інтервалу тисків від 0,01 МПа до 20 МПа складає 6–15 % від величини внутрішньої теплоти. Теплота пароутворення r виступає функцією тиску, тобто $r = f(p)$. Зі збільшенням тиску величина зменшується, досягаючи за критичного тиску значення $r = 0$. Це ілюструється скороченням області δ – z (див. рис. 9.3) процесу пароутворення під час зростання тиску, за якого і здійснюється цей процес. При досягненні тиску $p = p_{кр}$ горизонтальна ділянка процесу випаровування відсутня. Таким чином, якісна залежність теплоти пароутворення від тиску $r = f(p)$ є оберненою функцією до нього (рис. 9.6) і має наступний вигляд:

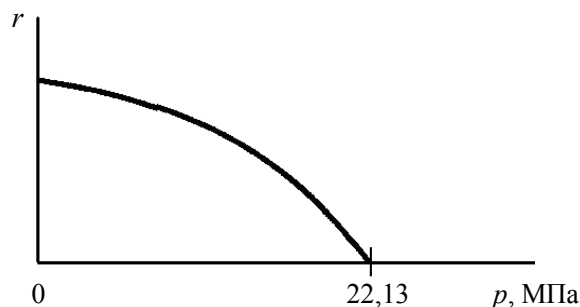


Рис. 9.6 – Якісна залежність енергії у формі теплоти пароутворення від тиску

Повною теплотою сухої насиченої пари, яка позначається через λ'' , називається теплота, що витрачається на отримання за постійного тиску 1 кг сухої насиченої пари з води при температурі 0 °С. Очевидно, що вона буде дорівнювати сумі теплоти рідини і теплоти пароутворення: $\lambda'' = q + r$. Повна теплота сухої пари також є функцією тиску. На початку при тиску до 3 МПа вона зростає, а при подальшому зростанні тиску – зменшується. Для критичного тиску, коли $r = 0$, то $\lambda'' = q$.

Для сухої насиченої пари залежність питомого об'єму від тиску досить точно визначається емпіричним рівнянням Мольє:

$$p_n^{15/16} v_n = 1,7235, \quad (9.18)$$

де p_n – тиск пари в ата (стандартна фізична атмосфера, чисельно дорівнює 760 мм рт. ст. або 101325 Па); v_n – питомий об'єм насиченої пари, м³/кг.

Питомий об'єм сухої пари також є оберненою функцією тиску (табл. 9.4).

Таблиця 9.4 – Залежність питомого об'єму сухої пари від тиску

Тиск p , МПа	0,001	0,01	0,1	10,0	20,0
Питомий об'єм v'' , м ³ /кг	131,6	14,95	1,725	0,01846	0,00618

Наведені дані показують, що питомий об'єм сухої пари v'' більший об'єму холодної води v_0 (при $p = 0,1$ МПа = 1 ата): $v''/v_0 = 1,725/0,001 = 1725$ раз.

Ентальпія сухої насиченої пари визначається з рівняння (9.14):

$$h_s = h_p + r. \quad (9.19)$$

Приріст ентропії у процесі пароутворення визначається за формулою:

$$\Delta s_s = s_s - s_p = s'' - s' = \frac{r}{T_s}. \quad (9.20)$$

Звідси питома ентропія сухої насиченої пари визначається наступним рівнянням:

$$s_s = s_p + \frac{r}{T_s} = c_{\text{води}} \cdot \ln \frac{T_s}{273} + \frac{r}{T_s}. \quad (9.21)$$

Чисельні значення h_s , h_r , r , v_s , v_p , s_s , s_p наводять у спеціальних таблицях насиченої пари, звідки їх беруть для розрахунків.

3. Параметри термодинамічного стану вологої пари. Волога насичена пара – це двофазна суміш з сухої пари та завислими у ній краплинами рідини. Тому значення питомого об'єму вологої пари v_x знаходяться між значеннями v_p та v_s і залежать від тиску та ступеня сухості пари x . Відповідно до правила адитивності, питомий об'єм вологої насиченої пари визначається через об'єми сухої пари та рідини, що кипить, з урахуванням їх часток, тобто:

$$v_x = x v_s + (1 - x) v_p \quad (9.22)$$

або

$$v_x = v_p + x(v_s - v_p). \quad (9.23)$$

Стан вологої пари характеризується двома параметрами: тиском (або температурою насичення, яка відповідає цьому тиску) та ступенем сухості. Температура вологої пари, так само як і сухої, дорівнює температурі кипіння і виступає тільки функцією тиску.

Різниця $v_s - v_p$ показує приріст об'єму пари у процесі пароутворення за $p = \text{const}$. Кожному тиску насичення (або температурі кипіння) відповідають цілком конкретні значення питомих об'ємів v_p та v_s . За малих значень тисків питомий об'єм сухої насиченої пари багатократно більший питомого об'єму води. Наприклад, при $p = 0,1$ МПа, питомий об'єм сухої насиченої пари v_s у 1630 раз більший питомого об'єму води v_p за температури кипіння, а при тиску $p = 0,005$ МПа – у 28000 раз. Тому за невисоких тисків ($p < 3$ МПа) і великого ступеня сухості ($x \geq 0,8$) другою складовою у правій частині рівності (9.22) можна нехтувати.

Таким чином:

$$v_x \approx x v_s, \quad (9.24)$$

тобто питомий об'єм вологої насиченої пари приблизно відповідає добутку питомого об'єму сухої пари того самого тиску на степінь сухості. Відмітимо, що розрахунок величини v_x для водяної пари за рівнянням (9.24) дає для тиску $p = 5$ МПа похибку 1 %, а для $p = 10$ МПа – 3 %.

Питома ентальпія вологої пари, відповідно до правила адитивності, визначається рівнянням:

$$h_x = x h_s + (1 - x) h_p \quad (9.25)$$

або з урахуванням виразу (9.19), за формулою:

$$h_x = h_p + x r, \quad (9.26)$$

Питома внутрішня енергія вологої пари визначається рівнянням:

$$u_x = x u_s + (1 - x) u_p. \quad (9.27)$$

З урахуванням визначення внутрішньої теплоти пароутворення r можна отримати:

$$u_s = u_p + r. \quad (9.28)$$

Якщо перетворити вираз (9.27), то отримаємо таку залежність:

$$u_x = x(u_p + r) + (1 - x)u_p = u_p + x r. \quad (9.29)$$

Але для вологої пари, як і для будь-якого газового тіла, справедлива залежність $h_x = u_x + p \cdot v_x$. Звідси:

$$u_x = h_x - p \cdot v_x. \quad (9.30)$$

Питому ентропію вологої пари можна визначити за правилом адитивності:

$$s_x = x s_s + (1 - x) s_p = x(s_s - s_p) + s_p. \quad (9.31)$$

З урахуванням залежностей (9.12) та (9.20) остаточно отримаємо:

$$s_x = s_p + \frac{x r}{T_s} = 4,19 \cdot \ln \frac{T_s}{273} + \frac{r}{T_s} x. \quad (9.32)$$

У виразі (9.32) перша складова характеризує приріст ентропії під час нагрівання 1 кг рідини до температури кипіння, друга складова – приріст ентропії під час випаровування рідини.

Із виразів (9.23), (9.25) та (9.31) знаходимо:

$$x = \frac{v_x - v_p}{v_s - v_p} = \frac{h_x - h_p}{h_s - h_p} = \frac{s_x - s_p}{s_s - s_p}. \quad (9.33)$$

Рівняння (9.33) може бути основою для побудови ліній постійного степеня сухості x у будь-яких термодинамічних діаграмах.

Теплота пароутворення вологої пари визначається наступними співвідношеннями:

$$r_x = x r, \quad \rho_x = x \rho, \quad \psi_x = x \psi. \quad (9.34)$$

Повна теплота утворення вологої пари зі степенем сухості x буде становити:

$$q_x = q_p + r \cdot x. \quad (9.35)$$

Значення величин $u_s, u_p, h_s, h_p, r, v_s, v_p, s_s, s_p$ наводяться у таблицях насиченої пари, а $u_x, h_x, v_x, r_x, \rho_x, s_x$ – легко визначаються за наведеними формулами.

4. Параметри термодинамічного стану перегрітої пари. У процесі перегріву при постійному тиску, який настає з моменту утворення сухої насиченої пари, відбувається збільшення її температури та об'єму. Як наслідок, перегріта пара характеризується для заданого тиску більш високою температурою, ніж насичена пара. Отримують її у спеціальному апараті (пароперегрівнику) з вологої пари шляхом підведення до неї деякої кількості енергії у формі теплоти. Перегрита пара, за своїми фізичними властивостями, наближена до ідеального газу, тим більше, чим вищий степінь її перегріву.

Стан перегрітої пари, так само як і газу, визначається за двома параметрами: p та T ; v та T або p та v . У міру перегріву сухої насиченої пари її температура, питомий об'єм, ентальпія та ентропія зростають, а густина зменшується. Кількість енергії у формі теплоти, що необхідна для перегріву 1 кг сухої насиченої пари за постійного тиску $p = \text{const}$ до температури T_{nep} , визначається за формулою:

$$q_{nep} = \int_{T_s}^{T_{nep}} c_{p_{nep}} dT = c_{pm_{nep}} (T_{nep} - T_s), \quad (9.36)$$

де $c_{p_{nep}}$ – істинна питома ізобарна теплоємність перегрітої пари; $c_{pm_{nep}}$ – середня питома ізобарна теплоємність перегрітої пари в інтервалі температури від T_s до T_{nep} .

На рис. 9.7 наведена залежність питомої теплоємності $c_{p_{nep}}$ перегрітої водяної пари від температури та тиску. З рисунка видно, що чим ближче термодинамічний стан пари до насичення і чим вищий тиск, тим більша її теплоємність. За достатньо високих температур всі залежності теплоємності для різних тисків зливаються в одну лінію, підтверджуючи те, що у ділянці значного перегріву теплоємність є лише функцією температури.

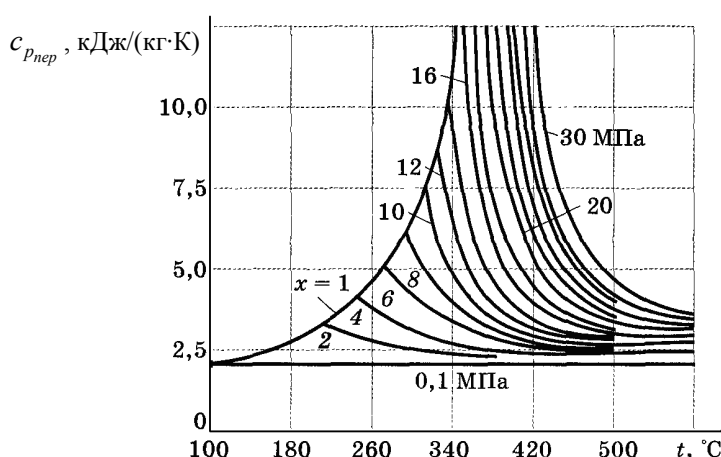


Рис. 9.7 – Залежність масової ізобарної теплоємності перегрітої пари від тиску та температури

Величину q_{nep} , яку називають **теплотою перегріву**, з першого начала термодинаміки можна визначити таким чином:

$$q_{nep} = u_{nep} - u_s + p(v_{nep} - v_s) \quad (9.37)$$

або

$$q_{nep} = h_{nep} - h_s. \quad (9.38)$$

Питома ентальпія перегрітої пари, відповідно до виразів (9.19), (9.36) та (9.38), визначається з наступного співвідношення:

$$h_{nep} = h_s + q_{nep} = h_p + r + \int_{T_s}^{T_{nep}} c_{p_{nep}} dT \quad (9.39)$$

або

$$h_{nep} = h_p + r + c_{p_{nep}} (T_{nep} - T_s). \quad (9.40)$$

Питома ентальпія перегрітої пари h_{nep} дорівнює її повній теплоті утворення. З урахуванням того, що $q_p = h_p$, вираз (9.40) можна записати так:

$$q_{nep} = h_{nep} = q_p + r + c_{p_{nep}} (T_{nep} - T_s). \quad (9.41)$$

З урахуванням залежностей $q_p = f(p)$ та $r = f(p)$ можна зробити висновок (див. рис. 9.5 та 9.6), що перші дві складові у виразі (9.41) за великого тиску мають менші значення. Отже, пара високого тиску більш економічна, так як вона потребує менших витрат енергії у формі теплоти на своє утворення.

Зміна питомої ентропії у процесі перегріву сухої насиченої пари (процес $z-d$ на рис. 9.8) за $p = \text{const}$ визначається співвідношеннями:

$$\Delta s = s_{nep} - s_s = \int_{T_s}^{T_{nep}} \frac{\delta q}{T} = \int_{T_s}^{T_{nep}} c_{p_{nep}} \frac{dT}{T} = c_{p_{nep}} \ln \frac{T_{nep}}{T_s}. \quad (9.42)$$

Звідси питома ентропія перегрітої пари визначається так:

$$s_{nep} = s_s + \int_{T_s}^{T_{nep}} c_{p_n} \frac{dT}{T} = s_p + \frac{r}{T_s} + c_{p_{nep}} \ln \frac{T_{nep}}{T_s} \quad (9.43)$$

або з урахуванням залежності (9.12):

$$s_{nep} = 4,19 \ln \frac{T_s}{273} + \frac{r}{T_s} + c_{p_{nep}} \ln \frac{T_{nep}}{T_s}. \quad (9.44)$$

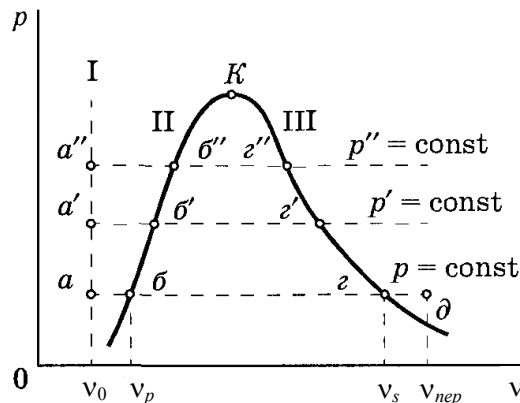


Рис. 9.8 – До визначення параметрів перегрітої пари

Існує кілька рівнянь стану перегрітої пари води, основою яких виступає характеристичне рівняння ідеального газу, наприклад, рівняння Лінде (1905 р.):

$$pv = 47,1T - p(1 - 2p \cdot 10^{-6}) \left[0,031 \left(\frac{373}{T} \right)^3 - 0,052 \right] \quad (9.45)$$

або рівняння Мольте:

$$pv = 47,1T - \frac{2p}{(T/100)^{3,33}} - \frac{190 \left(\frac{p}{100} \right)^3}{(T/100)^4}. \quad (9.46)$$

Ці рівняння показують, що відхилення властивостей перегрітої пари від ідеального газу тим більші, чим менший перегрів і вищий тиск.

Залежність між параметрами p , v та T перегрітої пари за малих тисків визначається іншою версією рівняння Мольте:

$$v = 462 \cdot \frac{T_{пер}}{p} - \frac{1,45}{(T_{пер}/100)^{3,2}} - \frac{0,59 \cdot 10^{-4} p}{(T/100)^{13,5}} \quad (9.47)$$

або рівнянням Вукаловича–Новікова, яке є, на сьогодні, найбільш точним рівнянням термодинамічного стану перегрітої пари:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \left(1 - \frac{c}{vT^{(3+2m)/2}} \right). \quad (9.48)$$

У рівняннях (9.47) та (9.48) тиск потрібно підставляти у Н/м², питомий об'єм – в м³/кг, значення констант: $R = 462$ Дж/(кг·К); $a = 620$ Н·м⁴/кг²; $b = 0,0009$ м³/кг; $c = 405000$ м³·К/кг; $m = 1,968$.

Наближено оцінити співвідношення між параметрами перегрітої пари можна за емпіричним рівнянням термодинамічного стану Вукаловича:

$$p(v_{пер} + 0,007) = RT_{пер}. \quad (9.49)$$

Однак, оскільки поправка до об'єму у рівнянні (9.49) подається у вигляді постійної величини, незалежної від тиску та температури, то подібна схема побудови рівняння стану перегрітої пари є принципово помилковою.

5. Таблиці термодинамічного стану водяної пари. Для насиченої пари тиск є функцією температури, і, таким чином, для пари дві змінні не визначають її стан. Питомий об'єм v_x може приймати будь-яке значення в межах від v_p до v_s залежно від степеня сухості x . Як наслідок, щоб встановити стан насиченої пари необхідно знати такі залежності:

$$p = f(T_s); \quad v_p = f'(p); \quad v_s = f''(p).$$

На сьогодні відома досить значна кількість рівнянь стану перегрітої пари, які ув'язують між собою ці параметри. Як уже зазначалося, одним із найбільш точних рівнянь є рівняння Вукаловича–Новікова, але розрахунки за ним достатньо трудомісткі. Окрім того, використовується Міжнародна система рівнянь для промислових розрахунків (IF-97), затверджена у 1997 р. та додатково уточнена у 2007 р. Міжнародною асоціацією з властивостей води і пари (IAPWS).

На базі цієї системи рівнянь розроблений програмний модуль для розрахунку термодинамічних властивостей води та водяної пари. Але більш вдалим варіантом для практичних розрахунків процесів водяної пари є використання спеціальних таблиць, складених на основі експериментальних та теоретичних даних, отриманих за допомогою цього програмного модуля. У таблицях наведені відповідні значення p , T_s , v_p , s_s , h_p , h_s , u_s , s_p , r та s_s для тисків від 0,001 до 22 МПа. Також використовують більш детальні таблиці для перегрітої та насиченої водяної пари з температурами до $t = 1000^\circ\text{C}$ і тиском $p = 100$ МПа.

Взагалі розроблено і використовується вісім таких таблиць:

- термодинамічні властивості води і водяної пари у стані насичення (аргумент – температура);
- термодинамічні властивості води і водяної пари у стані насичення (аргумент – тиск);
- термодинамічні властивості води і перегрітої пари;
- істинна масова ізобарна теплоємність води і водяної пари;
- швидкість звуку у воді та водяній парі;
- коефіцієнт поверхневого натягу води, ізобарна теплоємність, теплопровідність, динамічна в'язкість, число Прандтля води і водяної пари у стані насичення;
- динамічна в'язкість води і водяної пари;
- теплопровідність води і водяної пари.

В Україні використовують таблиці, видані за науковою редакцією М.П. Вукаловича (1898–1969) або за редакцією С.Л. Ривкіна та О.О. Александрова (перше видання 1975 р., друге, доповнене – 1984 р.), а також таблиці Всеросійського теплотехнічного інституту (ВТИ).

Існують і електронні версії цих таблиць, фрагмент яких наведено на рис. 9.9. Деякі випуски таблиць включають в себе дві частини – перша у системі СІ (p – Па, h – кДж/кг), друга – СГС (p – кг/см², h – ккал/кг).

Заданная температура пара(град.С) Для расчета введите значение температуры и нажмите Enter

Давление(atm/кг.см.н)

Пар насыщенный при заданной температуре

Вода

СПРАВКА

Пар насыщенный при заданной давлении

ВЫХОД

Параметр	В системе СИ	
	Табличное значение	Размерность
Плотность	1	[кг/м³]
Удельная теплоемкость	1	[кДж/кг·град]
Энтальпия	1	[кДж/кг]
Динамическая вязкость	1000000	[мПа·с]
Кинематическая вязкость	1000000	[мм²/с]
Удельная теплопроводность	100	[Вт/м·град]
Поверхностное натяжение	10000	[Н/м]
Критерий Прандтля	1	
Коэффициент температуропроводности	10000000	[м²/с]
Коэффициент объемного расширения	10000	[1/град]

Заданная температура пара(град.С) Печать Выход в меню

Параметр	В системе СИ		В системе МКГСС и внесистемные единицы	
	Табличное значение	Размерность	Табличное значение	Размерность
Давление	0,1234	[Па]	0,126	[кг/см²]
Плотность	0,0031	[кг/м³]	0,0031	[кг/м³]
Энтальпия	2532,0	[кДж/кг]	618,1	[ккал/кг]

Физические свойства насыщенного пара...

Заданное давление пара[Бар] Печать Выход в меню

Параметр	В системе СИ		В системе МКГСС и внесистемные единицы	
	Табличное значение	Размерность	Табличное значение	Размерность
Температура		[град.С]		[град.С]
Плотность		[кг/м³]		[кг/м³]
Энтальпия		[кДж/кг]		[ккал/кг]

Рис. 9.9 – Фрагмент електронної версії таблиці сухої насиченої пари

Із цих таблиць найбільш часто використовують перші три, в яких наведені термодинамічні параметри води та водяної пари для чотирьох станів: води, не догрітої до температури кипіння; води, що кипить; сухої насиченої пари та перегрітої пари.

Вони мають наступну форму (табл. 9.5–9.7). У таблицях 9.6 та 9.7 наведені параметри води, що кипить (позначені одним штрихом), сухої насиченої пари (позначені двома штрихами), а також значення теплоти пароутворення – $r = h'' - h'$.

Таблиця 9.5 – Параметри води і пари на лінії насичення (за температурою)

$t, ^\circ\text{C}$	p	v'	v''	h'	h''	r	s'	s''
	бар	$\text{м}^3/\text{кг}$		кДж/кг			$\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	
0								
...								
374								

Таблиця 9.6 – Параметри води і пари на лінії насичення (за тиском)

Тиск p , бар	t	v'	v''	h'	h''	r	s'	s''
	$^\circ\text{C}$	$\text{м}^3/\text{кг}$		кДж/кг			$\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	
0,01								
...								
221								

Таблиця 9.7 – Параметри недогрітої води і перегрітої пари

Тиск p , бар	Параметр	Температура $t, ^\circ\text{C}$				
		0	...	...	...	800
0,01	v					
	h					
	s					
0,02	v					
	h					
	s					
...	...					
1000	v					
	h					
	s					

У них відсутні значення внутрішньої енергії, але його легко визначити за формулою:

$$u = h - pv, \text{кДж/кг}, \quad (9.50)$$

а також параметри вологої пари, що розраховуються також за простими формулами:

$$h_x = h''x + h'(1 - x); \quad (9.51)$$

$$v_x = v''x + v'(1 - x); \quad (9.52)$$

$$s_x = s''x + s'(1 - x). \quad (9.53)$$

Послідовність розрахунку процесів за допомогою термодинамічних таблиць:

1. Визначається стан (один із п'яти) води або водяної пари у початковій точці, шляхом порівняння вихідних даних з табличними і визначаються параметри початкової точки.
2. Оцінюється стан і визначаються параметри кінцевої точки.
3. Розраховується кількість енергії у формі теплоти та роботи для процесу.
4. Подається ілюстрація процесу в p – v -, T – s - та h – s -координатах.

Термодинамічні параметри визначені за допомогою цих таблиць мають високу точність, але метод використовують тільки у випадку особливо точних інженерних розрахунків.

9.4. Термодинамічні діаграми водяної пари

У термодинаміці широко застосовують **термодинамічні діаграми стану** – графічне відображення залежностей параметрів між собою. Стосовно води і водяної пари, то найбільш часто використовують залежності у p - v -, T - s - та h - s -координатах, які наочно показують ділянку рідини, вологої насиченої пари і перегрітої пари. Особливо важливим є перевага діаграм при якісній оцінці термодинамічних процесів, у т.ч. під час аналізу цих процесів для води та водяної пари, оскільки вони є більш наочні, хоча і дещо уступають у точності отриманих результатів аналітичному та табличному методам. Ще однією позитивною особливістю є те, що за допомогою діаграм, побудованих у масштабі, можна виконувати інженерні розрахунки циклів теплоенергетичних установок.

1. Фазова p - v -діаграма водяної пари. Розглянемо у p - v -координатах особливості процесу пароутворення за більш високих тисків або температур у закритій посудині, за відсутності повітря у ній. При цьому, початкова температура води $t = 0^\circ\text{C}$, питомий об'єм v_0 .

Експериментально встановлено, що кожному значенню тиску відповідає певна температура кипіння рідини, а, отже, і її насиченої пари, тобто тиск і температура насиченої пари взаємно визначають одне одного та пов'язані між собою залежністю $p = f(t_s)$.

Об'єм рідини із зростанням тиску практично не змінюється (табл. 9.8).

Таблиця 9.8 – Залежність питомого об'єму води від тиску

Тиск p , МПа	0,1	5	10	20	40
Питомий об'єм води $v_0 \cdot 10^3$, м ³ /кг	1,001	0,9976	0,9951	0,9904	0,9810

Із таблиці видно, що зростання тиску води від 0,1 до 10 МПа викликає зменшення її питомого об'єму всього лише на 0,5 %. Тому воду, як і більшість інших рідин, можна вважати практично нестисливою. Точки a , a' , a'' , що відповідають стану води за $t = 0^\circ\text{C}$, але за різних тисків, розміщуються на лінії, що представляє собою залежність $v_0 = f(p)$, яка практично паралельна осі ординат (див. рис. 9.10, *a*), маючи до неї незначний нахил (так звана **нульова ізотерма** або **лінія холодної води**).

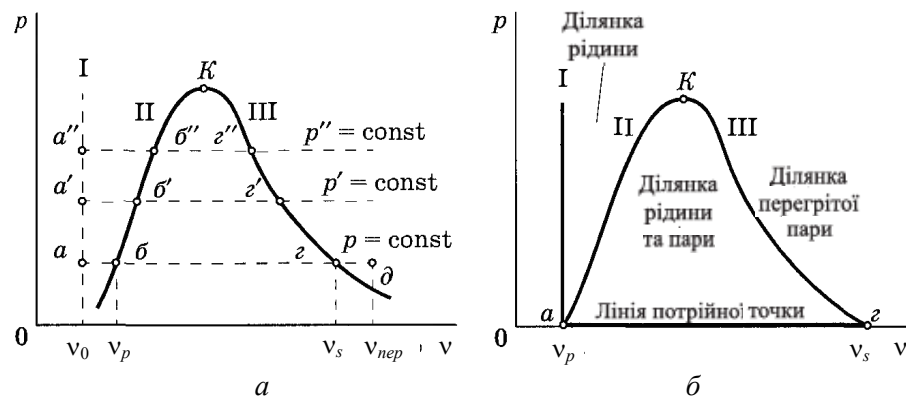


Рис. 9.10 – Термодинамічні діаграми водяної пари у p - v -координатах

Питомий об'єм води v_p за температури кипіння більший об'єму v_0 , але за низьких тисків мало відрізняється від нього. За підвищених тисків, а, отже, і за високих температур, об'єм v_p значно більший об'єму v_0 , наприклад, для води при $p = 0,2$ МПа – $v_p = 0,001$ м³/кг, а при $p = 20$ МПа – $v_p = 0,002$ м³/кг.

Під час підвищення температури, об'єм рідини, внаслідок температурного розширення, зростає. Підвищення тиску, навпаки, приводить до зменшення об'єму, однак, вплив температури значно сильніший. Тому, при зростанні тиску, різниця об'ємів $v_p - v_0$ збільшується (відрізки $a-b$, $a'-b'$, $a''-b''$ на рис. 9.10, а). Точки b , b' , b'' розміщені на лінії, яка відхиляється вправо від осі ординат.

Значення об'ємів v_p для різних тисків і температур, а також питомих об'ємів сухої насиченої пари v_s , наводяться у спеціальних **таблицях насиченої пари**. Величини v_s набагато більші v_0 , але з підвищенням тиску об'єм v_s швидко зменшується, тоді як v_p зростає. Це веде до того, що різниця об'ємів $v_s - v_p$ зменшується (відрізки $b-z$, $b'-z'$, $b''-z''$ на рис. 9.10, а) і за деяких тисків і температури стає рівною нулю (це критична точка K або точка насичення).



Критична температура – максимально можлива температура існування рідини та її насиченої пари у рівноважному стані.

За температури, вище критичної, можливе існування тільки перегрітої пари. І чим вищою є температура перегріву (для певного тиску), тим ближче властивості пари наближаються до ідеального газу. Для води критичні параметри такі: $p_{кр} = 22,12$ МПа, $t_{кр} = 374,15$ °С, $v_{кр} = 0,00326$ м³/кг, $h_{кр} = 2095,5$ кДж/кг, $s_{кр} = 4,424$ кДж/(кг·К).

Найменшим тиском, за якого можлива рівновага рідини та її насиченої пари, є тиск у **потрійній точці**. Існує ще інше визначення потрійної точки води – це тиск, за якого температура плавлення та кипіння збігаються. Для води параметри потрійної точки такі: $p_A = 611,6$ Па, $t_A = 0,01$ °С, $v_A = 0,001$ м³/кг (слід підкреслити, що $611,6$ Па $\approx 0,006$ атм). Процес пароутворення для тиску потрійної точки показаний на рис. 9.10, b – це ізобара $a-z$, яка практично співпадає з віссю абсцис і має назву **потрійної лінії**. За більш низьких тисків пара може існувати лише в рівновазі з льодом, тобто твердим станом.

Як впливає з наведених параметрів потрійної точки для води, за нормальних умов (при атмосферному тиску і $t = 0$ °С) рівноважне існування одночасно льоду, рідкої води та водяної пари неможливе. Ця обставина якби суперечить повсякденним спостереженням – лід, вода і пара за цих умов існують одночасно. Однак тут відсутнє будь-яке протиріччя – параметри потрійної точки стосуються тільки ситуації, коли інших речовин, окрім води, немає. А у випадку спостереження навколишнього середовища, у побутових умовах, вода співіснує з повітрям, яке “приймає на себе” створення атмосферного тиску, при цьому парціальний тиск водяної пари може бути як завгодно низьким.

Як зображено на $p-v$ -діаграмі (див. рис. 9.10, б), процес пароутворення показаний трьома кривими, які отримують шляхом з'єднання точок однакових станів, кожна з яких має своє визначене значення. На цьому рисунку крива I показує залежність питомого об'єму рідини від тиску за температури 0 °С. Крива II ($a-K$) – характеризує залежність питомого об'єму рідини, що кипить, від тиску за температури насичення, визначає стан рідини при ній і називається **кривою насиченої рідини** або **нижньою граничною кривою**. Середовище на цій кривій має степінь сухості $x = 0$. Крива III ($K-z$) являється залежністю питомого об'єму сухої насиченої пари від тиску (**верхня гранична крива**), визначає її стан і у будь-якій точці цієї кривої середовище знаходиться у стані сухої насиченої пари зі ступенем сухості $x = 1$.

Вліво від кривої II до ізохори рідини (крива I) розміщена область однофазної рідини, що кипить. Криві II та III обмежують ділянку двофазного середовища – вологої насиченої пари, відділяючи її від області рідини та перегрітої пари (як зазначалося, лінія II – нижня, а лінія III – верхня – граничні криві).

Що стосується оцінки затраченої енергії у формі роботи на процес пароутворення, то площа прямокутника $a-b-v_p-v_0$ (див. рис. 9.10, *a*) відповідає роботі розширення рідини у процесі її нагрівання, площа $b-c-v_s-v_p$ – роботі, затраченій на утворення молекул пари з води, яка кипить (робота дисгрегації); а площа $c-d-v_{nep}-v_s$ – роботі розширення при перегріві пари.

При $p < p_{кр}$ загальну площу $p-v$ -діаграми можна розділити на окремі характерні ділянки, яких нараховують п'ять (рис. 9.11):

1. Вода, не догріта до температури кипіння, з параметрами $p_p, v_p, h_p, T_p, u_p, s_p$ (ділянка I);
2. Вода, у стані кипіння, з параметрами p_s, T_s, v', h', u', s' (сукупність точок на нижній граничній кривій 2);
3. Волога насичена пара, з параметрами $p, T_s, v_x, h_x, u_x, s_x$ (ділянка II);
4. Суха насичена пара, з параметрами $p, T_s, v'', h'', u'', s''$ (сукупність точок на верхній граничній кривій 3);
5. Перегріта пара, з параметрами p, v, h, T, u, s (ділянка III).

Для теплотехнічних процесів найбільш ефективним є використання перегрітої пари, процес отримання якої складається з трьох стадій: 1) підігрів води до температури кипіння (насичення); 2) пароутворення за постійної температури $t_s = \text{const}$; 3) перегрів пари, що супроводжується підвищенням її температури. Проходячи послідовно перераховані стадії, вода та водяна пара значно змінюють як свої властивості, так і енергетичні параметри, які більш доцільно досліджувати у $T-s$ -координатах.

2. $T-s$ -діаграма водяної пари. Для теплотехнічних розрахунків та аналізу процесів разом з $p-v$ -діаграмою широко застосовують і теплову $T-s$ -діаграму. Вона зручна тим, що в ній площа під процесом відповідає кількості затраченої енергії у формі теплоти, яка бере участь у ньому. Крім цього, відомо, що кожна точка процесу характеризує певний стан системи, і тому кожній точці у $p-v$ -діаграмі відповідає така ж визначена точка на $T-s$ -діаграмі.

Якщо нагрівання води відбувається в ізобарному процесі, то зміна ентропії визначається за формулою:

$$\Delta s_{1-2} = s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p \cdot \frac{dT}{T} = 4,19 \cdot \ln \frac{T_s}{273}. \quad (9.53)$$

Оскільки ентропія у потрійній точці дорівнює нулю, то інтеграл береться від температури $T_1 = T_0 = 273,16 \text{ K}$.

Аналогічно розраховується зміна ентропії для інших характерних станів:

– у ділянці вологої насиченої пари

$$\Delta s_{1-2} = s'' - s' = s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{\delta q}{T_s} = \frac{r}{T_s} = s' + c_p \frac{r}{T_s}; \quad (9.54)$$

– у ділянці перегрітої пари

$$s''' = s'' + \int_{T_s}^{T_{nep}} c_p^{nep} \cdot \frac{dT}{T}. \quad (9.55)$$

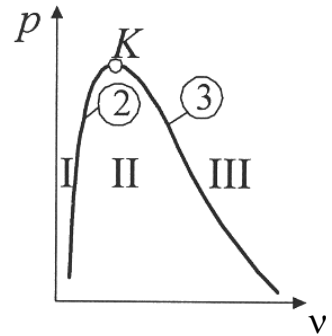


Рис. 9.11 – Характерні ділянки $p-v$ -діаграми води та водяної пари

Процес пароутворення в T - s -координатах наведений на рис. 9.12. На ньому площа під кривою S_1F_1 відповідає кількості теплоти рідини q_p (з деякою похибкою, вона дорівнює питомій ентальпії води, що кипить, $-h'$), площа під лінією F_1B_1 (ізобарно-ізотермічний процес пароутворення) – кількості теплоти пароутворення r , а площа під лінією B_1D_1 – кількості теплоти перегріву $q_{пер}$.

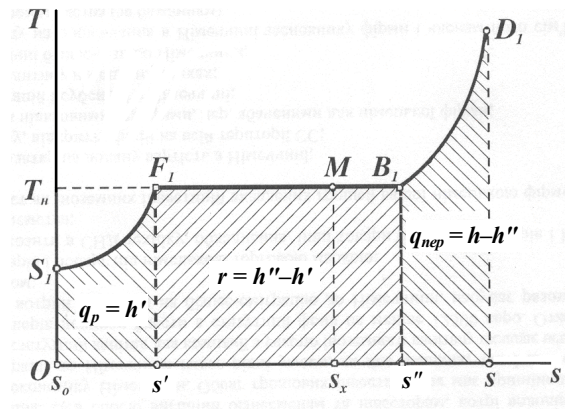


Рис. 9.12 – Процес пароутворення за постійного тиску у T - s -координатах

З рис. 9.12 видно, що під час нагріву води, як і при утворенні перегрітої пари, температура зростає, вона постійна тільки при переході рідини з рідкого стану в газовий. Форма графіка підігріву рідини відповідає логарифмічній кривій, вигляд і розміщення якої визначається величиною теплоємності c_p . Якщо у кінці процесу випаровування отримаємо вологу пару зі ступенем сухості x , то останній можна знайти із співвідношення:

$$x = \frac{F_1M}{B_1F_1} = \frac{s_x - s'}{s'' - s'}. \quad (9.56)$$

Зазвичай T - s -діаграму будують для досліджуваної рідини в області насичення та перегрітої пари. Відкладаючи на T - s -координатах значення s' та s'' для відповідних температур насичення для тисків $p < p_{кр}$, одержимо нижню і верхню граничні криві (рис. 9.13).

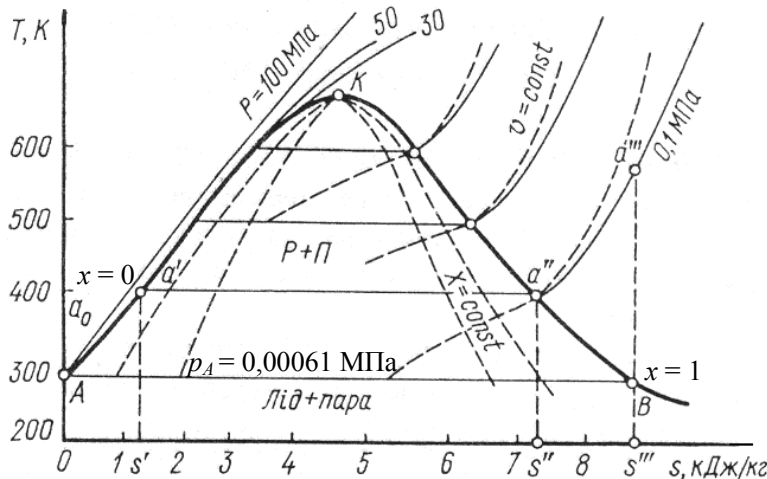


Рис. 9.13 – Термодинамічна діаграма води і водяної пари у T - s -координатах

Нижня гранична крива починається з потрійної точки A , яка розміщена на осі ординат при значенні $T_0 = 273,16$ К, і закінчується критичною точкою K , з якої відходять лінії постійної сухості $x = \text{const}$. Граничні криві ділять площу діаграми на декілька ділянок. Між кривими знаходиться двофазна область – “пара + вода”, праворуч від верхньої граничної кривої – область перегрітої пари. Ділянка діаграми, яка лежить нижче нульової ізотерми, відповідає рівноважному стану “лід + пара”. Як приклад, на діаграмі наведена ламана лінія $a_0-a'-a''-a'''$, яка відповідає, раніше відміченим, трьом стадіям процесу одержання перегрітої пари масою 1 кг, за тиску $p = 0,1$ МПа. Лінія a_0-a' відповідає ізобарному процесу нагріву води до температури насичення. Площа під кривою нагріву $a_0-a'-s'-0-a_0$ дорівнює ентальпії h' – кількості енергії у формі теплоти, яку необхідно надати 1 кг води, щоб нагріти її до температури кипіння. Лінія $a'-a''$ відображає процес фазового переходу “рідина–пара”, а площа $a'-a''-s''-s'-a'$ – це кількість теплоти пароутворення r – теплота затрачена на перетворення 1 кг води, що кипить, у суху насичену пару. На цій ділянці ізобара $p = \text{const}$ зливається з ізотермою $T = \text{const}$.

Перегрів пари відбувається за логарифмічною кривою $a''-a'''$. Площа $a''-a'''-s'''-s''-a''$ дорівнює кількості теплоти, затраченої на перегрів пари до стану точки a''' . Таким чином, для отримання 1 кг перегрітої пари в стані точки a''' потрібно затратити теплоту, яка дорівнює сумі теплоти $q' + r + q = \lambda$. Ця сумарна кількість теплоти, що знаходиться в 1 кг перегрітої пари, відповідає ентальпії пари в точці a''' (див. рис. 9.13).

Фазове перетворення води на пару завжди відбувається при механічній і термічній рівновазі. Також з діаграми видно, що при підвищенні тиску, теплота пароутворення зменшується, і в критичній точці вона дорівнює нулю.

На T - s -діаграмі може бути зображена сітка ізобар, ізохор та ізотерм. В області вологої насиченої пари ізобари та ізотерми співпадають і представляють собою горизонтальні прямі лінії. Штриховими лініями на діаграмі нанесені ізохори. У ділянці насичення, вони мають криволінійну форму з випуклістю, направленою вгору, а в ділянці перегрітої пари – випуклість ізохор направлена донизу. Стрімкість підйому ізохор визначається кутовим коефіцієнтом, який розраховують за формулою:

$$\text{tg } \alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_v = \frac{T}{c_v^{\text{перегр. пари}}} \quad (9.57)$$

Оскільки $c_v < c_p$, то ізохори більш стрімкі, ніж ізобари.

Лінії сталого степеня сухості $x = \text{const}$ зображені штриховими лініями. Будуються вони так. Ізобари пропорційно ділять на рівне число відрізків, наприклад, 10, а потім ці відрізки з'єднують між собою.

Особливо зручна T - s -діаграма під час дослідження циклів, оскільки площа, що обмежена кривою процесу, віссю абсцис і двома крайніми ординатами, еквівалентна кількості теплоти, яка підводиться до робочого тіла чи відводиться від нього в досліджуваному процесі.

3. Водяна пара у h - s -координатах. Розглянемо ще одну діаграму, яка має широке використання в теплотехнічних розрахунках, у першу чергу, в розрахунках теплосилових та холодильних установок – h - s -діаграму.

Діаграма T - s , яка наочно показує процеси пароутворення, дає повну характеристику властивостей водяної пари. Однак вона має суттєвий недолік, який полягає в тому, що кількість теплоти, яка бере участь у певному процесі, на цій діаграмі визначається площею під лінією цього процесу. Це призводить до певних труднощів під час практичного використання і розрахунків за нею.

Цей недолік відсутній у h - s -діаграмі, яка дає можливість отримувати значення кількості теплоти ізобарних процесів не у вигляді площ, а у вигляді відрізків прямих. Для процесу за $p = \text{const}$ кількість енергії у формі теплоти розраховується так:

$$q = c_p(T_2 - T_1) = \Delta h, \quad (9.58)$$

тобто підведена енергія у формі теплоти дорівнює зміні ентальпії у цьому процесі.

Діаграма водяної пари у h - s -координатах дозволяє без використання формул і таблиць визначити параметри пари, наприклад, ентальпію, ентропію, температуру, паровміст (ступінь сухості x), тобто тих параметрів, розрахунок яких потребує використання громіздких і складних операцій.

Діаграма складається з ортобарної кривої, ізобар, ізохор, ізотерм, ліній сталого паровмісту (ступеня сухості), ізоентальп та ізоентроп. Ця діаграма, для спрощення і полегшення розв'язування практичних задач з теплотехніки, вперше була запропонована у 1904 році професором Вищої технічної школи м. Дрезден, Ріхардом Мольє (1863–1935) та іноді у літературі називається його іменем. У колишньому СРСР певний період практикувалася назва “ i - s -діаграма”, однак на сьогодні її переважна назва “ h - s -діаграма”.

Розглянемо основні елементи побудови цієї діаграми (рис. 9.14).

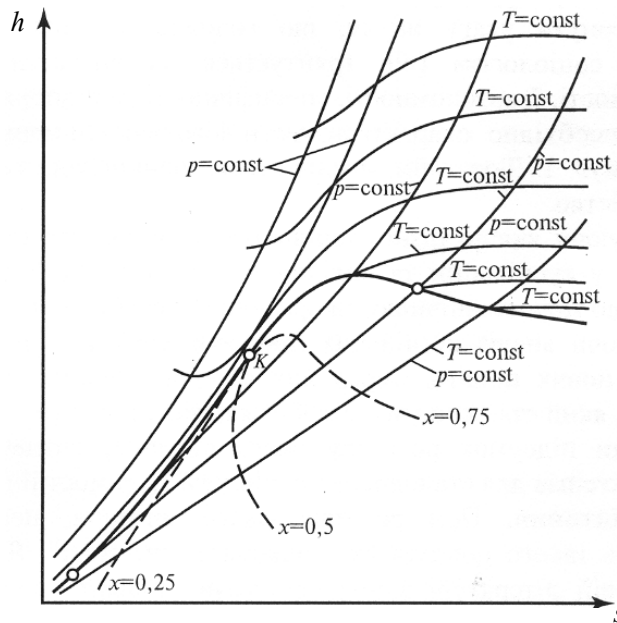


Рис. 9.14 – Термодинамічна діаграма води і водяної пари в h - s -координатах

На осі абсцис відкладають значення ентропії s , а на осі ординат – значення ентальпії h . Приймаємо, що ентропія і ентальпія води за $t = 0^\circ\text{C}$ дорівнює нулю, тобто початкова точка ізобарного процесу пароутворення умовно розміщується на початку координат.

Спершу наносять граничну криву води, яка кипить (нижня гранична крива, $x = 0$), користуючись формулами:

$$\Delta h_p = h_p \approx q_p = f(p), \quad (9.59)$$

$$\Delta s_p = s_p = c_{\text{води}} \cdot \ln \frac{T_s}{273} = f(p). \quad (9.60)$$

Потім будують верхню граничну криву (суха насичена пара, $x = 1$) за формулами:

$$h_s = q_p + r = f(p), \quad (9.61)$$

$$s_s = c_{\text{води}} \ln \frac{T_s}{273} + \frac{r}{T} = f_1(p). \quad (9.62)$$

У ділянці вологої пари наносять ряд ліній постійного тиску (ізобар) за рівнянням для ентальпії вологої пари:

$$h_x = q_p + rx. \quad (9.63)$$

Оскільки величини q_p та r для певного тиску пароутворення є сталими, то останнє рівняння представляє собою рівняння першого порядку від x (лінійна функція).

Ентропія вологої пари визначається із співвідношення:

$$s_x = c_{\text{води}} \ln \frac{T_s}{273} + \frac{rx}{T_s}. \quad (9.64)$$

У цьому рівнянні для заданого тиску, всі величини, крім x , є сталими, і тому воно також буде лінійним.

Із математики відомо, якщо дві величини лінійно залежать від однієї і тої самої, третьої величини, то вони лінійно залежать і одна від одної. Іншими словами, залежність h_x від s_x можна представити у вигляді рівняння:

$$h_x = A + Bs_x, \quad (9.65)$$

де A та B – певні сталі коефіцієнти.

Таким чином, ізобари вологої насиченої пари на h – s -діаграмі представляють собою прямі, що проходять під деяким нахилом до осі ентропії. Як відомо, цими самими лініями будуть визначатись і ізотерми вологої пари, оскільки у ділянці вологої насиченої пари ізотерми та ізобари співпадають.

Аналогічний результат може бути отриманий і з диференціальних співвідношень термодинаміки, зокрема з рівняння $dh = Tds + vdp$, для процесу при $p = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p = T. \quad (9.66)$$

З виразу (9.66) видно, що ізобара (ізотерма) описується рівнянням прямої лінії з кутовим коефіцієнтом нахилу до осі абсцис, чисельно рівному температурі, яка у цьому випадку відповідає температурі насичення. Чим вищий тиск, тим вища температура T_s і тим більший тангенс кута нахилу ізобари.

У ділянці перегрітої пари ізобари наносять, користуючись виразами:

$$h_{\text{перегр.}} = q_p + r + q_{\text{перегр.}} = q_p + r + c_{pm}(T_{\text{перегр.}} - T_s); \quad (9.67)$$

$$s_{\text{перегр.}} = c_{\text{води}} \cdot \ln \frac{T_s}{273} + \frac{r}{T_s} + c_{pm} \cdot \ln \frac{T_{\text{перегр.}}}{T_s}. \quad (9.68)$$

Ізотерма перегрітої пари піднімається зліва направо, але значно положисто, ніж ізобара. Підйом її зменшується у міру віддалення від граничної кривої $x = 1$, і вона асимптотично наближається до горизонталі, будучи поверненою випуклістю вгору. Це поясню-

ється тим, що із збільшенням степеня перегріву пари, її властивості наближаються до властивостей ідеального газу, у якого ентальпія залишається сталою за $T = \text{const}$.

Виділимо основні особливості h – s -діаграми водяної пари.

1. На ній є дещо незвичне розташування критичної точки на граничній кривій, яка розміщена значно лівіше і нижче максимуму цієї кривої (точка K , див. рис. 9.14). Це пояснюється тим, що в критичній точці, у процесах при постійному тиску, похідна:

$$(dp/ds)_p = 0, \quad (9.69)$$

а тоді повна похідна ентальпії за ентропією по граничній кривій $x = 1$, повинна дорівнювати:

$$\left(\frac{dh}{ds}\right) = T + v \cdot \frac{dp}{ds}. \quad (9.70)$$

Звідси випливає, що кутовий коефіцієнт:

$$(dh/ds)_{\text{кр}} = T_{\text{кр}} > 0, \quad (9.71)$$

тобто тангенс кута нахилу дотичної до граничної кривої у критичній точці відповідає значенню критичної температури $T_{\text{кр}}$, а сама похідна має додатний нахил до екстремуму.

2. Ізобари на цій діаграмі завжди мають додатний нахил, тобто із зростанням ентропії на ізобарі ентальпія завжди зростає.

3. У ділянці насичення ізобари є прямими, тангенс кута нахилу яких дорівнює абсолютній температурі. Із цього випливає, що кривизна ізобар завжди додатна, і вони (у т.ч. і надкритичні) не мають перегину.

4. У двофазній ділянці ізобара співпадає з ізотермою, а самі ізобари прямолінійні, і чим більший тиск насичення (а, як наслідок, чим вища температура), тим стрімкіше вона піднімається вгору. Саме цим пояснюється характерний віялоподібний хід ізобар на діаграмі.

5. Оскільки тангенс кута нахилу ізобар на h – s -діаграмі дорівнює температурі, то вони перетинають пограничні криві без перегину. Теплота пароутворення на ізобарі дорівнює різниці ординат її точок перетину з правою та лівою граничними кривими.

6. У процесах за $v = \text{const}$, формула (9.70) набуде вигляду:

$$\left(\frac{dh}{ds}\right)_v = T + v \left(\frac{dp}{ds}\right)_v. \quad (9.72)$$

Замінивши у цьому рівнянні часткову похідну $(\partial p/\partial s)_v$ за допомогою диференціального співвідношення похідної, на вираз $-(\partial T/\partial v)_s$, отримаємо:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_v = T - v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s. \quad (9.73)$$

Адіабатне розширення будь-якого газу завжди супроводжується зменшенням внутрішньої енергії та температури, тобто завжди $-(\partial T/\partial v)_s < 0$, а, отже, $(\partial h/\partial s)_v > T$, або:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_v > \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p, \quad (9.74)$$

тобто ізохора завжди проходить стрімкіше, ніж поруч розташована ізобара, і це полегшує процес розрізнення цих ізоліній на h – s -діаграмі.

7. Наявність координатної сітки і написів на ізолініях дозволяє достатньо просто за будь-якими двома параметрами визначити точку на діаграмі (як точку перетину відповідних ізоліній) і, як наслідок, знайти інші параметри цього стану.

8. Нижня частина h - s -діаграми, яка відповідає дуже вологій парі, на цій діаграмі не наводиться. Це дає можливість зобразити діаграму в належному масштабі, а використання достатньо детальних і великомасштабних діаграм гарантує високу точність визначення параметрів.

Найбільш часто використовувана робоча частина h - s -діаграми наведена на рис. 9.15.

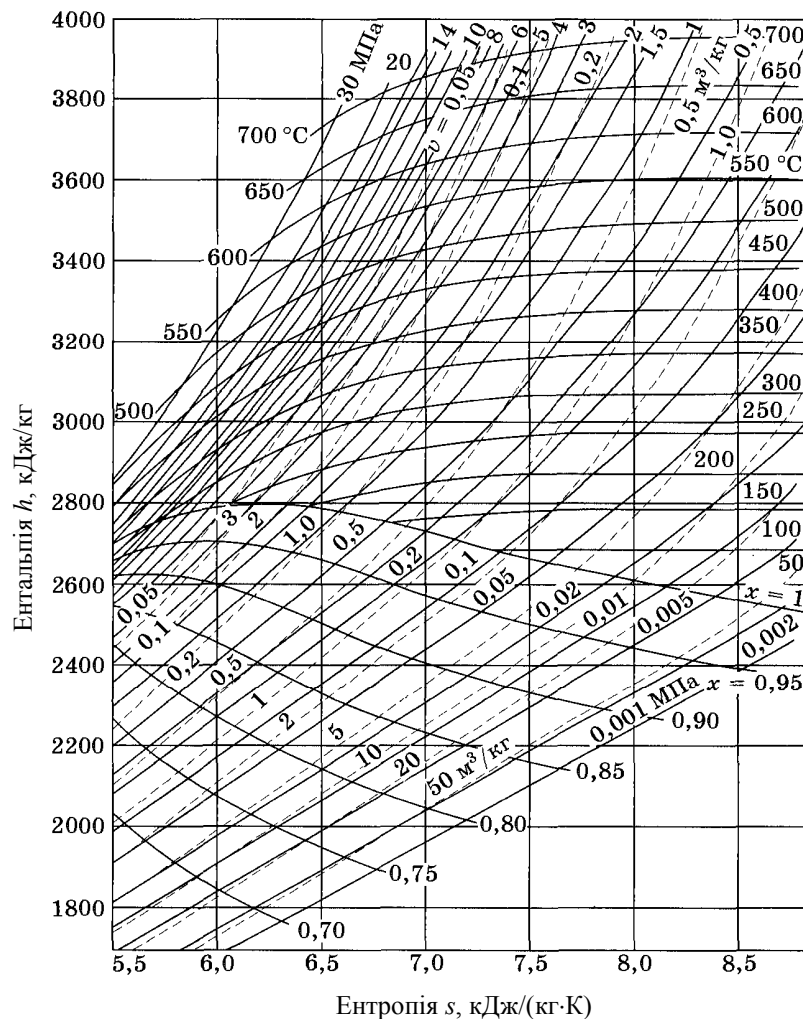


Рис. 9.15 – Фрагмент робочої частини h - s -діаграми водяної пари

У порівнянні з T - s -діаграмою, h - s -діаграма має низку суттєвих переваг:

- для будь-якої точки на h - s -діаграмі можна знайти значення p , v , t , h , s , x ;
- адіабатні процеси на ній зображаються вертикальними лініями;
- кількість теплоти при $p = \text{const}$ зображується відрізками, а не площами, як в T - s -діаграмі.

Усе це привело до більш широкого використання h - s -діаграм при розв'язуванні задач течії, дроселювання, визначення витрати пари у різних пристроях, розрахунках турбін тощо.

9.5. Основні термодинамічні процеси водяної пари

Для практичних розрахунків теплоенергетичних процесів, у яких використовують водяну пару, необхідно знати термодинамічні параметри води, що кипить, і сухої насиченої пари, а також зміни їх термічних та калоричних параметрів, що дозволить визначити кількість підведеної або відведеної енергії у формі теплоти чи роботи. При цьому необхідно враховувати одну характерну особливість термодинамічних процесів: водяна пара може змінити свій агрегатний стан під час їх протікання. Так, перегріта пара може стати сухою насиченою, а у подальшому ході процесу, навіть конденсуватися у рідину.

При дослідженні процесів зміни термодинамічного стану водяної пари можуть зустрітися три випадки, які відрізняються областями, в яких здійснюються ці процеси. Перший випадок – ділянка вологої насиченої пари, другий – ділянка перегрітої пари, третій – частково ділянка вологої насиченої і частково – ділянка перегрітої пари.

Оцінку термодинамічних параметрів процесів води і водяної пари можна здійснювати *аналітичним* (розрахунковим) або *графічним* методами, з використанням спеціальних діаграм, а також за допомогою таблиць води та водяної пари.

Аналітично термодинамічні розрахунки зручно виконувати у випадку, коли властивості робочого тіла описують простими математичними залежностями, а це має місце лише тоді, коли робоче тіло близьке до стану ідеального газу. Достатньо наближено можна використовувати рівняння $pV = RT$ тільки для стану реального газу, значно віддаленого від стану сухої насиченої пари і у випадку досить низьких тисків. А використання рівнянь стану реальних газів робить ці розрахунки складними та громіздкими, і це твердження цілком відноситься до розрахунків процесів з водяною парою.

Графічний метод розрахунку вирізняється простотою, наочністю та універсальністю. Універсальність методу полягає у тому, що його можна використовувати для усіх процесів, як у ділянці насиченої, так і в ділянці перегрітої пари. Крім того, він дозволяє слідкувати за зміною агрегатного стану пари у будь-якому процесі, не використовуючи формули. Завдяки цьому графічний метод рекомендується як основний метод розрахунку процесів, які здійснюються з водяною парою. Зрозуміло, що термодинамічні розрахунки, за допомогою таблиць води і водяної пари, дають більш високу точність ніж такі самі розрахунки за діаграмами, але цей метод застосовують тільки у випадках особливо точних задач.

Графічний метод розрахунку термодинамічних процесів водяної пари передбачає, у першу чергу, використання $h-s$ -діаграми, яка носить назву *робочої* ($p-v$ - та $T-s$ -діаграми розглядаються як допоміжні і є ілюстраційними). Загальний метод розрахунку за цією діаграмою полягає у наступному. За відомими параметрами наносять початковий стан робочого тіла, потім проводять лінію процесу і відмічають його параметри у кінцевому стані. Після цього визначають зміну внутрішньої енергії, кількість теплоти та роботу процесу.

Для аналізу роботи паросилових установок найбільшу цікавість представляють ізохорний, ізобарний, ізотермічний та адіабатний процеси, які представлені графічно на рис. 9.16–9.20. У практиці теплоенергетики ці процеси займають свої, чітко визначені місця: ізохорний – розпалювання парового котла при зростанні тиску; ізобарний – усталений режим роботи котла, робочі процеси у підігрівачах і конденсаторах пари; ізотермічний – випаровування води в реакторі киплячого типу; адіабатний – у паровій турбіні та живильному насосі. При знаходженні точки стану на $h-s$ -діаграмі для цих процесів, необхідно знати:

- у ділянці вологої пари – два параметри – x та p (або t чи v);
- для води, що кипить, та сухої насиченої пари – один параметр – p (або t чи v);
- у ділянці перегрітої пари – два параметри – p та t .

Розглянемо аналіз основних термодинамічних процесів водяної пари з використанням термодинамічних діаграм.

Ізохорний процес ($v = \text{const}$). Ізохори водяної пари на p - v -, T - s - і h - s -діаграмах мають вигляд, показаний на рис. 9.16. При ізохорному охолодженні перегрітої чи сухої пари, її тиск та температура зменшуються, а сама водяна пара може перейти у стан вологої з подальшим збільшенням степеня вологості (рис. 9.16, а). Однак, повної конденсації пари у цьому процесі отримати не можна, оскільки за будь-якого тиску над рідиною завжди знаходиться деяка кількість насиченої пари.

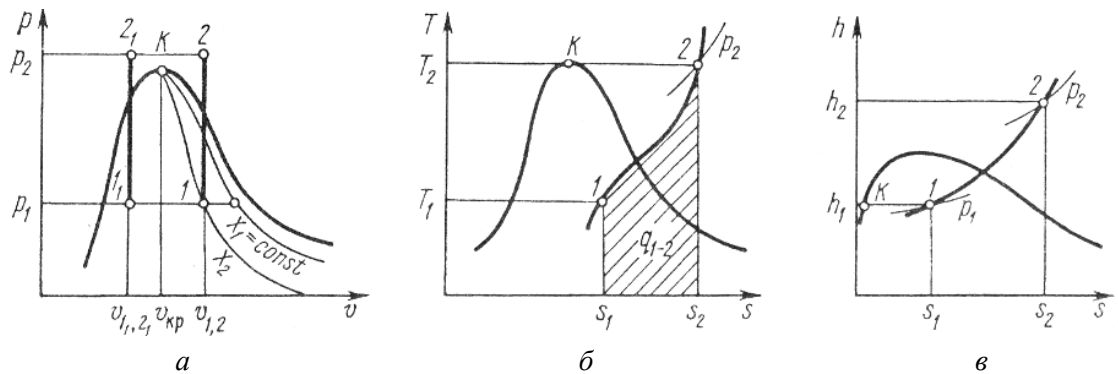


Рис. 9.16 – Ізохорний процес зміни стану водяної пари у різних координатах

При підведенні енергії у формі теплоти тиск підвищується від p_1 до p_2 , при цьому пара спочатку підсушується і в подальшому переходить у ділянку перегрітої пари. Однак, якщо об'єм пари менше критичного (точка 1_1), то пара не підсушується, а навпаки – зволожується і при $x = 0$ відбувається її конденсація, а вона переходить у рідкий стан (точка 2_1).

Складний характер ізохора має і на T - s -діаграмі. У ділянці насичення її випуклість направлена вгору, а у ділянці перегріву – вниз (див. рис. 9.16, б). У h - s -координатах цей процес зображається лінією (рис. 9.16, в), яка має криволінійний характер як в ділянці вологої насиченої пари, так і в перегрітому стані, причому в області вологої пари, ізохора досить близька до похилої прямої. При переході процесу через криву $x = 1$, точка перегину відсутня.

Ізобарний процес ($p = \text{const}$). Цей процес найбільш поширений у котельних агрегатах, теплообмінних апаратах тощо. Під час фазових перетворень тиск і температура залишаються сталими. При розширенні пара підсушується, переходить у стан насиченої, а потім перегрівається (рис. 9.17, а).

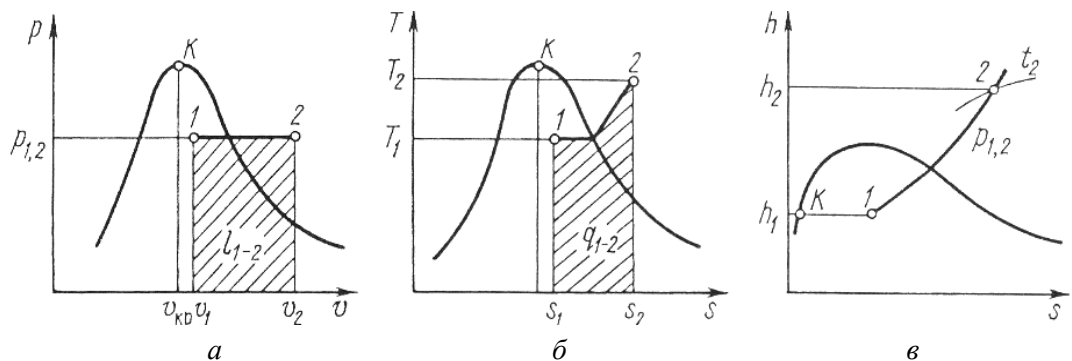


Рис. 9.17 – Ізобарний процес зміни стану водяної пари у різних координатах

Початковий стан (точка 1) задається тиском p_1 і ступенем сухості x_1 . Кінцевий стан (точка 2) визначається через тиск p_1 і температуру t_2 (або об'єм v_2). У p - v -координатах (див. рис. 9.17, а) процес має лінійний характер, на T - s -діаграмі у ділянці насичення – пряма лінія паралельна осі абсцис (рис. 9.17, б), при переході межі насичення – пряма вигинається і далі має криволінійний характер. На h - s -діаграмі (рис. 9.17, в) ізобарний процес у ділянці насичення має прямолінійний характер, а в перегрітому стані – випуклість, спрямовану донизу.

В області вологої насиченої пари ізобара є одночасно й ізотермою. При підведенні енергії у формі теплоти до вологої насиченої пари ступінь сухості її зростає, і волога пара за $t = \text{const}$ переходить у суху насичену пару, а потім – у перегріту.

Зміна ентропії в ізобарному процесі так само, як і в ізохорному, відбувається за логарифмічним законом, різниця лише у різних множниках – теплоємності c_p чи c_v . Кількість енергії у формі теплоти у процесі еквівалентна заштрихованій площі у T - s -координатах (див. рис. 9.17, б) або відповідає вертикальному відрізку між початковою та кінцевою точками процесу у h - s -координатах (рис. 9.17, в).

Таким чином, ізобарний процес найбільш просто аналізується за допомогою h - s -діаграми, для цього на ній визначають Δh , p , v_2 та v_1 , а потім розраховують q , Δu , l .

Ізотермічний процес ($t = \text{const}$). Цей процес у p - v -координатах (рис. 9.18, а), у ділянці пароутворення, представляє собою пряму лінію, паралельну осі абсцис. Початкова точка процесу 1 знаходиться в ділянці вологої, а кінцева 2 – в ділянці перегрітої пари. У ділянці перегріву, під час розширення пари, процес набуває криволінійного характеру. При віддаленні від лінії $x = 1$, крива переходить у гіперболу, тобто водяна пара набуває властивостей ідеального газу. Кількість енергії у формі роботи для процесу відповідає заштрихованій площі у p - v -діаграмі.

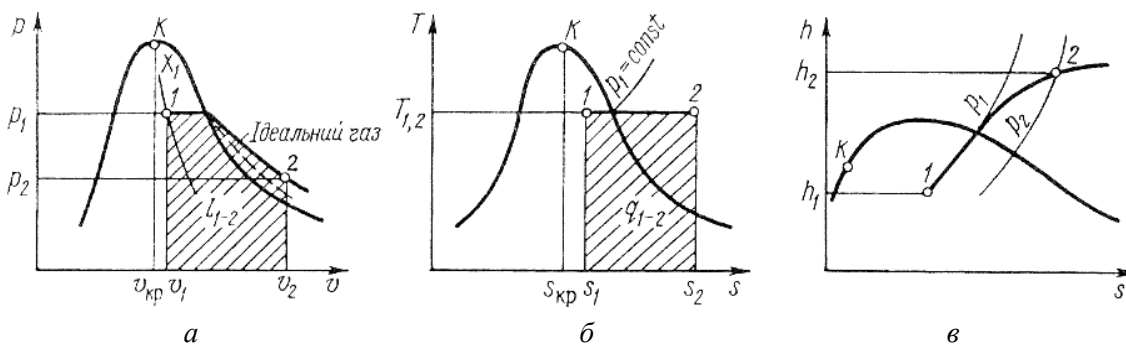


Рис. 9.18 – Ізотермічний процес зміни стану водяної пари у різних координатах

На T - s -діаграмі процес представляє собою пряму лінію, паралельну осі ентропії як у ділянці вологої, так і перегрітої пари (рис. 9.18, б). Кількість енергії у формі теплоти для процесу на цій діаграмі відповідає заштрихованій площі.

У h - s -діаграмі ізотерма зображується прямою у ділянці вологої пари. При переході через лінію $x = 1$ пряма вигинається, набуваючи криволінійного характеру, і чим далі процес прямує в бік перегріву, тим більше пара наближається до ідеального газу, а крива – асимптотично – до горизонтальної лінії, тобто зміна ентальпії при цьому прямує до нуля.

Адіабатний процес ($q = 0$). Адіабатні процеси у p - v -, T - s - і h - s -діаграмах зображені на рис. 9.19. Рівноважний адіабатний процес відбувається без теплообміну з навколишнім середовищем за постійної ентропії, тому ще носить назву **ізоентропійний** ($s = \text{const}$).

На p - v -діаграмі адіабата зображується складною кривою, яка за формою наближається до гіперболи. Пояснюється це тим, що для водяної пари показник адіабати не є сталою величиною (рис. 9.19, *а*).

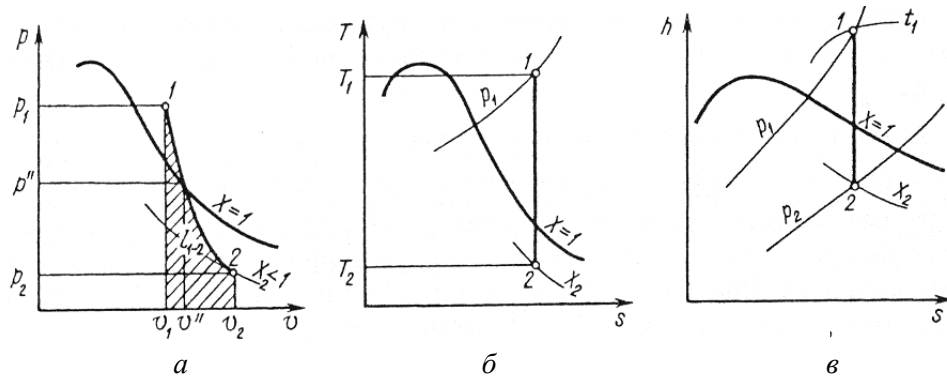


Рис. 9.19 – Адіабатний процес зміни стану водяної пари у різних координатах

На T - s - та h - s -діаграмах процес представляє собою вертикальну лінію (рис. 9.19, *б*, *в*). Розрізняють три види адіабатних процесів для водяної пари:

- а) вологої (процес розпочинається і закінчується нижче кривої $x = 1$);
- б) сухої насиченої (процес здійснюється в околі кривої $x = 1$);
- в) перегрітої (процес відбувається вище граничної кривої $x = 1$).

При адіабатному розширенні вологої пари з великим ступенем вологості пара підсушується і її паровміст збільшується. Навпаки, при адіабатному розширенні вологої пари із великим ступенем сухості відбувається її конденсація. Іншими словами, при адіабатному розширенні, волога пара або додатково зволожується, або підсушується, залежно від того, ближче до якої граничної кривої розташовується початкова точка процесу.

Існує наближене рівняння Цейнера для адіабатного процесу вологої пари:

$$pv^{1,035+0,1x} = \text{const.} \quad (9.75)$$

У цьому виразі x – початковий ступінь сухості для розширення або кінцевий – для стискання. Формула застосовується як наближена і тільки для пари зі ступенем сухості $x > 0,7$.

Під час адіабатного розширення сухої насиченої пари вона переходить у стан вологої. Навпаки, при адіабатному стисканні суха насичена пара переходить у перегріту. Рівняння адіабати сухої насиченої пари буде мати вигляд:

$$pv^{1,135} = \text{const.} \quad (9.76)$$

Для адіабатного процесу у випадку, коли він і на початку і в кінці процесу, перегрітий, то його емпіричне рівняння має вигляд:

$$pv^{1,3} = \text{const.} \quad (9.78)$$

Це рівняння більш точне, ніж рівняння Цейнера, для вологої та сухої пари.

Якщо ж аналізувати адіабатний процес у випадку, коли перегріта пара переходить у суху насичену, а потім – у вологу, то його розрахунок необхідно вести за окремими ділянками. Однак, оскільки значення цих степеневих показників у всіх випадках є середніми та наближеними, то для точних розрахунків їх використовувати не рекомендовано. Точний розрахунок адіабатних процесів виконують за допомогою таблиць водяної пари.

Для водяної пари можливий ще один процес, який можна вважати адіабатним – коли вона тече через місцевий опір (клапан, вентиль) без теплообміну і виконання технічної роботи ($\delta q = 0$, $\delta l_{\text{тех}} = 0$). Цей процес є суттєво незворотним ($ds > 0$) і нерівноважним: для нього відомі тільки початкові та кінцеві стани пари, а як змінюються її параметри у проміжних точках – невідомо, тому на діаграмах, процес зображують пунктирними лініями. У цьому випадку тиск пари завжди падає ($p_1 > p_2$), швидкості її переміщення до і після опору майже однакові ($\omega_1 \approx \omega_2$), а за першим началом термодинаміки для потоку впливає, що $\Delta h = 0$, тобто початкова і кінцева ентальпії однакові ($h_2 = h_1$).

Залежно від початкових умов, у результаті адіабатної течії через опір, можна отримати вологу пару, а також перевести її із вологої у перегріту. Більш детально цей процес, який носить назву **дроселювання**, – буде розглянутий у темі “Термодинаміка потоку”.

Для водяної пари є ще один характерний процес, який відбувається за умови, що ступінь сухості у ньому залишається постійним (рис. 9.20).

Кількість енергії у формі теплоти у цьому процесі можна приблизно розрахувати за рівнянням:

$$q_x = \frac{T_1 + T_2}{2} (s_2 - s_1), \quad (9.79)$$

тому що лінії $x = \text{const}$ на h - s -діаграмі близькі до прямих.

Робота у такому процесі визначається як:

$$l_x = q_x - \Delta u. \quad (9.80)$$

На завершення, наведемо узагальнену таблицю з виразами для визначення енергетичних показників термодинамічних процесів водяної пари (табл. 9.9).

Таблиця 9.9 – Основні характеристики та співвідношення показників для процесів водяної пари

Характеристика процесу, одиниця виміру	Назва термодинамічного процесу			
	ізохорний ($v = \text{const}$)	ізобарний ($p = \text{const}$)	ізотермічний ($t = \text{const}$)	адіабатний ($s = \text{const}$)
Δu_{1-2} , кДж/кг	$u_2 - u_1 = (h_2 - p_2 v_2) - (h_1 - p_1 v_1)$			
Δh_{1-2} , кДж/кг	$h_2 - h_1$			
Δs_{1-2} , кДж/(кг·К)	$s_2 - s_1$			0
q_{1-2} , кДж/кг	Δu_{1-2}	Δh_{1-2}	$T(s_1 - s_2)$	0
w_{1-2} , кДж (наявна робота)	0	$p_1(v_2 - v_1) = \Delta q_{1-2} - \Delta u_{1-2}$	$\Delta q_{1-2} - \Delta u_{1-2}$	$-\Delta u_{1-2} = u_1 - u_2$
l_{1-2} , кДж (робота розширення)	$-v_1(p_2 - p_1) = \Delta q_{1-2} - \Delta h_{1-2}$	0	$\Delta q_{1-2} - \Delta h_{1-2}$	$-\Delta h_{1-2} = h_1 - h_2$

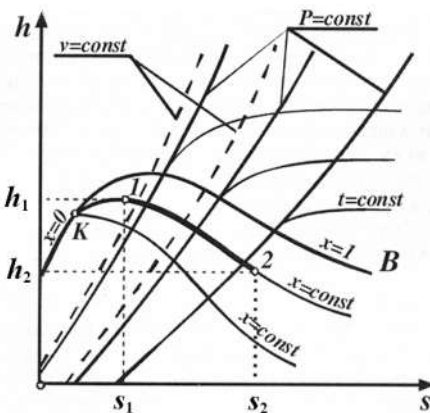


Рис. 9.20 – Термодинамічний процес водяної пари за постійного ступеня сухості

Контрольні питання

1. Параметри термодинамічної системи, що характеризують тиск насичених парів. Дайте визначення поняттям “кипіння”, “пароутворення” і “випаровування”.

2. За яких умов здійснюється процес пароутворення? Що таке теплота пароутворення? У яких процесах з водою та водяною парою тиск і температура не змінюються?

3. Яка пара називається вологою насиченою, сухою ненасиченою, перегрітою?
4. Як визначають ентальпію та внутрішню енергію перегрітої пари?
5. Ентропія, вологої, сухої та перегрітої пари.
6. Термодинамічні таблиці водяної пари, їх значення. Ентальпійно-ентропійні діаграми водяної пари.
7. Чи можливо в ізохорному процесі, недоведену до температури кипіння воду, перевести у вологу пару?
8. Як зміниться тиск в ізотермічному процесі переходу: а) сухої насиченої пари в перегріту; б) недогрітої води у воду, яка кипить?
9. Які точки розташовуються на граничних кривих рідини та пари? Що відноситься до параметрів критичної точки?
10. У чому полягає мета розрахунку термодинамічних процесів води та водяної пари?
11. Покажіть у $p-v$ -, $T-s$ - та $h-s$ -координатах основні термодинамічні процеси водяної пари. Як визначають теплоту та роботу для основних процесів водяної пари?
12. Що називають сухою насиченою парою? Чому дорівнює її температура? Вкажіть співвідношення між температурою сухої та вологої насиченої пари за одного і того самого тиску.
13. Як змінюється температура речовини у процесі пароутворення за умови постійності тиску? Покажіть процес пароутворення у $p-v$ -, $T-s$ - та $h-s$ -координатах.
14. Як змінюється температура насичення при зростанні тиску? Чи можливо ізотермічно стискаючи пару, з температурою вище критичної, сконденсувати її у рідину?
15. Запишіть рівняння, що визначає ступінь сухості водяної пари. Вкажіть співвідношення між ступенем сухості та ступенем вологості водяної пари. Наведіть вираз для визначення питомого об'єму вологої пари.
16. Як буде змінюватись температура вологої пари при зростанні в ній конденсату, за умови незмінності його тиску?
17. Чому дорівнює кількість енергії у формі теплоти, що витрачається на пароутворення? Яку назву має енергія, що витрачається на підігрів 1 кг води від 0°C до температури кипіння?
18. Вкажіть співвідношення між теплотою, яка витрачається на роботу розширення у процесі пароутворення, і теплотою, що витрачається на переборення сил міжмолекулярної взаємодії.
19. Чому дорівнює повна теплота утворення вологої пари зі ступенем сухості x ?
20. Що називають перегрітим паром? Що таке ступінь перегріву пари?
21. Чому дорівнює зміна внутрішньої енергії у процесі пароутворення? Чому дорівнює внутрішня енергія: а) рідини, що кипить; б) води при $t = 0^\circ\text{C}$; в) вологої пари зі ступенем сухості x ?
22. Що представляють собою ізобари у $T-s$ - та $h-s$ -діаграмах в області пари: а) вологої; б) перегрітої?
23. Чому дорівнює теплоємність водяної пари у критичній точці?
24. Чи можливо при ізохорному процесі охолодження перегріту пару перевести у рідину? Чи можна в адіабатному процесі розширення суху насичену пару перевести у рідину? Чи можливо в ізобарному процесі відведення теплоти перегріту пару перевести в рідину?
25. Чому дорівнює робота розширення пари в ізотермічному процесі?
26. Як змінюється ступінь сухості пари при адіабатному розширенні? Що собою представляє показник адіабати для водяної пари: а) вологої насиченої; б) сухої насиченої; в) перегрітої?
27. Як змінюється теплота пароутворення рідини із зростанням тиску? У якому випадку вона дорівнює нулю?
28. Маємо набір параметрів термодинамічних процесів для водяної пари: а) зміна внутрішньої енергії та ентальпії в ізотермічному процесі; б) теплота адіабатного процесу; в) робота ізохоричного процесу. В якому з цих процесів вказані величини будуть дорівнювати нулю?

10. СУМІШІ ГАЗІВ. ВОЛОГЕ ПОВІТРЯ І ЙОГО ТЕРМОДИНАМІКА

- Газові суміші, способи задання, основні характеристики
- Парогазові суміші. Вологе повітря, його термодинамічні особливості
- Термодинамічні параметри стану вологого повітря
- Адіабатична температура, температура “мокрого” термометра, вимірювання вологості повітря
- Термодинамічні процеси вологого повітря, їх аналіз за допомогою h – d -діаграми
- Процеси змішування. Змішування вологого повітря. Кондиціювання

Будь-який газ може бути зволожений певною кількістю водяної пари, аміаком, парами спирту чи інших речовин. У техніці часто використовують вологу газову суміш, утворену із продуктів згоряння органічного палива, до складу якої обов’язково входить атмосферне повітря, у якому присутня водяна пара і яке має назву “вологе повітря”.

З цим поняттям ми зустрічаємось як у повсякденному житті, коли вранці за сніданком чуємо повідомлення про стан атмосферного повітря, особливо в частині його відносної вологості, так і при вирішенні різних технічних питань, як, наприклад, проектуванні систем кондиціювання, призначених для підтримки у приміщеннях необхідної вологості та температури, розробці сушильних камер, у яких відбувається підсушування різних матеріалів, аналізі термодинамічних процесів у градирнях теплоелектроцентралей (ТЕЦ), де за рахунок випаровування води у повітря відбувається її охолодження тощо.

Саме це вимагає глибокого вивчення особливих властивостей газових сумішей взагалі, так і окремих часткових їх випадків, де основним компонентом виступає вологе повітря.

10.1. Газові суміші, способи задання, основні характеристики

У термодинамічній системі елементом, за допомогою якого відбувається її взаємодія з навколишнім середовищем, виступає робоче тіло – макроскопічна система великого числа частинок – атомів чи молекул, з масою спокою і яку ще називають *речовиною*.

Існують різні класифікації речовин залежно від галузі науки, яка їх вивчає, але у термодинаміці найбільш часто використовують поділ на *чисті речовини* та *суміші* (розчини). Чистою називають речовину, яка має сталі фізичні властивості, постійний склад або структуру, складається з однакових атомів та не має інших домішок. Чиста речовина може виступати у вигляді елементів або хімічних сполук. Прикладами чистих речовин можуть бути вода, етиловий спирт, азот, аміак, хлористий натрій, залізо тощо. Однак, у природі, і в тому числі в термодинамічних процесах, речовина використовується переважно у вигляді сумішей як сукупності кількох різних чистих речовин, що хімічно не взаємодіють між собою, при цьому розрізняють суміші *однорідні* та *неоднорідні*. Прикладами сумішей може бути повітря, яке складається з азоту, кисню та інших газів, водоаміачні розчини, різні сплави металів тощо. Чисті речовини, які утворюють суміш називають *компонентами*.

У теплотехнічній практиці людина найбільш часто використовує як термодинамічне робоче тіло різні **газові суміші**: паливну суміш у двигунах, вологе повітря, димові гази, доменний чи світільний газ тощо. Знання властивостей цих сумішей необхідні спеціалістам різного профілю при розрахунках різноманітних теплоенергетичних агрегатів.



Під газовою сумішшю розуміють механічну суміш окремих газів, що не вступають між собою у хімічні реакції, при цьому кожен компонент суміші зберігає свої властивості і веде себе так, якби він один займав весь об'єм. Термодинамічні властивості суміші газів визначаються як адитивні величини.

Суміші бувають змінного та постійного складів. Компоненти суміші можуть при змінах параметрів змінювати свій агрегатний стан. Якщо в інтервалі робочих температур один із компонентів здатний конденсуватись, то така суміш має назву **парогазової** або **вологого газу**. До таких компонентів, що мають невеликий діапазон зміни температури, у межах якого відбувається зміна агрегатного стану, відносять водяну пару, аміак, пару спирту тощо. Компоненти, що конденсуються, називають парами, а ті, що не конденсуються, – газом.

Практичний інтерес викликає вивчення сумішей, що складаються з ідеальних газів. Така суміш називається ідеально-газовою сумішшю. Закономірності її термодинамічної поведінки можна з певною точністю використовувати для багатьох реальних газових сумішей при невеликих тисках.

Кожний компонент, що входить до складу суміші газів поводить себе так, ніби він один займає весь об'єм суміші і створює тиск на стінки посудини незалежно від наявності інших компонентів. Такий тиск, що створює окремий компонент, якби він знаходився в тій самій кількості при температурі суміші і займав весь об'єм суміші, називається **парціальним** (лат. – *partialis* – частковий, від слова *pars* – частина). Парціальний тиск i -го компонента для ідеальних газів можна розрахувати за рівнянням стану:

$$p_i = \frac{m_i \cdot R_i \cdot T_{\text{сум}}}{V_i}, \quad (10.1)$$

де m_i – маса i -го компонента суміші; R_i , V_i – газова стала та об'єм i -го компонента; $T_{\text{сум}}$ – температура суміші.

Загальний тиск суміші газів дорівнює сумі парціальних тисків кожного компонента:

$$p_{\text{сум}} = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum_{i=1}^n p_i, \quad (10.2)$$

де n – кількість компонентів суміші.

Співвідношення (10.2) є математичним виразом **закону Дальтона**, сформульований ним у 1801 році. Джон Дальтон (1766–1844) – англійський провінціальний учитель-самоук, хімік, метеоролог. Проявив себе у багатьох галузях науки та природознавства, відомий за такою хворобою як дальтонізм, маючи яку, він виявив її випадково, коли, описуючи колір квітки однієї рослини, повністю розійшовся у визначенні її кольору з іншими науковцями.

Опис стану ідеально-газових сумішей відрізняється від опису ідеального газу. Так, для опису стану ідеального газу достатньо знати два параметри, а для опису стану суміші газів крім цього, необхідно знати ще й її **склад**, який може бути заданий трьома способами: масовими, об'ємними або мольними частками компонентів.

Під **масовою часткою** g_i розуміють відношення маси компонента m_i до маси суміші $m_{\text{сум}}$:

$$g_i = \frac{m_i}{m_{\text{сум}}}; \quad g_2 = \frac{m_2}{m_{\text{сум}}}; \quad \dots; \quad g_n = \frac{m_n}{m_{\text{сум}}}.$$

При цьому буде справедливе наступне співвідношення:

$$g_1 + g_2 + \dots + g_m = \sum_{i=1}^n g_i = 1. \quad (10.3)$$

Сума мас всіх складових дорівнює масі суміші: $m_1 + m_2 + \dots + m_n = m_{\text{сум}}$.

Масові частки, як правило, задають у відсотках.

В ідеально-газовій суміші компонент знаходиться під сумарним тиском суміші $p_{\text{сум}}$ і займає певний об'єм, але якби знаходився під парціальним тиском p_i , то його об'єм становив би у такому випадку V_i . Цей об'єм, який займає компонент суміші при температурі та тиску суміші, називають **парціальним** або **приведеним об'ємом**.

Відношення парціального об'єму V_i компонента до об'єму суміші $V_{\text{сум}}$ називається **об'ємною часткою** і визначається через наступний вираз:

$$r_1 = \frac{V_1}{V_{\text{сум}}}; \quad r_2 = \frac{V_2}{V_{\text{сум}}}; \quad \dots; \quad r_n = \frac{V_n}{V_{\text{сум}}}.$$

Тоді:

$$V_1 + V_2 + \dots + V_n = \sum_{i=1}^n V_i = V_{\text{сум}}, \quad \text{а} \quad r_1 + r_2 + \dots + r_n = 1. \quad (10.4)$$

Вираз (10.4) – математична форма запису **закону Амага**, аналогічного закону Дальтона, але відносно об'єму суміші, за яким припускається адитивність парціальних об'ємів, тобто, загальний об'єм суміші дорівнює сумі індивідуальних об'ємів V_i . Сформулював цей закон Еміль Амага (1841–1915), французький фізик, член Паризької академії наук, відомий своїми працями в області молекулярної фізики.

Виходячи із визначення парціального об'єму, за законом Бойля–Маріотта для кожного компонента можна записати співвідношення $p_i V_{\text{сум}} = m_i R_i T_{\text{сум}}$ та $p_{\text{сум}} V_i = m_i R_i T_{\text{сум}}$, звідки $p_i V_{\text{сум}} = p_{\text{сум}} V_i$, і тоді:

$$\frac{p_1}{p_{\text{сум}}} = \frac{V_1}{V_{\text{сум}}} = r_1; \quad \frac{p_2}{p_{\text{сум}}} = \frac{V_2}{V_{\text{сум}}} = r_2; \quad \dots; \quad \frac{p_n}{p_{\text{сум}}} = \frac{V_n}{V_{\text{сум}}} = r_n.$$

Звідси

$$p_1 = r_1 p_{\text{сум}}; \quad p_2 = r_2 p_{\text{сум}}; \quad \dots; \quad p_n = r_n p_{\text{сум}}. \quad (10.5)$$

Парціальний тиск кожного компонента дорівнює добутку загального тиску суміші на її об'ємну частку. Рівняння (10.5), як правило, використовують при технічних розрахунках і випробуванні теплових установок. Об'ємні частки компонентів визначають спеціальними приладами – газоаналізаторами.

Іноді буває зручно задати склад суміші мольними (молярними) частками.

Мольною (молярною) часткою x_i називають відношення кількості молів компонента n_i до кількості молів суміші газів $n_{\text{сум}}$. Молярну частку можна звести до об'ємної. Дійсно,

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{сум}}} = \frac{m_i \mu_{\text{сум}}}{\mu_i m_{\text{сум}}} = \frac{\rho_i V_i \mu_{\text{сум}}}{\mu_i \rho_{\text{сум}} V_{\text{сум}}}, \quad (10.6)$$

де ρ_i , $\rho_{\text{сум}}$ – відповідно густина i -го компонента і газової суміші; $\mu_{\text{сум}}$ – уявна молярна маса, яку мав би умовно однорідний газ, у якого кількість молів та маса дорівнюють кількості молів і масі суміші:

$$\mu_{\text{сум}} = m_{\text{сум}} / n_{\text{сум}}. \quad (10.7)$$

Враховуючи, що $\rho_i / \rho_{\text{сум}} = \mu_i / \mu_{\text{сум}}$, рівняння (10.6) після спрощення набуде вигляду:

$$x_i = \frac{V_i}{V_{\text{сум}}} = r_i. \quad (10.8)$$

Отже, для ідеально-газової суміші, об'ємна частка відповідає його молярній частці. Знайдемо співвідношення між масовими і об'ємними частками, для чого використаємо закон Авогадро та рівняння Менделєєва–Клапейрона:

$$g_i = \frac{m_i}{m_{\text{сум}}} = \frac{\rho_i V_i}{\rho_{\text{сум}} V_{\text{сум}}} = \frac{\rho_i}{\rho_{\text{сум}}} r_i = \frac{\mu_i}{\mu_{\text{сум}}} r_i = \frac{R_{\text{сум}}}{R_i} r_i, \quad (10.9)$$

$$r_i = \frac{g_i R_i}{R_{\text{сум}}} = \frac{g_i \mu_{\text{сум}}}{\mu_i} = \frac{g_i \rho_{\text{сум}}}{\rho_i}, \quad (10.10)$$

де $R_{\text{сум}}$ – газова стала суміші.

Розглянемо ще деякі, крім способів задання, параметри, що характеризують газові суміші. До них відносять такі характеристики, як *уявна молярна маса та газова стала суміші*.

Поняття уявної (або середньої) молярної маси суміші дає можливість розглядати суміш як деякий “новий” ідеальний однорідний газ, що суттєво спрощує розрахунки. Знайдемо вирази для визначення уявної молярної маси.

З визначення молярної маси $\mu_i = m_i / n_i$ знайдемо, що $n_i = m_i / \mu_i$ і тоді:

$$\sum_{i=1}^n n_i = n_{\text{сум}} = \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\mu_i}. \quad (10.11)$$

Підставляючи (10.10) у (10.6), отримаємо:

$$\mu_{\text{сум}} = \frac{m_{\text{сум}}}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\mu_i}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{g_i}{\mu_i}}. \quad (10.12)$$

Останнє рівняння можна переписати у наступному вигляді:

$$\mu_{\text{сум}} = \frac{1}{\frac{g_1}{\mu_1} + \frac{g_2}{\mu_2} + \dots + \frac{g_n}{\mu_n}} = \frac{1}{g_1 \frac{R_1}{R_{\mu}} + g_2 \frac{R_2}{R_{\mu}} + \dots + g_n \frac{R_n}{R_{\mu}}} = \frac{R_{\mu}}{\sum_{i=1}^n g_i R_i}. \quad (10.13)$$

Якщо суміш задана об'ємними частками, то можна записати:

$$\mu_{\text{сум}} = r_1 \mu_1 + r_2 \mu_2 + \dots + r_n \mu_n = \sum_{i=1}^n r_i \mu_i. \quad (10.14)$$

Знайшовши уявну молярну масу, визначимо газову сталу суміші із співвідношення:

$$R_{\text{сум}} = \frac{R_{\mu}}{\mu_{\text{сум}}} = R_{\mu} \left(\frac{g_1}{\mu_1} + \frac{g_2}{\mu_2} + \dots + \frac{g_n}{\mu_n} \right) = R_{\mu} \sum_{i=1}^n \frac{g_i}{\mu_i} = 8314 \sum_{i=1}^n \frac{g_i R_i}{R_{\mu}} = \sum_{i=1}^n g_i R_i. \quad (10.15)$$

Газову сталу суміші можна визначити за відомою уявною молекулярною масою суміші, за формулою:

$$R_{\text{сум}} = \frac{8314,2}{\mu_{\text{сум}}}. \quad (10.16)$$

Визначимо $\mu_{\text{сум}}$ та $R_{\text{сум}}$ для випадку, коли суміш задана об'ємними частками.

Оскільки $\mu_{\text{сум}} v_{\text{сум}} = \sum_{i=1}^n \mu_i v_i$, то:

$$\mu_{\text{сум}} = \sum_{i=1}^n \mu_i \frac{v_i}{v_{\text{сум}}} = \sum_{i=1}^n \mu_i r_i = R_{\mu} \sum_{i=1}^n \frac{r_i}{R_i}. \quad (10.17)$$

Середня молекулярна маса суміші дорівнює сумі добутків об'ємних часток на молекулярні маси окремих компонентів суміші. Тоді газова стала суміші:

$$R_{\text{сум}} = \frac{R_{\mu}}{\sum_{i=1}^n \mu_i r_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{r_i}{R_i}}. \quad (10.18)$$

Запишемо рівняння стану для кожного компонента суміші:

$$p_1 V_{\text{сум}} = m_1 R_1 T_{\text{сум}}; p_2 V_{\text{сум}} = m_2 R_2 T_{\text{сум}}; \dots; p_n V_{\text{сум}} = m_n R_n T_{\text{сум}}.$$

Для всієї суміші останнє рівняння прийме наступний вигляд:

$$\sum_{i=1}^n p_i V_{\text{сум}} = \sum_{i=1}^n m_i R_i T_{\text{сум}}. \quad (10.19)$$

Враховуючи закон Дальтона, рівняння (10.18) можна записати таким чином:

$$p_{\text{сум}} V_{\text{сум}} = m_{\text{сум}} T_{\text{сум}} \sum_{i=1}^n g_i R_i = m_{\text{сум}} T_{\text{сум}} R_{\text{сум}}. \quad (10.20)$$



Уявна молярна маса $\mu_{\text{сум}}$ або питома газова постійна суміші $R_{\text{сум}}$, можуть розглядатись як "ідентифікатор" суміші, оскільки будь-яка із цих величин дозволяє відрізнити одну суміш від іншої.

На завершення, вкажемо ще одну характеристику газової суміші – **густину**, вираз якої залежно від способу задання, буде мати наступний вигляд:

$$\rho_{\text{сум}} = \sum_{i=1}^n r_i \rho_i = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{g_i}{\rho_i}}. \quad (10.21)$$

10.2. Парогазові суміші. Вологе повітря, його термодинамічні особливості

Як уже зазначалось, вологе повітря являє собою один з часткових випадків газової суміші, але такої суміші, яку необхідно розглядати окремо, оскільки не всіма загальними закономірностями, справедливих для сумішей, можна при цьому скористатись. Чому так?

Відомо, що атмосферне повітря має обмежену можливість поглинати вологу ззовні. Тому, якщо при розрахунках сушильного агрегату неправильно визначити кількість повітря, що проходить через нього, то може статися так, що його буде недостатньо і тоді частина вологи, що випаровувалась, не буде винесена із агрегату або якщо повітря буде проходити більше, ніж потрібно, то частина його не буде використана. І те, й інше економічно недоцільно.

Газоподібні продукти згорання, покидаючи котельний агрегат, мають відносно високу температуру і, відповідно, значний запас внутрішньої енергії. Частину її, як правило, використовують у водяному економайзері (пристрій для підігріву живильної води, яка поступає у котел) і в повітрянагрівнику для збільшення температури повітря, що надходить у топку. При

розрахунку пристроїв, в яких підігрівається вода або повітря, не допускається, щоб температура газів у них знижувалась до температури конденсації водяної пари, оскільки, осідаючи на стінках цих пристроїв, конденсат викличе корозію і скоротить термін їх експлуатації.

Наведені приклади показують необхідність знання властивостей вологого повітря і, насамперед, його термодинамічних характеристик.

Атмосферне повітря завжди є вологим, тобто представляє собою суміш сухого повітря і водяної пари та відноситься до типових парогазових сумішей. У свою чергу, сухе повітря включає такі гази, як азот, кисень, інертні гази – аргон та неон, діоксид вуглецю. Частки і співвідношення цих газів довідково наведено у таблиці 10.1.

Таблиця 10.1 – Склад чистого сухого атмосферного повітря біля земної поверхні

Назва компонента	Молярна маса, кг/кмоль	Формула	Частка	
			об'ємна, %	масова, %
1. Азот	28,013	N ₂	0,78	0,76
2. Кисень	31,99	O ₂	0,21	0,23
3. Інертні гази (аргон, неон)	39,95; 20,18	Ar, Ne	0,009	0,013
4. Діоксид вуглецю	44,01	CO ₂	0,0003	0,0005

Крім цього, у незначній кількості у сухому повітрі знаходиться гелій, водень, озон, інертні гази ксенон і криптон. При розрахунку станів і процесів сухе повітря вважають одним компонентом з уявною молярною масою 28,96 кг/кмоль.

Для практики є цікавим вологе повітря за атмосферного чи близького до нього тиску, в інтервалі температур, обмеженому не нижче $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. За цих параметрів сухе повітря може знаходитися лише в газоподібному стані, тоді як вода – у паровій, рідкій або твердій фазах, залежно від температури суміші. Отже, вологе повітря являє собою таку суміш газів, один із компонентів якого – водяна пара, при зниженні температури може переходити в іншу фазу (рідку чи тверду) і в результаті цього випадати із суміші. Тому кількість водяної пари у ній не може бути довільною; залежно від температури і тиску суміші вона у вологому повітрі не може перевищувати певного визначеного значення. Це є принциповою відмінністю вологого повітря від звичайних ідеально-газових сумішей.

Необхідно також відмітити різницю між поняттями “волога пара” і “вологе повітря”.

Під вологою парою розуміють суміш сухої насиченої пари і дрібнодисперсних краплинок води, а вологе повітря – суміш сухого повітря та перегрітої або, що досить рідко, сухої насиченої пари. Отже, вологе повітря – це суміш ідеального і реального (водяна пара) газів.

Оскільки будемо вивчати вологе повітря при тисках близьких до атмосферного, очевидно, що з достатньою для технічних розрахунків точністю можна розглядати і сухе повітря, і водяну пару, що міститься у ньому, як ідеальні гази. У справедливості цього положення можна переконатися на такому прикладі. При $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ тиск насиченої водяної пари становить 12,3 кПа, а її питомий об'єм за цих параметрів $v'' = 12,03\text{ м}^3/\text{кг}$. Звідси коефіцієнт стисливості $z = pv/RT$ для такої пари становить 0,997, що всього на 0,3 % відрізняється від коефіцієнта стисливості для ідеального газу ($z_{id.} = 1$). Саме ж повітря за температури $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ і атмосферного тиску має питомий об'єм $v = 0,917\text{ м}^3/\text{кг}$, і для нього при цих параметрах $z = 1,000$. Це дозволяє при аналізі термодинамічних властивостей вологого повітря використовувати залежності, сформульовані раніше для ідеально-газових сумішей.

Позначивши парціальний тиск сухого повітря через $p_{нов}$, парціальний тиск водяної пари через p_n і тиск суміші, тобто вологого повітря, через p , отримаємо за законом Дальтона:

$$p = p_{нов} + p_n. \quad (10.22)$$

Оскільки, зазвичай, **тиск вологого повітря** дорівнює атмосферному тиску B (іноді його ще називають барометричним), то можна записати:

$$B = p = p_{\text{нов}} + p_n. \quad (10.23)$$

Об'єм і температура водяної пари та сухого повітря будуть такими самими, як і для всієї суміші:

$$V = V_{\text{сух.нов}} = V_{\text{пар}}; \quad t = t_{\text{сух.нов}} = t_{\text{пар}}. \quad (10.24)$$

Маса суміші дорівнює сумі маси сухого повітря та водяної пари:

$$m = m_{\text{сух.нов}} + m_{\text{пар}}. \quad (10.25)$$

Чим більше водяної пари знаходиться у пароповітряній суміші, тим більший парціальний тиск водяної пари в суміші. Однак парціальний тиск водяної пари у вологому повітрі не може бути вищим p_n – **тиску насичення** при заданій температурі вологого повітря, тобто:

$$p_n \leq p_n. \quad (10.26)$$

Максимальний парціальний тиск водяної пари у вологому повітрі p_n визначається лише температурою суміші і не залежить від її тиску p .

Властивості та поведінка вологого повітря також значною мірою залежить від густини та стану водяної пари у ньому.

Будемо називати вологе повітря, в якому парціальний тиск пари $p_n < p_n$, **ненасиченим**, а повітря, у якого $p_n = p_n$, – **насиченим**. Водяна пара, що міститься в ненасиченому вологому повітрі (тобто пара, в якій $p_n < p_n$), знаходиться у **перегрітому** стані.

Оскільки, температура потрійної точки води $t_A = 0,01^\circ\text{C}$, то при конденсації водяної пари з температурою, яка менша t_A , утворюється лід або іній, а при конденсації пари з температурою, вищою за неї, – рідина. Таким чином, можна умовно виділити три області станів вологого повітря:

- 1) ненасичене (включає в себе перегріту водяну пару, для якої $p_n < p_n$);
- 2) насичене (включає в себе насичену водяну пару у рівновазі з рідиною, $t > t_A$);
- 3) насичене (включає насичену водяну пару у рівновазі із льодом та інєм, $t < t_A$).

Якщо знижувати температуру ненасиченого вологого повітря, зберігаючи його тиск постійним, тобто виконуючи ізобарний процес, то можна досягти стану насичення, що очевидно із p – v -діаграми водяної пари вологого повітря (рис. 10.1). При цьому перегріта водяна пара, що має початкову температуру t_1 (т. 1, рис. 10.1), буде охолоджена до t_2 , для якої тиск пари відповідає стану насичення (т. 2), і за подальшого зниження температури із повітря почне випадати волога та зменшуватися парціальний тиск пари. Це явище зустрічається у повсякденному житті, оскільки атмосферне повітря завжди містить певну кількість водяної пари, і при зниженні температури воно стає насиченим, про що свідчить поява туману або роси.

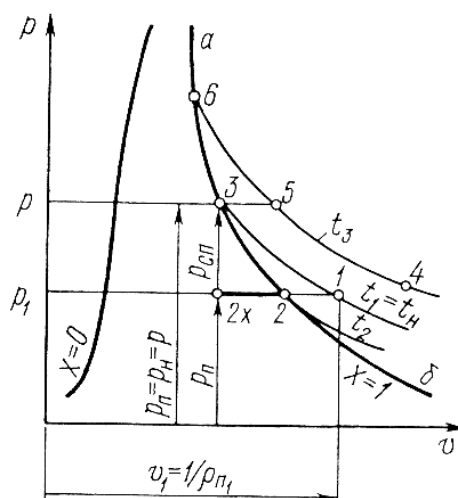


Рис. 10.1 – Зміна стану водяної пари при ізобарному охолодженні вологого повітря

Температура, при якій тиск p_n стає рівним тиску p_n , називається **температурою точки роси**. У нашому випадку – це температура t_2 .

Наведемо ще деякі пояснення до рис. 10.1. У точці 1 абсолютна вологість (густина водяної пари) повітря буде становити:

$$\rho_{m1} = \frac{1}{v_1}. \quad (10.27)$$

При подальшому ізобарному стисненні вологого повітря відбувається процес конденсації водяної пари (процес 2–2х). При цьому парціальні тиски сухого повітря та водяної пари залишаються незмінними внаслідок конденсації водяної пари і випадання її з повітря.

Якщо процес стиснення проходить в ізотермічних умовах (лінія 1–3), то абсолютна вологість, а також густина і парціальний тиск водяної пари будуть зростати. При цьому парціальний тиск сухого повітря буде зменшуватись. Це відбувається, поки парціальний тиск пари не досягне тиску насичення (т. 3). Таким чином, у точці 3 буде знаходитись тільки суха насичена пара. Саме тому наведений процес дає можливість стверджувати, що за певних значень температури і тиску, маса водяної пари у повітрі не може перевищувати певної максимально можливої величини.

10.3. Термодинамічні параметри стану вологого повітря

Розглянемо деякі нові поняття, які зручно використовувати при вивченні процесів вологого повітря. Наприклад, застосування вологого повітря у сушильній техніці вимагає знати його поглинальну здатність для водяної пари. У процесах конденсації та випаровування, маса вологого повітря може змінюватись, тому його склад зручніше визначати не за відношенням до повної маси, а краще за відношенням до маси компонента, який при цьому залишається незмінним, а саме, маси сухого повітря. Саме це потребує використання певних особливих параметрів стану вологого повітря, до яких, у першу чергу, відносять вологовміст, абсолютну і відносну вологість.

Розглянемо їх детальніше.

Називатимемо **масовим вологовмістом** d відношення масової кількості вологи $G_{води}$, що міститься у вологому повітрі, до масової кількості сухого повітря $G_{нов}$:

$$d = \frac{G_{води}}{G_{нов}} = \frac{\rho_n}{\rho_{сух.нов}}, \quad \frac{\text{кг}_{\text{пару}}}{\text{кг}_{\text{сух.нов}}}. \quad (10.28)$$

Відповідно, вологовміст d являє собою масу вологи (в кілограмах), що припадає на 1 кг сухого повітря чи, що те саме, на $(1 + d)$ кг вологого повітря. Також можна вологовміст виразити у грамах вологи на 1 кг сухого повітря.

Таблиця 10.2 – Залежність максимально можливого вологовмісту від температури

$t, ^\circ\text{C}$	–20	–10	0	10	20	30	40	50	60
$d, \text{г/кг}_{\text{сух.нов}}$	0,77	1,79	3,80	7,63	14,7	27,3	48,9	86,3	152,0

Кількість вологи, яка може максимально знаходитись у повітрі за атмосферного тиску, залежить від його температури, значно зростаючи при її підвищенні, як це показано у таблиці 10.2. Однак, цей параметр зручний тим, що при аналізі процесу нагріву або охолодження повітря, початкова кількість вологи у повітрі залишається незмінною.

Інколи виявляється зручніше мати справу з числом молей водяної пари і сухого повітря. У цьому випадку можна визначити **мольний вологовміст** d_μ як відношення числа молей водяної пари до числа молей сухого повітря. Число молей водяної пари в суміші дорівнює величині $G_{води}/\mu_{води}$, а число молей сухого повітря – величині $G_{нов}/\mu_{нов}$, де $\mu_{води}$ та $\mu_{нов}$ – молекулярні маси відповідно води та повітря. Звідси випливає, що:

$$d_\mu = \frac{\mu_{нов} G_{води}}{\mu_{води} G_{нов}}. \quad (10.29)$$

Оскільки $\mu_{нов} = 28,964$, а $\mu_{води} = 18,016$, то, враховуючи (10.28), отримуємо:

$$d_\mu = 1,61d \quad (10.30)$$

або

$$d = 0,622d_\mu. \quad (10.31)$$

Величини d та d_μ характеризують вологе повітря, в якому вода може знаходитися як у вигляді пари, так і у вигляді краплин вологи або кристаликів льоду (снігу).

Рівняння Клапейрона для одного моля сухого повітря має вигляд:

$$p_{нов} V_\mu = \mu RT; \quad (10.32)$$

тут V_μ – об'єм, що займає один моль сухого повітря.

Якщо мольний вологовміст дорівнює d_μ , то для x молей води, що займають той же об'єм V , рівняння Клапейрона матиме вигляд:

$$p_n V = x \mu RT. \quad (10.33)$$

Поділивши (10.33) на (10.32), отримуємо:

$$d_{\mu_n} = \frac{p_n}{p_{нов}} = \frac{p_n}{p - p_n}, \quad (10.34)$$

звідки, враховуючи (10.23), маємо для випадку, коли вологе повітря знаходиться при атмосферному (барометричному) тиску ($p = B$):

$$d_{\mu_n} = \frac{p_n}{B - p_n}. \quad (10.35)$$

Враховуючи вираз (10.31), знайдемо:

$$d_n = 0,622 \frac{p_n}{p - p_n}, \quad (10.36)$$

і для випадку, коли вологе повітря знаходиться при атмосферному тиску:

$$d_n = 0,622 \frac{p_n}{B - p_n}. \quad (10.37)$$

Підкреслимо, якщо величини d та d_μ , що визначаються відношеннями (10.28) і (10.29), характеризують вологе повітря, в якому вода може знаходитися як у вигляді пари, так і у вигляді краплин вологи (туман) або кристаликів льоду (іній), то вирази (10.34)–(10.37) стосуються випадку, коли волога міститься у вигляді пари, оскільки лише при цьому можна застосувати рівняння ідеального газу (10.33). Тому величини d та d_μ , що фігурують у цих відношеннях, мають індекс “ n ”. Параметри d_n та d_{μ_n} називають **паровмістом**.

Парціальний тиск водяної пари p_n у вологому повітрі може змінюватися у межах від нуля для сухого повітря, до тиску B – для чистої водяної пари. Із рівнянь (10.35) та (10.37) випливає, що величини d_{μ_n} та d_n відповідно змінюються від нуля (сухе повітря) до безмежності (для чистої водяної пари, температура якої дорівнює температурі насичення при заданому тиску або дещо більшій їй).

Максимально можливий паровміст для заданої температури вологого повітря можна визначити із рівнянь (10.34) – (10.37), якщо замість парціального тиску пари p_n підставити його максимальне значення, тобто тиск насичення при цій температурі p_n . Тоді:

$$d_{\mu_n} = \frac{p_n}{B - p_n}; \quad (10.38)$$

$$d_n = 0,622 \frac{p_n}{B - p_n}. \quad (10.39)$$

Із цих співвідношень випливає, що максимальний паровміст залежить, по-перше, від тиску вологого повітря (барометричного тиску B) і, по-друге, від його температури, так як величина p_n однозначно визначається температурою. Оскільки тиск насичення водяної пари збільшується із зростанням температури, то, відповідно, чим вища температура повітря, тим вищий його максимальний паровміст.

Із рівнянь (10.38) та (10.39) для випадку $p = B$ випливає, зокрема, що при температурі 100°C , коли тиск насичення водяної пари дорівнює барометричному, величини d_{μ_n} та d_n прямують до безмежності (оскільки різниця $B - p_n$ перетворюється на нуль).

Введемо ще одне поняття, зручне для опису вологого повітря, – відносну вологість.



Відносною вологістю називають відношення парціального тиску водяної пари, що міститься у вологому повітрі, до тиску її насичення при заданій температурі (тобто до максимально можливого парціального тиску водяної пари при цій температурі):

$$\varphi = \frac{p_n}{p_n}. \quad (10.40)$$

Величина відносної вологості зазвичай виражається у відсотках. Оскільки $0 \leq p_n \leq p_n$, то $0 \leq \varphi \leq 100\%$. Для сухого повітря відносна вологість $\varphi = 0$; для насиченого вологого повітря $\varphi = 100\%$.

Між відносною вологістю і вологовмістом можна записати наступну залежність:

$$\varphi = \frac{d}{d + 0,622} \cdot \frac{p}{p_n}. \quad (10.41)$$

Відносна вологість сама по собі повністю не характеризує вміст пари у вологому повітрі; для цього потрібно ще знати температуру вологого повітря, яка однозначно визначає величину p_n . Якщо паровміст повітря залишається постійним, а температура повітря зростає, то відносна вологість повітря зменшується, оскільки зі збільшенням температури зростає і тиск насичення p_n водяної пари.

Крім цього, також використовується відношення:

$$\psi = \frac{d}{d_{\max}} = \frac{d_n}{d_n}, \quad (10.42)$$

що називається **ступенем насичення**.

Звідси, враховуючи (10.37) та (10.39), отримуємо:

$$\psi = \frac{p_n}{p_n} \frac{B - p_n}{B - p_n} \quad (10.43)$$

або

$$\psi = \varphi \frac{B - p_n}{B - p_n}. \quad (10.44)$$

Якщо температура вологого повітря не надто велика, та тиск насичення p_n (а, отже, парціальний тиск $p_n \leq p_n$) малий порівняно з барометричним B , то можна вважати, що ступінь насичення майже відповідає відносній вологості:

$$\psi \approx \varphi. \quad (10.45)$$

Крім відносної вологості, ще використовують поняття абсолютної вологості:



Під абсолютною вологістю розуміють парціальний тиск водяної пари p_n у вологому повітрі, який зазвичай виражається у міліметрах ртутного стовпчика (нагадаємо, що 1 мм рт. ст. = 133,322 Па).

Інколи абсолютною вологістю називають масу водяної пари у грамах, що міститься в 1 м³ вологого повітря:

$$a = \frac{m_{в.п.}}{V_{в.пов}}. \quad (10.46)$$

Водяна пара у вологому повітрі займає той самий об'єм, що й вологе повітря, тому:

$$a = \frac{m_{в.п.}}{V_{в.пов}} = \frac{m_{в.п.}}{V_{в.п.}} = \rho_{п.}, \quad (10.47)$$

тобто абсолютна вологість повітря чисельно дорівнює густині водяних парів.

Вологе повітря в стані насичення має максимальну густину водяних парів, що дорівнює густині сухої насиченої пари:

$$\rho_{п.}^{\max} = p_n(t) = \rho'' = a_{\max}. \quad (10.48)$$

Чисельно ці дві величини – парціальний тиск водяної пари в міліметрах ртутного стовпчика і маса водяної пари в грамах на 1 м³ вологого повітря – майже рівні, а при температурі 15,7 °C однозначно відповідають одна одній. Справедливість останнього твердження нескладно довести наступним чином.

Розглянемо рівняння Клапейрона для деякої кількості водяної пари масою G , що займає об'єм V :

$$p_n V = G R_n T.$$

У цьому співвідношенні, як відомо, p_n виражається у паскалях, V – кубічних метрах, G – кілограмах, R_n – у джоулях, поділених на кілограм і на градус, T – у градусах Кельвіна. Якщо ж p_n виражено в міліметрах ртутного стовпчика, а G – у грамах, то це рівняння запишеться наступним чином:

$$\frac{p_n}{7,5 \cdot 10^{-3}} V = \frac{G}{10^3} R_n T.$$

Оскільки p_n та G/V і є тими двома визначеннями абсолютної вологості, про яку йшла мова раніше, то очевидно, що температура, при якій ці величини чисельно дорівню-

ють одна одній, тобто коли $p_n/(G/V) = 1$, визначається із рівняння наступним чином (нагадаємо, що $R_n = 461,526$ Дж/кг·К):

$$T = p_n \cdot \frac{V}{G} \cdot \frac{10^6}{7,5 \cdot 4602} = \frac{10^6}{7,5 \cdot 4602} = 288,84 \text{ К, тобто } 15,7 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Розглянемо тепер питання про розрахунок густини вологого повітря.

Відповідно до рівняння (10.18), газова стала суміші двох ідеальних газів – сухого повітря і водяної пари – визначається виразом:

$$R_{\text{сум}} = \frac{8314}{r_{\text{нов}} \mu_{\text{нов}} + r_n \mu_n}, \quad (10.49)$$

де $r_{\text{нов}}$ та r_n – об'ємні частки відповідно сухого повітря і водяної пари у суміші. Оскільки, як відомо, об'ємні частки кожного із компонентів можуть виражатися як відношення парціального тиску газу в суміші до загального тиску суміші, то:

$$r_{\text{нов}} = \frac{p_{\text{нов}}}{p} = \frac{p - p_n}{p} \quad \text{та} \quad r_n = \frac{p_n}{p}.$$

Враховуючи те, що $\mu_{\text{нов}} = 28,96$, а $\mu_n = 18,016$, отримуємо із виразу (10.49):

$$R_{\text{сум}} = \frac{8314}{\frac{p - p_n}{p} \cdot 28,96 + \frac{p_n}{p} \cdot 18,016}$$

або, перетворивши знаменник правої частини цього співвідношення, отримаємо:

$$R_{\text{сум}} = \frac{8314}{28,96 - 10,94 \cdot \frac{p_n}{p}}. \quad (10.50)$$

Аналізуючи вираз (10.50), можна зробити висновок, що газова стала вологого повітря зі збільшенням вологості зростає. Знаючи її, запишемо рівняння стану вологого повітря:

$$\frac{p}{\rho_{\text{сум}}} = \frac{8314T}{28,96 - 10,94 \frac{p_n}{p}}, \quad (10.51)$$

звідки

$$\rho_{\text{сум}} = \frac{28,96p - 10,94p_n}{8314 \cdot T}. \quad (10.52)$$

Із цього співвідношення видно, що чим більша абсолютна чи відносна вологість повітря (тобто чим вищий парціальний тиск водяної пари у повітрі p_n), тим менша його густина. Відповідно, **вологе повітря завжди легше, ніж сухе!** Це додатково можна пояснити, порівнявши молекулярну масу водяної пари та сухого повітря: перша величина менша, ніж друга. Але, оскільки кількість водяної пари у повітрі відносно невелика, то зменшенням густини зі збільшенням вологості у практичних розрахунках можна нехтувати ($\delta\rho \approx 0,7\%$).

Крім наведеного виразу можна використовувати також наступну залежність для визначення густини вологого повітря:

$$\rho_{\text{сум}} = \rho_n \cdot \frac{1+d}{d} = \rho_{\text{сух.пов}} (1+d). \quad (10.52, a)$$

Розглянемо також взаємозв'язок між абсолютною та відносною вологістю повітря, використавши наступні співвідношення:

$$\varphi = \frac{a}{a_{\text{max}}} = \frac{\rho_n}{\rho_n^{\text{max}}} = \frac{m_n}{m_n^{\text{max}}} = \frac{p_n}{p_n^{\text{max}}} = \frac{e_n}{e_{\text{max}}},$$

де e – пружність або парціальний тиск водяної пари, Н/м²; e_{max} – максимальна пружність пари при температурі, що відповідає тиску насичення $e_{\text{max}} = p_s(t)$.

Різницю між максимальною і фактичною пружністю водяної пари при заданих температурі та тиску називають **дефіцитом вологості** (розмірність – Н/м²):

$$\Delta = e_{\text{max}} - e = p_s - p_n. \quad (10.53)$$

Оскільки $e_{\text{max}} = \frac{e}{\varphi}$, то:

$$\Delta = \frac{e}{\varphi} - e = e \left(\frac{1-\varphi}{\varphi} \right). \quad (10.54)$$

Проаналізувавши ці параметри стану повітря, також цікаво описати і калоричні властивості повітря, до яких, першочергово, відносять значення теплоємності та ентальпії.

Повна теплоємність вологого повітря – це сума теплоємності сухого повітря та водяної пари з урахуванням відповідних мас:

$$C = C_{\text{сух.пов.}} + C_n = m_{\text{пов.}} \cdot c_{p_{\text{пов.}}} + m_{\text{парі}} \cdot c_{p_{\text{парі}}}. \quad (10.55)$$

Питому теплоємність зазвичай відносять до 1 кг сухого повітря:

$$c = \frac{C}{M_{\text{сух.пов}}} = \frac{C_{\text{сух.пов.}}}{M_{\text{сух.пов}}} + \frac{C_n}{M_n} \cdot \frac{M_n}{M_{\text{сух.пов}}} = c_{\text{сух.пов.}} + c_n d. \quad (10.56)$$

Для наближених термодинамічних розрахунків приймають $c_p^{\text{сух.пов.}} \cong 1,006$ кДж/кг · К, а водяної пари – $c_p^n \cong 1,93$ кДж/кг · К. Як і у випадку з густиною, зміною теплоємності нехтуємо і приймаємо, що теплоємність вологого повітря відповідає теплоємності сухого.

Ентальпія вологого повітря, яку позначимо h , дорівнює сумі ентальпії 1 кг сухого повітря $h_{\text{пов.}}$ та ентальпії d кг водяної пари, що міститься у $(1+d)$ кг вологого повітря:

$$h = h_{\text{пов.}} + h_n d \text{ кДж/кг}_{\text{сух.пов.}}. \quad (10.57)$$

Під час розрахунку ентальпії суміші завжди важливо мати один і той самий початок відліку ентальпії кожного із компонентів. Ентальпія води відраховується від 0 °С, ентальпію сухого повітря також будемо відраховувати від 0 °С.

Пояснимо, чому це так. Відповідно до рішення VI Міжнародної конференції з властивостей водяної пари (1963 р.), нуль відліку калоричних величин для води вибраний наступним чином: прийнято, що внутрішня енергія води у потрійній точці (0,01 °С) дорівнює нулю. Фактично, ентальпія води за температури 0 °С, дорівнює 0,04 кДж/кг, що надзвичайно мало, якщо порівняти цю величину з ентальпією водяної пари при цій самій температурі (2500 кДж/кг) і тому для технічних розрахунків вологого повітря можна вважати, що ентальпія води дорівнює нулю при 0 °С, тобто відраховується від початку шкали.

Розрахуємо тепер ентальпію кожного із компонентів пароповітряної суміші.

Ентальпія водяної пари при температурі t та тиску p визначається із рівняння:

$$h_n = r_0 + \int_0^t c_p^n dt + \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp, \quad (10.58)$$

де r_0 – теплота пароутворення при $t = 0$ °C; c_p^n – теплоємність водяної пари на лінії ізобари $p_0 = 610,8$ Па = 0,006228 кгс/см² (тиск насичення при $t = 0$ °C), а останній доданок представляє собою зміну ентальпії зі зростанням тиску на ізотермі t .

Оскільки у цьому випадку водяна пара розглядається як ідеальний газ і, враховуючи, що теплоємність і ентальпія ідеальних газів не залежать від тиску, а теплоємність пари в ідеально-газовому стані c_p^n для цього відносно невеликого інтервалу температур (–50...50 °C), змінюється у діапазоні 1,855–1,864 кДж/кг·К, то вона може бути прийнята постійною із середнім значенням $c_p^n = 1,86$ кДж/кг·К, а вираз (10.58) можна суттєво спростити:

$$h_n = r_0 + c_p^n t. \quad (10.59)$$

Якщо врахувати, що теплота пароутворення $r_0 = 2501$ кДж/кг, то:

$$h_n = 2501 + 1,86t. \quad (10.60)$$

Ентальпія сухого повітря. Сухе повітря також розглядається як ідеальний газ. Враховуючи це, і відповідно до вибраної точки відліку ентальпії сухого повітря, можна записати:

$$h_{нов} = c_{p_0}^{нов} t. \quad (10.61)$$

Для прийнятого інтервалу зміни температури теплоємність повітря змінюється від 1,0055 до 1,0064 кДж/кг·К і тоді її також можна вважати постійною величиною із середнім значенням $c_p^{нов} = 1,006$ кДж/кг·К. Таким чином, вираз (10.61) набуде вигляду:

$$h_{нов} = 1,006 \cdot t. \quad (10.62)$$

Враховуючи вирази (10.60) та (10.62), співвідношення (10.57) для розрахунку ентальпії вологого повітря остаточно запишеться наступним чином:

$$h = 1,006t + d_n(2501 + 1,86t). \quad (10.63)$$

Як видно із цього рівняння, ентальпія вологого повітря не залежить від тиску (це природно, оскільки компоненти суміші вважаються ідеальними газами, які не реагують між собою). Нагадаємо, що величина h відноситься до 1 кг сухого повітря або до $(1 + d)$ кг вологого повітря. У найбільш загальному випадку вологе повітря може містити вологу не лише у вигляді пари, але й у вигляді рідини (туман) чи льоду (іній). У цьому випадку вологовміст d може виражатися наступним чином:

$$d = d_n + d_p + d_{мс}. \quad (10.64)$$

де d_p та $d_{мс}$ – вологовміст, відповідно води і льоду, а вираз для ентальпії такого повітря аналогічно до виразу (10.57) можна записати у вигляді:

$$h = h_{нов} + d_n h_n + d_p h_p + d_{мс} h_{мс}, \quad (10.65)$$

де h_p та $h_{мс}$ – ентальпія, відповідно, води та льоду.

Оскільки середню теплоємність води при температурі $0 \dots 100 \text{ }^\circ\text{C}$ можна прийняти рівною $c_p^e = 4,19 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$, то ентальпію води, що міститься у повітрі за цих умов, можна подати у вигляді:

$$h_p = c_p^e t = 4,19t. \quad (10.66)$$

Ентальпія льоду при $0 \text{ }^\circ\text{C}$ менша ентальпії води при цій самій температурі (а вона, як відомо, приймається рівною нулю) на величину теплоти плавлення льоду (335 кДж/кг), тобто ентальпія льоду при $0 \text{ }^\circ\text{C}$ від'ємна і дорівнює відповідно $h_{me}(0 \text{ }^\circ\text{C}) = -335 \text{ кДж/кг}$. Теплоємність льоду дорівнює приблизно $c_p^{me} = 2,1 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$. Відповідно, ентальпія льоду за температури t дорівнює $h_{me}(t) = h_{me}(0 \text{ }^\circ\text{C}) + c_p^{me} t$ або

$$h_{me}(t) = -335 + 2,1t. \quad (10.67)$$

Питома ентальпія вологого повітря визначається як сума добутків масових часток і питомих ентальпій окремих компонентів. Для $(1 + d)$ кілограмів ненасиченого вологого повітря, враховуючи (10.63), (10.66) та (10.67), із виразу (10.65) отримуємо:

$$h = t + d_n(2501 + 1,86t) + 4,19d_p t + d_{me}(-335 + 2,1t). \quad (10.68)$$

У цьому випадку, коли у повітрі міститься вода чи лід, паровміст є максимально можливим, тобто при $d_p > 0$ або $d_{me} > 0$, маємо $d_n = d_n$.

10.4. Адіабатична температура, температура “мокрого” термометра, вимірювання вологості повітря

Розрахунки тепломасообміну між вологим матеріалом і вологим повітрям є достатньо складними і потребують низки спрощень.

Розглянемо процес тепломасообміну між тонким шаром води і ненасиченим повітрям. Товщина шару води має бути незначною, щоб не було градієнту температури і вона була однаковою по всій товщині. Температура води може бути як більшою, так і меншою від температури вологого повітря. На поверхні шару води водяна пара знаходиться в насиченому стані ($p_n = p_n$) при температурі води (рис. 10.2).

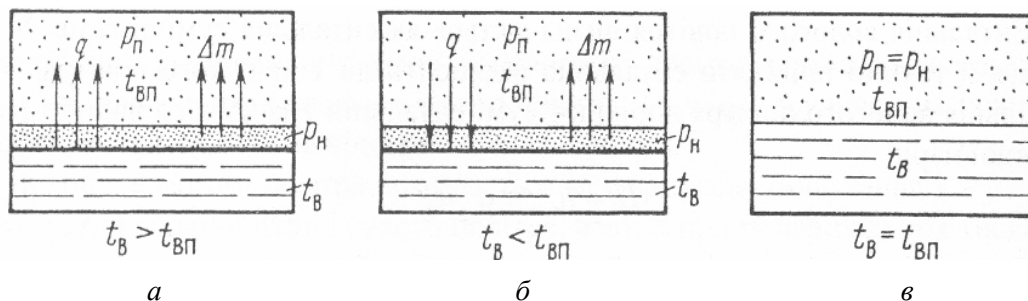


Рис. 10.2 – Схема тепломасообміну між поверхнею води і вологим повітрям

Можливі такі варіанти здійснення процесу перенесення енергії у формі теплоти.

1. Температура води більша температури повітря (рис. 10.2, а). У цьому випадку вода віддає деяку кількість теплоти повітрю завдяки різниці температур $t_v - t_{vp}$, що приводить до її охолодження. Крім цього, із-за наявності різниці парціальних тисків водя-

ної пари на лінії розділення “вода–повітря” і вдалині від неї, молекули води дифундують у повітря, переносячи при цьому як масу, так і теплоту. Цей процес супроводжується зниженням температури води і триває, поки температура води і повітря не зрівняються. Однак, незважаючи на рівність температур, процес випаровування буде продовжуватись під дією різниці парціальних тисків, що призводить до появи причин, які будуть уповільнювати цей процес: зниження температури тягне за собою зниження тиску насичення і інтенсивності випаровування.

2. Температура води менша температури повітря (див. рис. 10.2, б). При цьому виникає тепловий потік від повітря до води, який буде тим більший, чим більша різниця температури між повітрям і водою. Зростання теплового потоку буде спостерігатися доти, поки не наступить рівновага між зміною внутрішньої енергії води і тепловим потоком від повітря. Але при цьому все ж буде відбуватись процес переносу вологи у повітря, характер якого залежить від його вологості. Чим менша відносна вологість повітря, тим менший при цьому тиск водяної пари і тим інтенсивніше здійснюється випаровування. Але це приводить до збільшення вологості повітря, відповідно, збільшення парціального тиску водяної пари і одночасного зменшення інтенсивності процесів тепломасообміну.

3. Температура води рівна температурі повітря (див. рис. 10.2, в). У цьому випадку кількість теплоти, що витрачається повітрям на випаровування води, компенсується збільшенням ентальпії за рахунок водяної пари, що у кінцевому підсумку залишає ентальпію вологого повітря без змін. Динамічна рівновага між вологим повітрям і водою буде підтримуватись тоді, коли тиск водяної пари досягне тиску насичення, а її температура (t_m) дорівнюватиме температурі, що називають **температурою мокрого термометра**.

Ця температура завжди менша температури навколишнього повітря і залежить від його вологовмісту, відносної вологості та парціального тиску водяної пари.

Рівняння теплового балансу процесу насичення буде мати наступний вигляд:

$$h_1 + c_p^{sodu} \cdot t_m (d_n - d_1) = h_n, \quad (10.69)$$

де h_1 та h_n – відповідно, ентальпія вологого повітря в початковому стані і стані насичення; d_1 , d_n – вологовміст повітря в початковому і в насиченому станах.

Насичення повітря відбувається при незмінності температури мокрого термометра, і тому рівняння теплового балансу в координатах $h-d$ є прямою лінією та одночасно лінією ізотерми мокрого термометра, тобто на цій лінії всі точки – параметри вологого повітря, відповідають параметрам стану насичення при зміні інших характеристик повітря.

Це явище використовують при розрахунках процесів у сушарках. Вважають, що вони є ідеально ізольовані об'єкти, а вологий матеріал і волога в ньому мають однакову температуру. При цьому, насичення повітря вологою здійснюється за постійної ентальпії, тобто вся теплота, що передається від повітря до вологого матеріалу, повністю повертається до нього разом з водяною парою. В результаті цього процесу відбувається наступне:

- вологовміст повітря зростає від початкового d_1 до кінцевого значення d_n , який відповідає стану насичення за температури t_m ;
- ентальпія повітря зростає від h_1 до h_n за рахунок ентальпії води, що випаровується.

Оскільки у сушарці відсутні тепловтрати, то процес насичення повітря вважають адіабатним, а температуру, якої досягає повітря у стані насичення, називають **адіабатичною температурою** t_a . Величину

$$\varepsilon = t - t_a \quad (10.70)$$

називають **потенціалом сушіння**. Вона характеризує здатність повітря поглинати вологу із матеріалу, що підлягає сушінню.

На завершення, коротко опишемо методи вимірювання основних параметрів, що характеризують вологість повітря.

На сьогодні відомо достатньо способів вимірювання вологості повітря, серед яких найбільш поширені наступні:

- психрометричний (гр. ψυχρό – холодний) – оснований на ефекті охолодження матеріалу при випаровуванні з його поверхні рідини;

- конденсаційний – заснований на ефекті конденсації вологи на металевому дзеркалі приладу;

- волосяний – вологість визначається на основі заміру зміни довжини волоса або полімерної нитки;

- ємнісний – зміна ємності багат шарового конденсатора, який складається з шару кераміки або скла і полімерного шару, що чутливий до вологості повітря;

- електролітичний – зміна концентрації електроліту, нанесеного на ізольовану пластину залежно від вологості повітря.

Відмінності між цими способами полягають у різних швидкості і точності вимірювання, а також вартості витратних матеріалів. Як правило, найбільш часто визначають такі параметри вологого повітря: температуру точки роси, відносну або абсолютну вологість.

Прилади, які визначають ці параметри мають різні назви: **вологомір**, **гігрометр**, **психрометр** тощо. Вважають, що психрометри більш точні, ніж гігрометри, однак це залежить від температури, при якій здійснюється вимірювання. Розглянемо на прикладі типового психрометра детальніше його конструкцію, принцип дії та методику використання.

Прилад складається з двох ртутних термометрів – сухого і так званого “мокрого”. Мокрий термометр відрізняється від сухого тим, що його ртутна кулька огорнена тканиною, змоченою у воді. Коли потік повітря обдуває ртутні кульки термометрів, сухий термометр показує фактичну температуру вологого повітря, а мокрий – температуру води, що міститься у вологій тканині, яка покриває ртутну кульку.

Очевидно, що при обдуванні вологого термометра повітрям, відбувається випаровування води з поверхні тканини (якщо лише вологе повітря не є насиченим!). При цьому вода випаровується тим інтенсивніше, чим сухіше повітря, що обдуває тканину (тобто чим менший парціальний тиск пари у повітрі). Оскільки на випаровування витрачається теплота, еквівалентна теплоті пароутворення води, то температура вологої тканини буде знижуватися. Якби не було припливу теплоти до мокрого термометра ззовні, від оточуючих шарів повітря, то температура тканини знижувалася би доти, поки би не стала відповідати температурі насичення води при тиску, який дорівнює парціальному тиску водяної пари в повітрі, – температурі точки роси.

У цьому випадку вода у тканині перестає випаровуватися і температура залишатиметься незмінною у часі. Вимірявши температуру точки роси і знайшовши для неї тиск насичення пари (за допомогою таблиці або діаграми для p_H - t_H -залежності води), визначають парціальний тиск водяної пари у вологому повітрі і, відповідно, його вологість.

Насправді, при зниженні температури вологої тканини, внаслідок різниці температур води в тканині і навколишнього середовища, відбувається приплив теплоти до тканини із ближніх шарів повітря. Завдяки цьому рівновага (сталість температури вологої тканини) встановлюється не при температурі точки роси, а дещо більшій, як ми з’ясували раніше, – температурі мокрого термометра t_m .

Різниця між температурами сухого t_c і мокрого t_m термометрів (її називають **психрометричною різницею**) пропорційна вологості повітря: чим сухіше повітря, тим більша різниця $t_c - t_m$; якщо повітря насичене паром, то $t_c = t_m$, оскільки парціальний тиск водяної пари у ньому відповідає тиску насичення пари при цій температурі сухого термометра t_c (рис. 10.3, а).

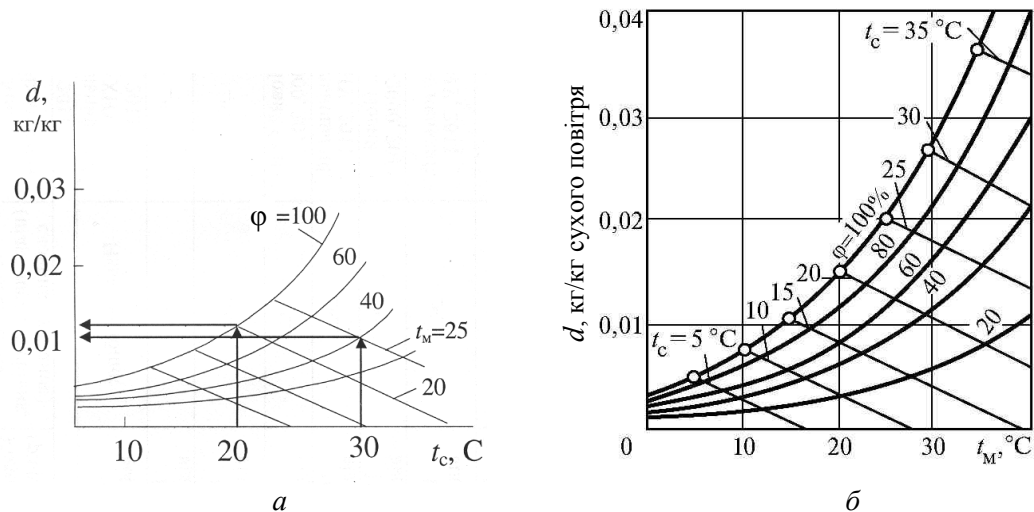


Рис. 10.3 – Визначення вологовмісту за показами психрометра:
 a – визначення вологовмісту за показами t_c та t_m ; b – психрометрична діаграма

Залежність вологовмісту повітря d від температур t_c та t_m встановлюється експериментально, за результатами яких складаються спеціальні психрометричні графіки (рис. 10.3, b) або таблиці. За їх допомогою легко визначається вологовміст повітря.

10.5. Термодинамічні процеси вологого повітря, їх аналіз за допомогою h – d -діаграми

Як видно із наведених відомостей, розрахунок обладнання, що використовує вологе повітря, вимагає досить глибоких знань про його термодинамічні властивості. Для полегшення цих розрахунків можна користуватись h – d -діаграмою вологого повітря за допомогою якої просто вирішуються деякі практичні задачі в області кондиціювання, сушіння матеріалів, вентиляції та опалення.

Цю діаграму запропонував у 1918 році інженер-теплотехнік Леонід Костянтинович Рамзін (1887–1948), який у 1914 році закінчив Московське вище технічне училище, був залишений у ньому для наукової і викладацької діяльності, і вже у 1920 році став його професором.

У подальшій його науковій та професійній діяльності є багато як світлих, так і трагічних сторінок. Будучи організатором і першим керівником Всеросійського теплотехнічного інституту, членом комісії ГОЕЛРО, одним із конструкторів першого радянського тепловоза, автором проекту прямооточного котла, який так і називається “котел Рамзіна”, він попав під молот сталінських репресій, був засуджений у 1928 році по так званому “процесу Промпартії” до розстрілу, який потім замінили на 10 років ув’язнення. До кінця свого життя Рамзін так і не зміг вийти із жахливих лещат тої епохи.

В Європі ця діаграма більш асоціюється із прізвищем німецького вченого Ріхарда Мольте, який запропонував у 1921 р. її модернізацію у h – d_μ -координатах.

Діаграма Рамзіна і діаграма Мольте представляють собою графічну залежність між основними параметрами повітря t , ϕ , h , d та p_n при певному барометричному тиску B і побудована на основі психрометричної діаграми американського інженера-винахідника Уілліса Хевіленда Керрієра (1908 р.), який займався розробкою, і виготовленням систем кондиціювання повітря.

Для визначення теплового стану вологого повітря (як двокомпонентної системи), слід знати три її параметри. Щоб зобразити рівняння стану вологого повітря у двовірній системі координат, один параметр приймається постійним. Цим параметром є барометричний тиск, тобто залежність будується при $p_{\text{сум}} = \text{const}$. Чисельно цей тиск приймається рівним $B = 100 \text{ кПа}$ ($100 \text{ кПа} = 1 \text{ бар} = 750 \text{ мм рт. ст.}$), але досить часто у літературі зустрічаються варіанти діаграми для $B = 99,4 \text{ кПа}$ (745 мм рт. ст.), що відповідає середньому річному барометричному тиску рівнинної частини Східної Європи.

1. Принципи побудови діаграми. Прямокутна h - d -діаграма вологого повітря показана на рис. 10.4, а. Значення ентальпії, що наносять на цій діаграмі, залежно від вологовмісту і для різних температур, розраховують за рівнянням $h = 1,006t + d_n(2501 + 1,86t)$.

Розглянемо побудову у цій діаграмі ізоterm ненасиченого повітря. Диференціюючи по d_n при $t = \text{const}$ рівняння (10.57) та, враховуючи вираз (10.59), отримаємо:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial d_n}\right)_t = r_0 + c_{p0}^n t = 2501 + 1,86t. \quad (10.71)$$

Звідси очевидно, що ізоterm ненасиченого повітря в h - d -діаграмі є прямими лініями, оскільки коефіцієнт нахилу $(\partial h / \partial d_n)_t$ для заданих температур є постійною величиною. З виразу (10.71) випливає також, що чим вища температура, тим стрімкіше піднімається ізоterm вгору (рис. 10.4, а). Найменший нахил має ізоterm $t = 0^\circ\text{C}$, що починається із початку координат, як це впливає із рівняння (10.63).

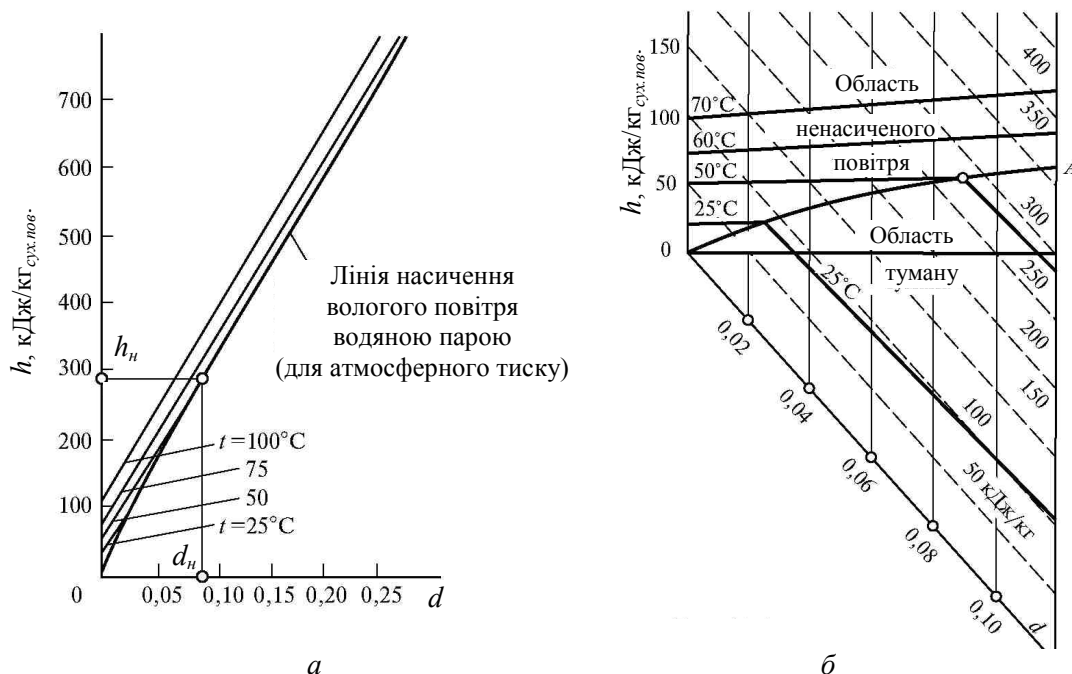


Рис. 10.4 – Ізоterm та ізоентальпи вологого повітря у різних системах координат:
а – декартова; б – косокутна (афінна)

Для того, щоб отримати на цій діаграмі лінію насичення вологого повітря водяною парою (лінію $\phi = 100\%$), необхідно для кожної із температур визначити величину d_n . Точка на ізоtermі, що відповідає вологовмісту насичення, буде належати лінії насичення. Величина вологовмісту визначається за допомогою співвідношення (10.39) за відомим атмосфер-

ним тиском B і тиском насичення водяної пари p_n . Ця величина є різною для різних ізотерм, але чим вища температура, тим вона буде більшою. Відповідно, у цій діаграмі лінія насичення вологого повітря водяною парою також має додатний нахил (див. рис. 10.4, *a*).

Очевидно, що чим більший тиск, тим менше значення d_n на цій ізотермі. Тому при більших тисках, лінія насичення розташовується значно вище. Що ж стосується ізотерм ненасиченого повітря, то вони розташовані лівіше лінії насичення, і оскільки ентальпія вологого повітря не залежить від тиску, то відповідно, кожна з цих ізотерм є загальною для різних тисків повітря (за умови, що ці тиски не надто великі, і виконується припущення, що вологе повітря є ідеальним газом).

Також із рисунка видно, що ізотерми ненасиченого повітря (між лінією насичення та ізотермою $100\text{ }^\circ\text{C}$) займають досить вузьку смугу на площині діаграми. Як випливає із рівняння (10.63), ентальпія вологого повітря значно змінюється зі зміною вологовмісту, але порівняно мало при зміні температури. Так, для $d = 0$, ентальпія повітря при $0\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює нулю, а при $100\text{ }^\circ\text{C} - 100\text{ кДж/кг}_{\text{сух.пов.}}$, тоді як для $d = 0,5$, ентальпія повітря при $0\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює 1250 , а при $100\text{ }^\circ\text{C} - 1447\text{ кДж/кг}_{\text{сух.пов.}}$. Діаграма у такому вигляді досить незручна для користування, оскільки необхідна для практичних розрахунків область ненасиченого повітря надзвичайно стиснена, а спроба збільшити масштаб ентальпії по осі ординат призводить до розтягнення діаграми по вертикалі. Саме зображення кривих t , φ та h у декартових координатах також має істотні недоліки – ізотерми стрімко піднімаються вгору, а лінії $\varphi = \text{const}$ дуже близько розміщені одна біля одної і перетинають ізотерми під гострим кутом. Це є джерелом похибок при визначенні параметрів повітря та аналізі ізобарних процесів.

Більш зручною є h - d -діаграма з віссю абсцис, поєднаною з ізотермою $t = 0\text{ }^\circ\text{C}$. У цьому випадку вісь вологовмісту виявляється нахиленою до осі абсцис під кутом α , тангенс якого визначається із співвідношення (10.71) для випадку, коли $t = 0\text{ }^\circ\text{C}$, тобто:

$$\text{tg}\alpha = \left(\frac{\partial h}{\partial d_n} \right)_{0^\circ\text{C}} = 2501\text{ кДж/кг}_{\text{пару}}.$$

Таким чином, h - d -діаграма у цьому варіанті є косокутною (афінною), з кутом 135° між осями (див. рис. 10.4, *б*). Як видно з рисунка, область ненасиченого повітря у цьому випадку займає значно більшу площу діаграми. Лінії $d = \text{const}$ у цій діаграмі розташовані вертикально, паралельно осі ординат, а ізоентальпи (штрихові лінії на рис. 10.4, *б*) розташовані паралельно осі d , тобто також під кутом α . Нахил ізотерм у косокутній системі зростає зі збільшенням температури, причому нахил ізотерми $t = 0\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює нулю.

Побудова лінії насичення вологого повітря водяною парою у косокутній діаграмі (лінія $0A$ на рис. 10.4, *б*) здійснюється так само, як і для прямокутної діаграми.

Раніш було встановлено, що для атмосферного тиску при $t = 100\text{ }^\circ\text{C}$ величина $d_n = \infty$. Тоді лінія насичення вологого повітря водяною парою в h - d -діаграмі із зростанням температури буде асимптотично наближатися до ізотерми $t = 100\text{ }^\circ\text{C}$.

Уже відмічалось, що якщо повітря насичене водяною парою, то подальша дифузія води у це повітря не приведе до зростання паровмісту – воно вже досягнуло максимально можливого значення і волога буде конденсуватися, утворюючи туман. Відповідно у h - d -координатах, правіше лінії насичення буде розташовуватися область насиченого повітря (так звана “*область туману*”). Якщо ізотерму вологого повітря продовжити правіше лінії насичення, то хоча й вологовміст зростає, d_n залишається постійним і дорівнює d_n і, відповідно, зростання вологовмісту відбувається лише за рахунок зростання рідкої фази d_p (тверда фаза випадає лише при $t \leq 0\text{ }^\circ\text{C}$, тому при $t > 0\text{ }^\circ\text{C}$, $d_{ms} = 0$).

Визначимо тепер, як будуть розташовуватися ізотерми в області насиченого повітря (області туману). Диференціюючи вираз (10.68) по d при $t = \text{const}$, та враховуючи те, що $d_n = d_h = \text{const}$, а $d_{me} = 0$, отримаємо:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial d_n} \right)_t = 4,19t. \quad (10.72)$$

Звідси випливає, що ізотерми в області насиченого повітря являють собою прямі лінії, кут нахилу яких тим більший, чим вища температура. Із (10.71) та (10.72) очевидно, що при переході через лінію насичення ізотерма зазнає зламу, причому її нахил в області насиченого повітря значно менший, ніж в області ненасиченого. Із (10.72) також випливає, що в області туману ізотерма $t = 0^\circ\text{C}$ збігається з ізоентальпою, а оскільки температура зазвичай не дуже велика, то ізотерми $t > 0^\circ\text{C}$ також близькі за своїм напрямом до ізоентальпій (див., наприклад, рис. 10.4, б для ізотерм 25 та 50°C).



Оскільки діаграма різниться для різних тисків повітря, то лінії насичення водяною парою при цьому займають різні положення. Тому для кожного тиску i , відповідно, нового положення лінії насичення, ізотерми області туману необхідно наносити заново.

Розглянемо особливості вологого повітря при $t = 0^\circ\text{C}$. Район ізотерми $t = 0^\circ\text{C}$ у діаграмі показаний на рис. 10.5. Процес відведення теплоти при цій температурі від повітря, що перебуває у стані насичення, але ще не містить краплин води, буде, очевидно, направлений по ізотермі області туману. Однак у цьому випадку все ускладнюється тим, що залежно від кількості теплоти, яка відводиться від водяної пари, можуть виникати або краплини води, або частинки льоду. Ентальпія вологого повітря для будь-якої заданої величини вологомісту буде, звісно, меншою у випадку, якщо у повітрі знаходяться частинки льоду, а не краплини води, причому зменшення ентальпії буде відповідати теплоті плавлення льоду.

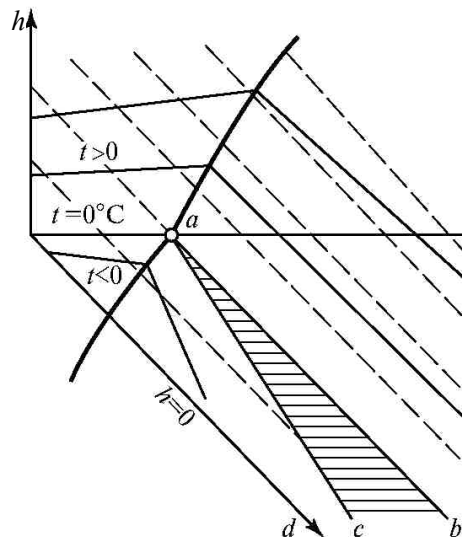


Рис. 10.5 – Розміщення ізотерми $t = 0^\circ\text{C}$ вологого повітря в області туману

Із цього випливає, що ізотерма $t = 0^\circ\text{C}$ області туману для повітря, яке містить лише частинки льоду, має більший нахил, ніж аналогічна ізотерма для повітря, що містить лише краплини води (рис. 10.5, відповідно, лінії ab та ac), а відстань, взята по вертикалі між цими двома ізотермами, відповідає добутку теплоти плавлення льоду на його вміст у повітрі.

Також можна зробити висновок, що між ними знаходиться особлива область стану вологого повітря – область туману, в якому є як краплини води, так і частинки льоду.

За температури $t < 0^\circ\text{C}$ волога у повітрі може міститися лише у вигляді пари і льоду. Для області туману при цій температурі, якщо врахувати, що $d_n = d_n$ та $d_p = 0$, із виразу (10.68) отримуємо:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial d_n} \right)_t = -335 + 2,1t. \quad (10.73)$$

Звідси випливає, що ізоТЕРМИ туману при $t < 0^\circ\text{C}$ піднімаються значно стрімкіше ізоТЕРМ туману при $t > 0^\circ\text{C}$, а при $t = 0^\circ\text{C}$ лінія насичення зазнає зламу (рис. 10.5, точка *a*).

Звернемо увагу на те, що на діаграмі (див. рис. 10.4, б), лінія насичення перетинає ізоТЕРМУ $t = 0^\circ\text{C}$ практично на початку координат, а на рис. 10.5 та сама лінія підходить до цієї ізоТЕРМИ при деякому кінцевому значенні d . Це пов'язано з різницею масштабів осі вологовмісту цих двох діаграм. Дійсно, для водяної пари, при $t = 0^\circ\text{C}$, тиск $p_n = 611,2 \text{ Па}$ ($0,006232 \text{ кгс/см}^2$) і для атмосферного тиску $B = 98 \text{ кПа}$ (1 кгс/см^2) відповідно до виразу (10.39) отримаємо для цієї температури $d_n = 0,0039 \text{ кг}_{\text{волог}}/\text{кг}_{\text{сух.пов}}$ (або $3,9 \text{ г}_{\text{волог}}/\text{кг}_{\text{сух.пов}}$). У масштабі діаграми на рис. 10.4, б ця величина практично відповідає нулю, а на рис. 10.5 – масштаб осі d є значно збільшеним.

2. Розміщення ліній та ділянок діаграми. Розглянувши основні принципи побудови ізоТЕРМ та ізоЕНТАЛЬП h – d -діаграми, покажемо розташування на ній окремих ліній і областей (рис. 10.6, а також рис. 10.7).

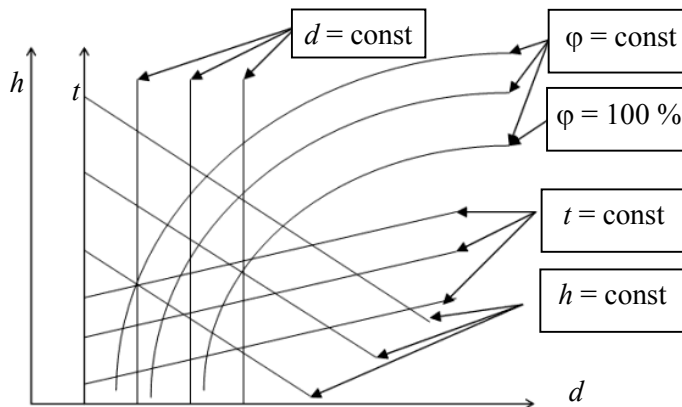


Рис. 10.6 – Схема розміщення основних ліній на h – d -діаграмі

На діаграмі розміщено чотири групи ліній:

- постійного вологовмісту $d = \text{const}$ (вертикальні лінії, які характеризують процеси зміни стану повітря без зміни кількості вологи);
- постійних ентальпій (адіабат) $h = \text{const}$ (рівнобіжні осі d і проходять під кутом 135° до осі h – характеризують процеси зміни стану повітря без підводу теплоти);
- постійних температур $t = \text{const}$ (прямі лінії під кутом від 3° до 50° , величина кута нахилу яких залежить від величини значення температури);
- криві постійної відносної вологості зі значенням $\varphi < 100\%$, які за $t = 100^\circ\text{C}$ (температура кипіння води) перетворюються на вертикальні прямі (у цьому випадку тиск насичення водяної пари дорівнює барометричному і за зміни температури більше не зростає).

Лінія $\varphi = 100\%$ – лінія насичення (рис. 10.7, лінія EAF) – відповідає стану насиченого вологого повітря, що складається із сухого повітря і сухої насиченої водяної пари. Розділяє дві області – ненасиченого і перенасиченого вологого повітря.

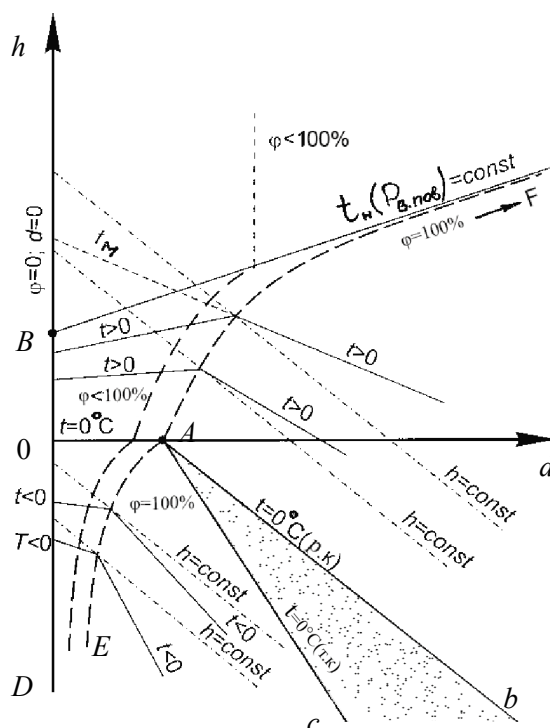


Рис. 10.7 – До визначення поведінки вологого повітря на різних ділянках h - d -діаграми

Характерні ділянки h - d -діаграми (див. рис. 10.7):

1) лінія $D0B$ збігається з віссю ординат. На цій лінії знаходяться всі стани сухого повітря (газовий стан) – вона виконує три функції: є віссю ентальпій, віссю температур, для неї $\varphi = 0$. З цієї лінії починається вісь вологовмісту, тобто для неї $d = 0$;

2) ділянка $DBFAE$ відповідає ненасиченому вологому повітрю (газовий стан), що складається із сухого повітря та перегрітої водяної пари;

3) ділянка вище лінії BF відповідає області, у якій вологе повітря складається із сухого повітря і водяної пари з параметрами $t > t_n$ та $p_{\text{вод.парі}} < p_{\text{вол.нов}}$;

4) лінія BF – ізотерма кипіння води (при $p_{\text{вол.нов}} = \text{const}$) перетинає граничну криву AF – лінію насичення ($\varphi = 100\%$), в нескінченності, при $d = \infty$ і є її асимптотою.

За будь-яких значень $t > t_n$, максимальне значення парціального тиску водяної пари $p_{\text{парі}}^{\text{max}} = p$, і тоді будуть справедливі такі залежності:

$$d = 0,622 \frac{\varphi}{1 - \varphi} \quad \text{та} \quad \varphi = \frac{d}{d + 0,622}. \quad (10.74)$$

З аналізу виразів (10.74) випливає, що за температури, більшої температури насичення, відносна вологість залежить тільки від вологовмісту і для кожного його певного значення, лінії відносної вологості, наблизившись до цієї ізотерми, починають вертикально підніматися вгору (у дійсності, оскільки вологе повітря не зовсім строго відповідає законам ідеального газу, то ці лінії дещо відхиляються від вертикалі);

5) ділянка bAF відповідає вологому туману, який складається із сухого повітря і вологої пари (суха насичена водяна пара та рідкий конденсат). У цій області двофазного стану ізотерми насичення мають інший нахил, ніж в області ненасиченого вологого повітря і визначаються залежністю (10.72);

6) ділянка EAc відповідає льодяному туману, що складається з сухого повітря, сухої насиченої водяної пари і твердого конденсату (лід, іній). Ізотерми насичення мають нахил, який визначається виразом (10.73);

7) ділянка cAb визначає стан вологого повітря при $t = 0^\circ\text{C}$, в якій знаходиться у рівновазі сухе повітря, суха насичена водяна пара, вода та лід.

Така поведінка води у повітрі пояснюється тим, що її рідка фаза при температурах нижче 0°C може існувати тільки за тисків, більших тиску потрійної точки води, але максимальний парціальний тиск водяної пари в атмосферному повітрі за цих температур ніколи не досягає цього тиску.

За допомогою h - d -діаграми легко визначити температуру точки роси. Проектуючи лінію $d = \text{const}$ на лінію $\phi = 100\%$, знаходимо точку перетину з нею, яка одночасно буде належати ізотермі, що підходить до лінії насичення та відповідає температурі точки роси.

Також за її допомогою можна знайти температуру мокрого термометра t_m . Виберемо для цього на лінії $\phi = 100\%$ довільну точку, наприклад, A (рис. 10.8). Відомо, що на лінії насичення температура $t = t_m$. Тоді із т. A проводимо лінію $h_A = \text{const}$ до перетину з віссю ординат, тобто коли $d = 0$ (т. B). Оскільки ентальпія сухого повітря у насиченому стані збільшується завдяки випаровуванню води, то для знаходження ентальпії у початковому стані необхідно від т. B відкласти вниз відрізок BC , який чисельно дорівнює добутку теплоємності пари на температуру мокрого термометра і на вологовміст насичення – $c_p \cdot t_m \cdot d_n$. Лінія, яка з'єднує точки C та A , є ізотермою мокрого термометра, які на практичних h - d -діаграмах наносять штриховими лініями. Знаючи температури сухого і мокрого термометрів, за допомогою діаграми легко визначити значення відносної вологості.

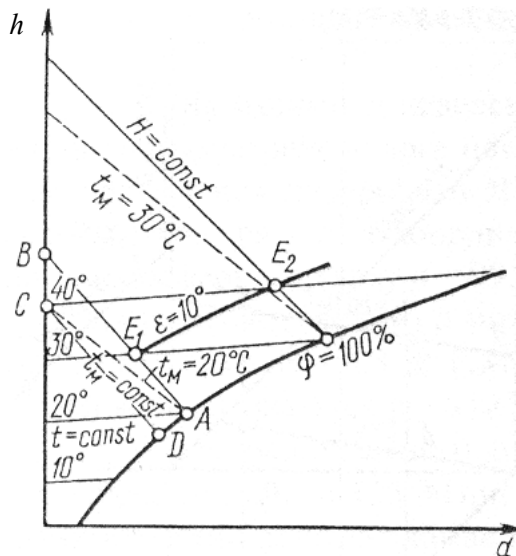


Рис. 10.8 – Схема побудови ізотерм мокрого термометра на h - d -діаграмі

Діаграма може використовуватись для оцінки сушильної здатності повітря, під якою розуміють інтенсивність випаровування води залежно від температури та вологовмісту. Щоб визначити сушильну здатність повітря, на h - d -діаграму необхідно нанести лінії

ізопотенціалів сушіння. Для їх побудови знаходять точки перетину ізотерм t та t_a (де t_a – температура адиабатного насичення, за якої відносна вологість $\varphi = 100\%$, якщо слідувати по лінії $h = \text{const}$, на рис. 10.8 це лінія CD), які відповідають певному заданому значенню ε , наприклад, $\varepsilon = 10, 20, 30$ тощо. Після цього з'єднують точки певного значення ε й отримують лінію ізопотенціалу. На рис. 10.8 лінія E_1E_2 відповідає потенціалу сушіння $\varepsilon = 10^\circ$.

Практичний вигляд h – d -діаграми вологого повітря наведений на рис. 10.9.

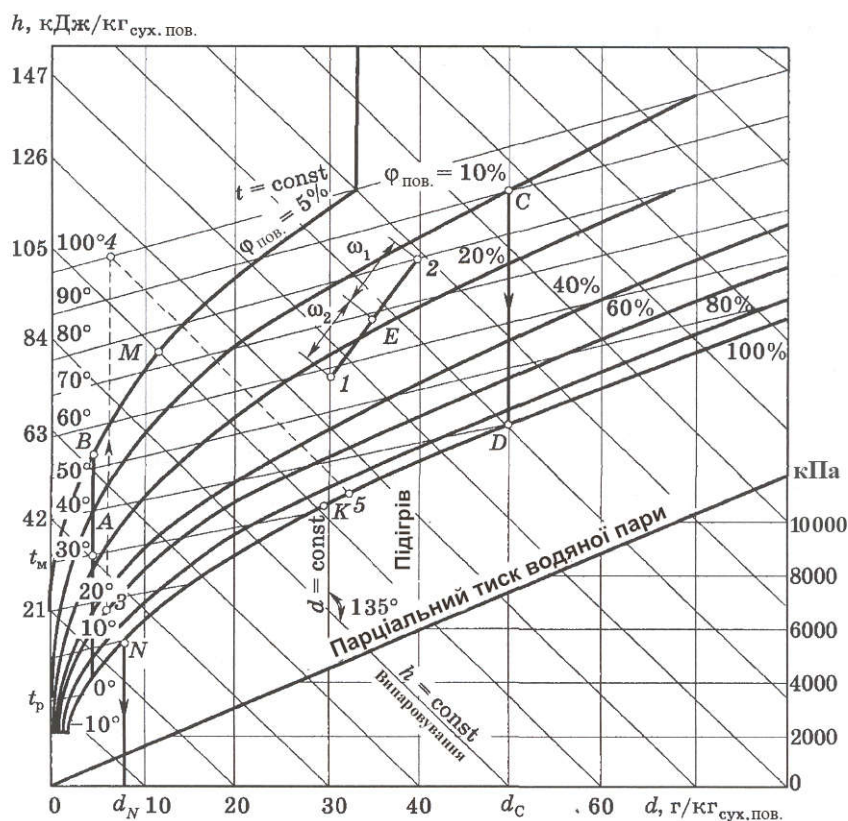


Рис. 10.9 – Діаграма вологого повітря в h – d -координатах (для тиску $B_{сер} = 0,0994$ МПа)

Побудованою для певного барометричного тиску h – d -діаграмою можна користуватись при знаходженні параметрів вологого повітря при інших тисках. Ізотерми у насиченій ділянці та ізоентальпи є незалежні від тиску для ідеального газу і при його зміні залишаються незмінними на діаграмі, а лінії $\varphi = \text{const}$ та $\varphi = 100\%$ змінюються, при цьому ізотерми області туману паралельно переносяться. При зміні тиску вологого повітря від $p_{вол.пов}$ до $p'_{вол.пов}$ справедливе наступне співвідношення:

$$\frac{\varphi}{\varphi'} = \frac{p_{вол.пов}}{p'_{вол.пов}}. \quad (10.75)$$

Звідси визначається відносна вологість для іншого тиску $p'_{вол.пов}$:

$$\varphi' = \varphi \frac{p_{вол.пов}}{p'_{вол.пов}}. \quad (10.76)$$

3. Визначення вологи вологого повітря за h - d -діаграмою. Стан повітря на ній відображається точкою, яка задається будь-якими двома параметрами, наприклад, t та φ ; h та d тощо. Будь-яка точка на ній визначає певну кількість вологи у вологому повітрі (рис. 10.10). Для спрощення аналізу подамо характерні точки діаграми у вигляді таблиці 10.3.

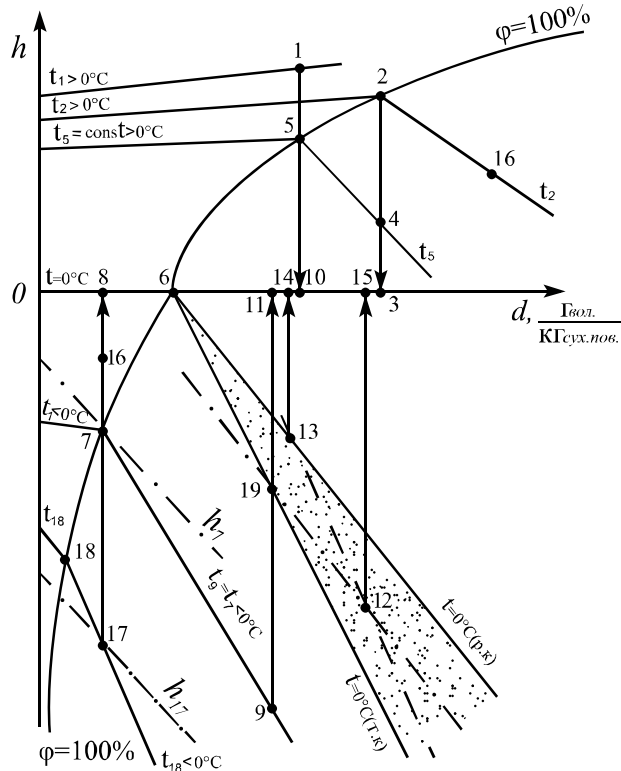


Рис. 10.10 – Визначення кількості вологи у вологому повітрі за h - d -діаграмою

Таблиця 10.3 – Характерні точки для визначення вологи у h - d -діаграмі

Точка	Короткий аналіз характерної точки та її опис
1	Стан ненасиченого вологого повітря. Опустивши з неї перпендикуляр на вісь вологовмісту знаходимо його значення (т. 10, відрізок 0–10). Вологе повітря у цій точці містить d_{10} г водяної пари і 1 кг сухого повітря. Всього дано $(1000 + d_{10})$ г ненасиченого вологого повітря
2	Стан насиченого повітря з d_3 г водяної пари (відрізок 0–3), вміщує d_3 г насиченої водяної пари та 1 кг сухого повітря, при $t > 0^\circ\text{C}$
4	Стан вологого туману з вологовмістом d_3 , який складається з d_{10} г сухої насиченої пари та $(d_3 - d_{10}) = d_{p.k.}$ – грам рідкого конденсату (відрізок 10–3), при $t > 0^\circ\text{C}$. Всього дано $(1000 + d_{10} + d_{p.k.})$ г вологого туману
6	Стан насиченого вологого повітря з вологовмістом d_6 (відрізок 0–6), при $t = 0^\circ\text{C}$
7	Стан насиченого вологого повітря з вологовмістом d_8 (відрізок 0–8), вміщує d_8 г насиченої водяної пари та 1 кг сухого повітря, при $t < 0^\circ\text{C}$
9	Стан льодового туману (перенасиченого льодом вологого повітря) з вологовмістом d_{11} (відрізок 0–11), який складається з d_8 г сухої насиченої пари (відрізок 0–8) та $(d_{11} - d_8) = d_{m.k.}$ грам твердої фази, при $t < 0^\circ\text{C}$. Всього дано $(1000 + d_8 + d_{m.k.})$ грам твердого туману
12	Трифазний стан вологого повітря з вологовмістом d_{15} (відрізок 0–15), при $t = 0^\circ\text{C}$. Повітря містить 1 кг сухого повітря, d_6 г сухої насиченої водяної пари (відрізок 0–6) і $(d_{15} - d_6)$ г води та льоду
16	Стан ненасиченого вологого повітря з вологовмістом, що має d_8 перегрітої водяної пари (відрізок 0–8) та 1 кг сухого повітря, при $t < 0^\circ\text{C}$

4. Аналіз процесів вологого повітря за h - d -діаграмою. Під дією різних факторів повітря змінює свої характеристики, тобто воно переходить із початкового у деякий кінцевий стан з іншими параметрами. Точний шлях цього переходу майже завжди невідомий, із початкового в кінцевий стан можна прийти нескінченною кількістю способів; достовірно визначаються тільки параметри початкового і кінцевого станів. У більшості випадків це не має принципового значення, важливим є те, що процес переходу є політропний і однозначно ув'язаний з внесенням або відведенням від повітря теплоти та вологи. Лише в окремих випадках доцільно уточнити, як саме здійснюється цей процес.

Ці аргументи покладені в основу класифікації процесів вологого повітря, і якщо врахувати, що h - d -діаграма будується для певного барометричного тиску, то за її допомогою можна розглядати тільки ізобарні процеси, серед яких найбільш характерними є такі:

- ізобарний нагрів або охолодження;
- ізобарно-ізоентальпійна зміна стану.

Оскільки на h - d -діаграмі стан вологого повітря відображається точкою, то процес переходу можна зобразити певною лінією, яка з'єднає точки початкового та кінцевого станів (рис. 10.11, жирна лінія AB). Взагалі із т. A в т. B можна прийти різними шляхами, на рисунку показано два (верхня та нижня крива), але враховуючи наведену класифікацію, вважають, що цей перехід складається з двох окремих процесів: у першому – повітря нагрівається (або охолоджується) без зміни вологовмісту (лінія AC), у другому – сприймає (або віддає) вологу без зміни температури (лінія CB), причому послідовність процесів не має значення. Є й інший варіант процесу: спочатку нагріти повітря без зміни вологовмісту до т. E (лінія AE), а потім зволожити його з одночасним охолодженням (лінія EB – ізоентальпійне охолодження) у зрошувальній камері або в іншому масообмінному апараті.

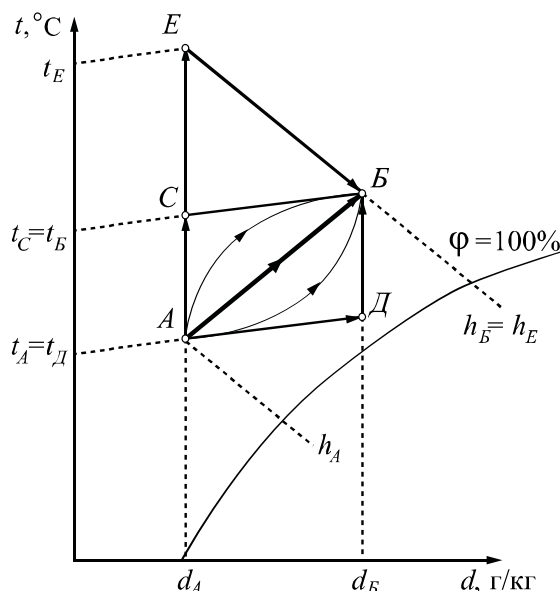


Рис. 10.11 – Процес зміни стану вологого повітря на h - d -діаграмі

Для всіх чотирьох розглянутих варіантів (рис. 10.11, лінії ADB , AB , ACB та AEB) кількість теплоти, яку необхідно надати вологому повітрю, щоб перевести його із стану A в стан B , однакова і визначається виключно різницею ентальпії повітря у точках A та B .

Для характеристики напрямку зміни стану вологого повітря використовують поняття **кутового коефіцієнта променя процесу** або просто **кутового коефіцієнта**:

$$\gamma = \frac{h_B - h_A}{d_B - d_A} \cdot 1000 = 1000 \cdot \frac{\delta h}{\delta d}. \quad (10.77)$$

У цьому рівнянні величина 1000 г/кг призначена тільки для узгодження одиниць виміру: значення кутового коефіцієнта виражається в кДж/кг, тоді як вологовміст – у г/кг. Необхідно відмітити, що розмірність кутового коефіцієнта збігається з розмірністю ентальпії, однак це зовсім різні величини: в знаменнику для ентальпії приймають кілограм сухого повітря, а для кутового коефіцієнта – кілограм води.

Значення кутового коефіцієнта можна визначити для будь-якого процесу. Так, наприклад, вертикальна лінія має кутовий коефіцієнт, що дорівнює безмежності, а горизонтальна – нулю. Більші абсолютні величини коефіцієнта характеризують процеси з переважною зміною тепловмісту, а менші – процеси з переважною зміною вологовмісту повітря.

Розглянемо більш детально процеси нагріву та охолодження повітря і їх відображення на h - d -діаграмі.

1. Чистий нагрів (рис. 10.12, а). Процес нагріву повітря (1–2) від джерел теплоти (наприклад, гарячих поверхонь) здійснюється без зміни вологовмісту, вгору по лінії $d = \text{const}$. Це досить поширений процес, коли повітрю передається тільки теплота без води. Теоретично нагрів можна здійснювати безмежно, однак, наприклад, у калориферах повітря найбільш часто нагрівають до 70 °С, оскільки це є максимальною температурою при його подачі у приміщення.

Кількість теплоти, яка необхідна для здійснення цього процесу, визначається як різниця ентальпій початкового і кінцевого станів. Враховуючи, що волога до повітря при цьому не підводиться, то $\delta d = 0$ і тоді:

$$\gamma = 1000 \frac{\delta h}{0} = \pm \infty.$$

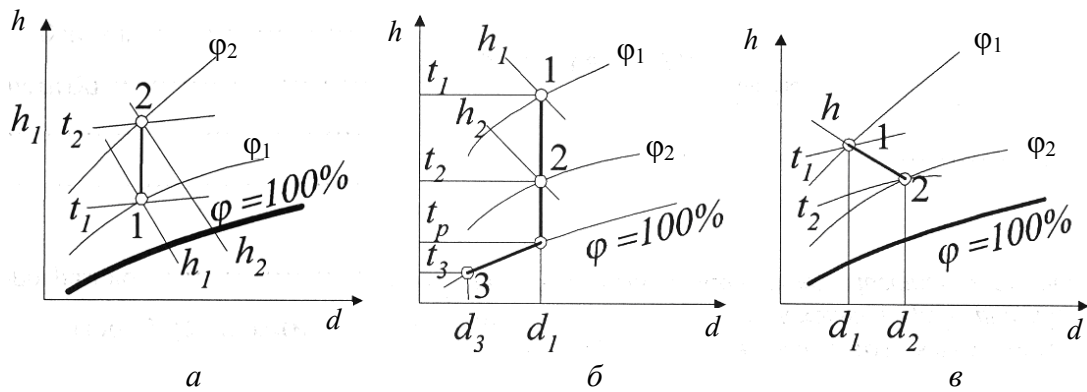


Рис. 10.12 – Зображення процесів вологого повітря на h - d -діаграмі

Відмітимо, що знак кутового коефіцієнта у цьому процесі не визначений, оскільки нульова зміна вологовмісту не має знаку, а лише є точкою його зміни. Умовно можна вважати, що процес чистого нагріву має $\gamma = +\infty$. Якщо зміна вологовмісту буде мати безмежно мале, але від'ємне значення, то і знак кутового коефіцієнта зміниться на від'ємне значення. Фактично, вертикальна лінія є межею стрибка знаку: найменший її нахил приводить до зміни знаку.

2. Чисте охолодження. Процес також іде без зміни вологовмісту вниз по вертикальній лінії $d = \text{const}$, теоретично до кривої $\phi = 100\%$. Такий процес можливий при контакті повітря з холодними поверхнями зовнішніх огорожень, оболонки або корпусів облад-

нання. Кутовий коефіцієнт також рівний безмежності, але умовно приймають, що його знак від'ємний ($\gamma = -\infty$).

3. Охолодження з конденсацією водяної пари (див. рис. 10.12, б). Фактично це є охолодженням повітря нижче температури точки роси. Якщо температура повітря більша цієї температури, то процес спочатку відбувається як чисте охолодження (1–2), без зміни вологовмісту, вниз до кривої $\phi = 100\%$. У кінці процесу повітря стає насиченим ($\phi = 100\%$), після чого процес прямує далі вниз по лінії $\phi = 100\%$ до кінцевої температури (2–3). На цій стадії певна кількість вологи δd випадає у вигляді конденсату. Цю стадію процесу необхідно розуміти як охолодження повітря з конденсацією водяної пари.

Процес можливий за контакту повітря з холодною поверхнею обладнання або з водою, що має температуру, значно нижче температури точки роси. У кондиціонуванні процес використовують для підсушування повітря, оскільки за рахунок значного охолодження від нього при цьому відводиться волога. Наприклад, для температури $t = -20^\circ\text{C}$ вологовміст становить 0,8 г/кг, а при нижчих температурах – він ще менший. Тому зимою зовнішнє атмосферне повітря має низький вологовміст, навіть при відносній вологості, більшій 80 %.

При контакті вологого повітря з холодним також відбувається охолодження з конденсацією, але при цьому волога випадає не на холодних поверхнях, а безпосередньо в об'ємі повітря, у вигляді туману. Враховуючи, що у цьому процесі зміна ентальпії і вологовмісту від'ємні, кутовий коефіцієнт буде більший нуля.

4. Адіабатне охолодження повітря (див. рис. 10.12, в). Процес можливий при охолодженні повітря в результаті його контакту з водою, яка має температуру мокрого термометра, за рахунок її випаровування. При цьому наявна теплота повітря переходить у приховану теплоту водяної пари, і тому цей процес ще називають **прямим випаровувальним охолодженням**. Враховуючи, що теплота, яка витрачається на випаровування вологи повертається знову у повітря у вигляді прихованої теплоти пароутворення, ентальпія повітря у цьому процесі залишається незмінною. На h - d -діаграмі процес зображається на лінії $h = \text{const}$, вниз до кривої $\phi = 100\%$. Оскільки теплота повітрю не передається, зміна ентальпії рівна нулю, і тоді кутовий коефіцієнт буде рівний:

$$\gamma = 1000 \frac{0}{\delta d} = 0.$$

Це поширений процес, який здійснюється у зрошувальних камерах кондиціонерів або градиренях шляхом розпилювання безперервно циркулюючої води в об'ємі камери, через яку проходить повітря. Головна умова – достатньо велика поверхня масообміну, що досягається за рахунок дисперсного розпилювання води. Реально при цьому досягається відносна вологість $\phi \approx 95\%$.

Адіабатне охолодження може бути також здійснене і в апаратах з пористою насадкою при зрошенні циркулюючою водою. Крім цього, використовуються пристрої для випаровувального охолодження шляхом розпилювання води безпосередньо у повітря приміщення, однак вони мають, як правило, відносно невелику продуктивність.

5. Зволоження повітря паром. Процес здійснюється при безпосередньому впуску водяної пари у приміщення, частіше всього в кондиціонерах комфортного і технологічного кондиціонування, при зволоженні повітря паровим зволожувачем. Пара безпосередньо подається у повітропровід, але виробляється в окремому пристрої – парогенераторі, конструкція якого дозволяє плавно регулювати її кількість, змінюючи витрату води або потужність електронагрівника.

Оскільки випаровування відбувається при атмосферному тиску, то температура пари майже рівна 100°C . Але при цьому явна теплота, яку несе пара, складає тільки 6 %

від загальної, а 94 % – це теплота пароутворення. Тому можна вважати, що у повітря вноситься лише прихована теплота, і процес практично здійснюється по лінії $t = \text{const}$ (в реальності дещо вище) до кривої $\phi = 100\%$. Кутовий коефіцієнт цього процесу приблизно рівний прихованій теплоті пароутворення ($\gamma \approx 2500$).

При високій відносній вологості повітря пара починає конденсуватись на холодних поверхнях, утворюючи в об'ємі повітря локальні зони туману. При конденсації виділяється теплота, оскільки відбувається процес переходу прихованої теплоти пароутворення в явну. При цьому температура повітря дещо зростає, однак її точний розрахунок досить складний, оскільки це явище носить локальний характер.

6. Підсушування повітря. Для здійснення процесу у вологе повітря вносять спеціальні пористі гігроскопічні речовини, які мають властивість поглинати вологу (сорбенти). При їх достатній кількості можна вважати, що повітря, яке знаходиться з ними у контакті, приймає відносну вологість, що відповідає рівноважній вологості сорбенту. Процеси нагріву та охолодження повітря в замкнутому об'ємі при цьому здійснюються практично по лінії $\phi = \text{const}$ (вверх – нагрів, вниз – охолодження). Сорбент відіграє роль стабілізатора вологості. Цей процес використовується у закритих приміщеннях з радіоелектронним або іншим високоточним обладнанням для стабілізації їх вологотемпературного режиму. Використання сорбенту дозволяє згладити коливання вологості, які викликаються зміною температурного режиму.

Крім твердих сорбентів, можуть також використовуватись і рідкі – розчини солей. Рівноважна вологість повітря при цьому залежить від концентрації розчину і його температури.

Робота теоретичної сушарки. У процесі сушіння різних матеріалів повітря виступає сушильним агентом і чим вища його температура, а, відповідно, тиск насичення, тим більше він може поглинути вологи. Як приклад, розглянемо процеси у сушильній камері, де відбувається сушіння вологих виробів (рис. 10.13).

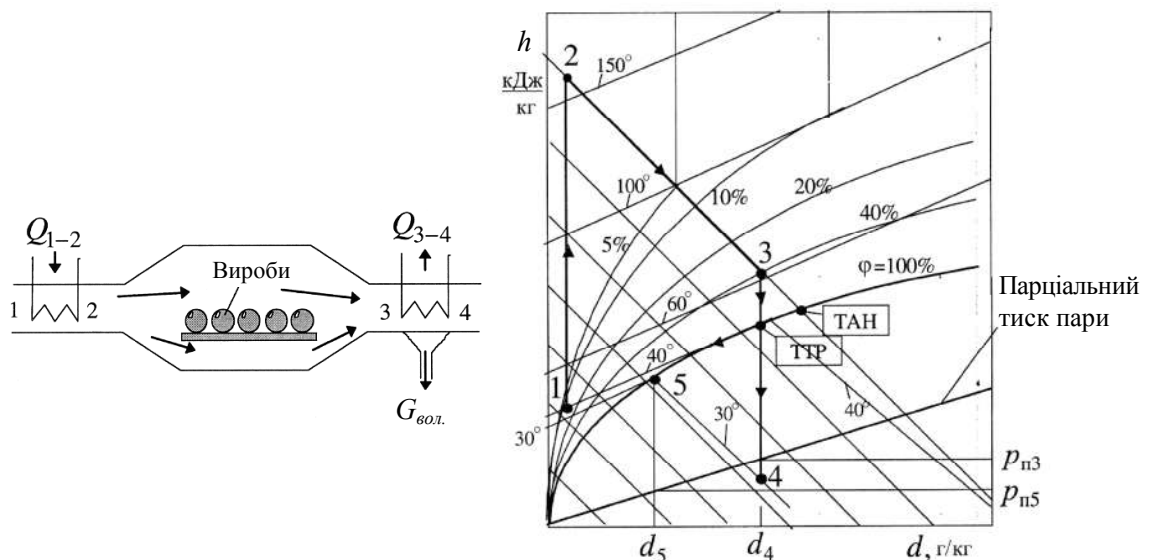


Рис. 10.13 – Схема процесів теоретичної сушарки на h - d -діаграмі

У камеру поступає вологе повітря з параметрами, що визначені точкою 1. У процесі 1–2 до повітря з відносною вологістю $\phi = 10\%$ підводиться теплота і його температура зростає від 40 до 155 °С. Після цього здійснюється ізоентальпійний процес 2–3, у якому відбувається насичення повітря вологою, яка відводиться від розміщених у камері

виробів. Розглядаючи процес у сушарці, у якій відсутні теплові втрати, вважають, що температура тіла, яке підлягає сушінню, і вологі, що знаходиться в ньому, дорівнює 0°C , а, отже, ентальпія рідини також дорівнює нулю. Тоді в процесі сушіння теплота випаровування $r \cdot G_{\text{вол.}}$, яку отримує повітря, відповідає теплоті, що передається від повітря до виробів, тобто:

$$\delta h = \alpha(t - t_{\text{вир.}})F_{\text{вир.}} - r \cdot G_{\text{вол.}} = 0.$$

При охолодженні повітря до температури $t = 30^\circ\text{C}$ (процес 3–4), лінія процесу досягає відносної вологості $\phi = 100\%$, тобто стану насичення, і температура стає рівною температурі точки роси (ТТР). З цього моменту, при подальшому охолодженні, починає випадати волога, і її відносна кількість зменшується від d_4 до d_5 . При заданій витраті сухого повітря $G_{\text{нов.}}$ кількість вологи, що випаде, знаходиться із виразу:

$$G_{\text{вол.}} = (d_4 - d_5)G_{\text{нов.}}$$

Ця кількість відповідає масі вологи, яку отримує повітря від виробів, що сушаться.

Якщо продовжити процес 2–3 до перетину з лінією $\phi = 100\%$, отримаємо температуру адиабатного насичення (ТАН) повітря. У реальних процесах сушіння $h_2 < h_1$ із-за втрат теплоти в навколишнє середовище. Також необхідно відмітити, що в реальних умовах не потрібно проводити процес так, щоб точка 3 попадала на криву $\phi = 100\%$, бо з повітря почне випадати сконденсована волога.

Термодинамічні параметри необхідні для розрахунку всіх наведених процесів можна визначати і аналітично, однак використання h – d -діаграми дозволяє оминати складні підрахунки за формулами і показати їх більш наочно, хоча й менш точно.

10.6. Процеси змішування. Змішування вологого повітря. Кондиціювання

У практиці виробничої діяльності виникає потреба визначати параметри суміші повітря, яке утворюється під час змішування його потоків з різними параметрами, наприклад, свіжого і відпрацьованого повітря на промислових підприємствах, у процесах сушіння, кондиціювання, в овочесховищах тощо. Також часто виникає потреба і необхідність пониження концентрації різних газоподібних відходів до допустимих значень.

Крім цього, у різних пристроях та апаратах часто приходиться мати справу із змішуванням різних газів (рідини), або різних порцій одного і того самого газу (або однієї і тієї самої рідини) при різних параметрах компонентів. Все це викликає необхідність більш детального вивчення процесів змішування.

При вивченні цих процесів задача, як правило, полягає у визначенні параметрів стану суміші при відомих параметрах стану компонентів, які утворюють цю суміш. Розв'язок задачі буде різним, залежно від умов, при яких здійснюється процес змішування. Обмежимо аналіз розглядом процесів змішування одного і того самого газу (рідини) при різних параметрах порцій змішуваної речовини.

Процес змішування будемо розглядати без підведення теплоти або без її відведення, тобто в адиабатних умовах. У випадку, якщо при змішуванні виникає підведення чи відведення теплоти, такий варіант можна подумки розділити на дві частини: перша – змішування без підведення теплоти і друга – підведення теплоти до отриманої суміші. Таким чином, неадіабатне змішування можна звести до адиабатного з наступним теплообміном.

1. Варіанти утворення газових сумішей. Розглянемо існуючі варіанти змішування, серед яких виділимо три найбільш важливих: у постійному об'ємі; у потоці; при заповненні певного заданого об'єму.

Всі випадки змішування представляють собою незворотні процеси, оскільки для розділення суміші на компоненти потрібна додаткова затрата енергії у формі роботи. Також необхідно відмітити, що при змішуванні, корисна робота не виконується.

Як у будь-якому незворотному процесі, при змішуванні має місце приріст ентропії системи $\Delta S_{\text{сум}}$ і відповідна втрата працездатності:

$$\Delta E_{\text{ном}} = T_0 \cdot \Delta S_{\text{сум}}. \quad (10.78)$$

При змішуванні газів, які мають різні тиски і температури, виникають додаткові втрати працездатності від незворотності теплообміну між змішуваними газами і від невикористання різниці їх тисків. Таким чином, збільшення ентропії при змішуванні відбувається як в результаті власне змішування (дифузії) різних за своєю природою газів або рідин, так і за рахунок вирівнювання температур і тиску змішуваних речовин.

Процес змішування у постійному об'ємі. Нехай ми маємо деяку посудину, розділену перегородкою на дві частини, в одній з яких знаходиться газ (рідина) з параметрами p_1, v_1, T_1, u_1 , а в другій – такий самий газ (рідина) з параметрами p_2, v_2, T_2, u_2 (рис. 10.14, а). Масу газу і об'єм першої частини посудини позначимо G_1 та V_1 відповідно, а другої – G_2 та V_2 .

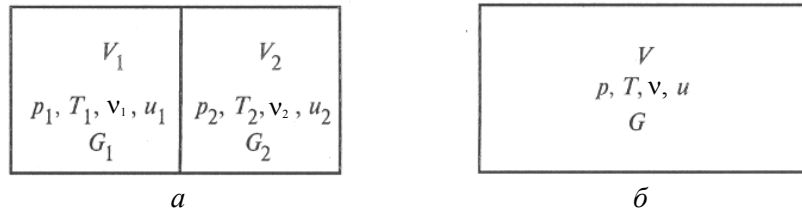


Рис. 10.14 – Змішування речовин у постійному об'ємі та їх параметри:
а – до змішування; б – після змішування

Очевидно, якщо забрати перегородку, яка розділяє ці частини посудини, то відбудеться змішування обох частин газу (рідини). У результаті змішування тиск, температура та густина суміші у всьому об'ємі посудини вирівнюється (рис. 10.14, б) і прийме значення p, v, T, u . Оскільки ми домовились, що процес змішування є адіабатний і об'єм посудини постійний, то очевидно, що будемо мати ізольовану термодинамічну систему, для якої:

$$V = V_1 + V_2 = \text{const},$$

$$U = U_1 + U_2 = \text{const}.$$

Маса суміші після змішування буде становити $G = G_1 + G_2$.

Із умови рівноваги ізольованої системи випливає, що:

$$U_1 \cdot G_1 + U_2 \cdot G_2 = U(G_1 + G_2)$$

або

$$U = \frac{U_1 \cdot G_1 + U_2 \cdot G_2}{G_1 + G_2}. \quad (10.79)$$

Далі, за аналогією випливає:

$$v = \frac{v_1 \cdot G_1 + v_2 \cdot G_2}{G_1 + G_2}. \quad (10.80)$$

Такий процес змішування є незворотним. Зрозуміло, що для того, щоб знову розділити суміш на дві частини, які мали би різні температуру і тиск, необхідно затратити

зовнішню роботу, тоді як процес змішування відбувається самодовільно. Також, при такому змішуванні ентропія зростає, оскільки будь-які процеси в ізольованій системі ведуть до її збільшення.

Щодо інших параметрів суміші (p , T), то для реальних речовин вони розрахунково у загальному вигляді не можуть визначатися. Їх можливо визначити тільки для ідеального газу. У цьому випадку температура ідеальної газової суміші визначається, за умови постійної теплоємності, через вирази:

$$U_1 = c_v T_1; \quad U_2 = c_v T_2; \quad U = c_v T.$$

З урахуванням цього, отримаємо:

$$T = \frac{G_1 \cdot T_1 + G_2 \cdot T_2}{G_1 + G_2}. \quad (10.81)$$

Тиск суміші після змішування визначається із рівняння Клапейрона:

$$p = \frac{(G_1 + G_2) R_{\text{сум}} T}{V}, \quad (10.82)$$

де T – температура після змішування, яка визначається із (10.81); V – об'єм посудини; $(G_1 + G_2)$ – сумарна маса суміші; $R_{\text{сум}}$ – газова постійна суміші із виразу (10.15).

Процес змішування у потоці. Важливим різновидом процесу змішування є змішування у потоці (рис. 10.15). Трубопроводом A у камеру змішування поступає газ (рідина) з параметрами p_1 , v_1 , T_1 , h_1 , а трубопроводом B – газ (рідина) з параметрами p_2 , v_2 , T_2 , h_2 . Витрата газу через трубопровід A становить G_1 , через трубопровід B – G_2 . На вході у камеру змішування ці потоки дроселюють для того, щоб тиск у камері p був меншим, ніж тиски p_1 та p_2 , інакше газ із камери почне поширюватись назад у трубопровід.

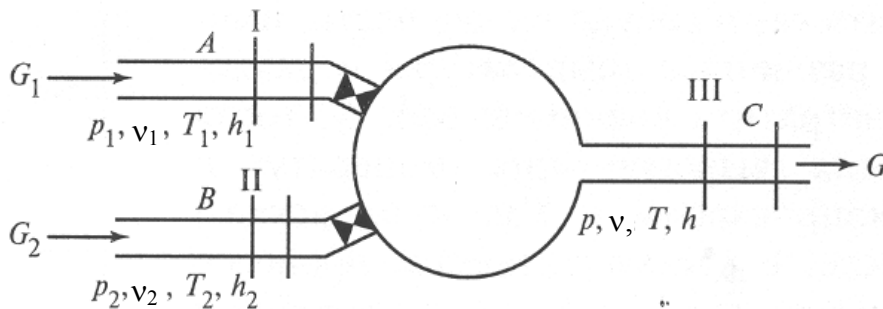


Рис. 10.15 – Змішування речовин у потоці

Необхідно підкреслити, що тиск p у камері змішування може бути вибраний будь-який, залежно від ступеня відкриття вентилів на трубопроводах, саме цим процес змішування у потоці суттєво відрізняється від змішування в об'ємі, де тиск суміші однозначно визначається тільки вихідними параметрами компонентів.

З камери змішування суміш відводиться трубопроводом C і очевидно, що $G_1 + G_2 = G$.

Змішування у потоці також є незворотним процесом, особливо якщо врахувати, що швидкості газів у трубопроводах різні.

Для того, щоб з'ясувати основні закономірності процесу змішування у потоці, подумки виділимо у трубопроводах A , B та C три перерізи (див. рис. 10.15, I, II та III) і позначимо їх площі Σ_1 , Σ_2 та Σ_3 , відповідно.

За деякий проміжок часу ці перерізи перемістяться на певний відповідний шлях: I – l_1 , II – l_2 , III – l_3 , при цьому виконається робота:

$$L_1 = p_1 \cdot l_1 \cdot \Sigma_1,$$

але $l_1 \cdot \Sigma_1 = V_1$ – об'єм газу, переміщений через переріз I за певний проміжок часу.

Оскільки $V_1 = v_1 \cdot G_1$, то:

$$L_1 = p_1 \cdot v_1 \cdot G_1. \quad (10.83)$$

Аналогічно, для інших перерізів:

$$L_{II} = p_2 \cdot v_2 \cdot G_2, \quad (10.84)$$

$$L_{III} = p \cdot v \cdot G. \quad (10.85)$$

У цілому здійснюється робота, яка дорівнює $L = L_{III} - (L_1 + L_{II})$ або:

$$L = p \cdot v \cdot G - p_1 \cdot v_1 \cdot G_1 - p_2 \cdot v_2 \cdot G_2. \quad (10.86)$$

Разом з тим відомо, що робота адіабатного процесу може бути виконана тільки за рахунок зменшення внутрішньої енергії системи:

$$L = U \cdot G - (U_1 G_1 + U_2 G_2). \quad (10.87)$$

Прирівнюючи між собою праві частини рівнянь (10.86) та (10.87), отримаємо:

$$(u + pv)G = (u_1 + p_1 v_1)G_1 + (u_2 + p_2 v_2)G_2 \quad (10.88)$$

або

$$h \cdot G = h_1 \cdot G_1 + h_2 \cdot G_2. \quad (10.89)$$

Звідси випливає, що ентальпія суміші, отриманої у потоці, буде дорівнювати:

$$h = \frac{h_1 \cdot G_1 + h_2 \cdot G_2}{G}. \quad (10.90)$$

Знаючи ентальпію і тиск суміші після змішування, за допомогою діаграм стану газу $h-T$, $h-p$ чи $h-s$, можна знайти інші параметри: T , v , s .

Для ідеального газу, за умови постійної теплоємності:

$$h_1 = c_p \cdot T_1; \quad h_2 = c_p \cdot T_2; \quad h = c_p \cdot T,$$

отримаємо:

$$T = \frac{T_1 \cdot G_1 + T_2 \cdot G_2}{G}. \quad (10.91)$$

Знаючи температуру і тиск у камері змішування, за допомогою рівняння Клапейрона, можна знайти питомий об'єм після змішування:

$$v = \frac{R_{\text{сум}} T}{p}. \quad (10.92)$$

Ентальпія ідеального газу однозначно визначається його температурою та тиском.

Процес змішування при заповненні об'єму. Третім різновидом є так зване змішування при заповненні об'єму, коли у посудину постійного об'єму V_1 , вже заповнену газом (рідиною) з параметрами p_1 , v_1 та T_1 (масу газу у посудині позначимо через G_1), вводиться додатково деяка кількість того самого газу (рідини) з параметрами p_2 , v_2 та T_2 і масою G_2

(рис. 10.16). Зрозуміло, що тиск p_2 має бути більшим, ніж p_1 . Аналогічно до попереднього варіанта, вважаємо процес змішування адіабатним.

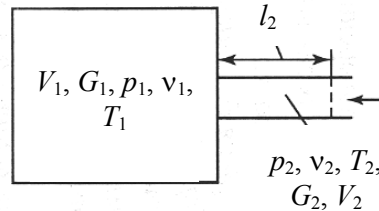


Рис. 10.16 – Змішування речовин при заповненні об'єму

Позначимо переріз трубопроводу, яким до посудини підводиться газ, через Σ , об'єм, який займає маса G_2 при тиску p_2 і температурі T_2 – через V_2 , а довжину трубопроводу з масою газу G_2 – через l_2 . Аналогічно до попередніх міркувань отримаємо, що робота, необхідна для введення у посудину газу, який розміщений у трубопроводі, буде дорівнювати:

$$L_{\Pi} = \Sigma \cdot l_2 p_2 = V_2 p_2 = v_2 p_2 G_2. \quad (10.93)$$

Оскільки об'єм посудини постійний, очевидно, що газ у ній ні до змішування, ні після цього, роботи не виконує, виконується тільки робота над газом, який знаходиться у посудині до змішування:

$$L = -L_{\Pi} = -v_2 p_2 G_2. \quad (10.94)$$

Однак, як у будь-якому адіабатному процесі, у цьому випадку робота може бути виконана тільки за рахунок зменшення внутрішньої енергії системи.

$$L = (u_1 G_1 + u_2 G_2) - uG, \quad (10.95)$$

де u_1 , u_2 , u – внутрішні енергії, відповідно, газу до змішування, газу у трубопроводі та газу після змішування; G – маса суміші, очевидно, що вона дорівнює сумі G_1 та G_2 .

Прирівнявши частини виразів (10.94) та (10.95), отримаємо:

$$uG = u_1 G_1 + (u_2 + p_2 v_2) G_2, \quad (10.96)$$

звідки

$$u = \frac{u_1 G_1 + h_2 G_2}{G_1 + G_2}. \quad (10.97)$$

Оскільки об'єм посудини і маса суміші відомі, то легко визначається її питомий об'єм:

$$v = \frac{V_1}{G_1 + G_2}. \quad (10.98)$$

Знаючи внутрішню енергію та питомий об'єм за допомогою діаграм стану можна визначити інші параметри суміші (p , T , s). Для ідеальних газів (у випадку, коли теплоємність не залежить від температури) температура суміші буде дорівнювати:

$$T = \frac{T_1 G_1 + k T_2 G_2}{G_1 + G_2}, \quad (10.99)$$

де k – показник ізоентропи ідеального газу, який визначається за виразом: $k = c_p/c_v$.

Тиск газу після змішування можна визначити із рівняння Клапейрона:

$$p = (G_1 + G_2) \frac{RT}{V_1}. \quad (10.100)$$

Знаючи температуру та тиск, легко можна знайти ентропію цього газу.

2. Особливості змішування потоків вологого повітря. Проаналізувавши основні способи змішування потоків газу (рідини), розглянемо процес змішування двох потоків вологого повітря з різними термодинамічними параметрами за допомогою h - d -діаграми (рис. 10.17). Вважаємо, що цей процес змішування є ізобарно-адіабатним.

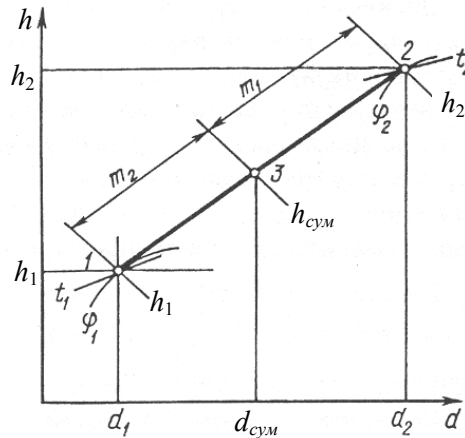


Рис. 10.17 – Схема визначення параметрів суміші вологого повітря за h - d -діаграмою

Перший потік масою m_1 має параметри t_1 та ϕ_1 (точка 1). Другий потік масою m_2 характеризується параметрами t_2 та ϕ_2 (точка 2). За h - d -діаграмою визначаємо ентальпію і вологовміст повітря у цих точках: h_1 та d_1 , h_2 та d_2 .

Оскільки процес змішування відбувається при $p = \text{const}$ та в адіабатних умовах, швидкість потоків незначна і їх кінетичною енергією можна знехтувати.

Складемо рівняння балансів вологи та теплоти до і після змішування:

$$m_1 d_1 + m_2 d_2 = m_{\text{сум}} d_{\text{сум}}, \quad (10.101)$$

$$h_1 m_1 + h_2 m_2 = h_{\text{сум}} m_{\text{сум}}. \quad (10.102)$$

Із рівняння (10.101) вологовміст суміші:

$$d_{\text{сум}} = \frac{m_1 d_1 + m_2 d_2}{m_{\text{сум}}} = \frac{m_1 d_1 + m_2 d_2}{m_1 + m_2},$$

або після перетворення:

$$\frac{d_{\text{сум}} - d_1}{d_2 - d_{\text{сум}}} = \frac{m_2}{m_1}. \quad (10.103)$$

Ентальпію суміші отримують з наступного рівняння:

$$h_{\text{сум}} = \frac{h_1 m_1 + h_2 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (10.104)$$

Отже, параметри змішаного повітря зручно визначати за h - d -діаграмою. Якщо точки 1 та 2 з'єднати прямою лінією, то шукана точка 3 ділить відстань між ними обернено пропорційно масам змішуваних потоків. Також, за допомогою цієї діаграми можна визначити і вологовміст та ентальпію суміші.

Крім цього, необхідно відмітити цікаву особливість, яка може виникати при змішуванні потоків повітря. Змішуючи два потоки ненасиченого вологого повітря, можна отримати такий стан, за якого точка параметрів суміші 3, буде знаходитись нижче лінії $\phi = 100\%$ (рис. 10.18), тобто можливе утворення насиченої пари (туману). При цьому із повітря буде виділятися конденсат з прихованою теплою, яка відповідає величині ентальпії повітря. Але явна теплота випаровування, що виділяється при конденсації, майже дорівнює їй, що викликає незначний підігрів повітря, із-за чого дійсний стан суміші буде характеризуватись точкою 3'', яка знаходиться на лінії $\phi = 100\%$.

Однак, практично кількість виділеної вологи ($d_3 - d_{3''}$) настільки незначна, що можна нехтувати різницею між ентальпією $h_{\text{сум}}$ та $h_{3''}$ і тому, за точку, що характеризує кінцевий стан суміші, приймають точку 3', яка розміщена на перетині двох ліній $h_3 = \text{const}$ та $\phi = 100\%$.

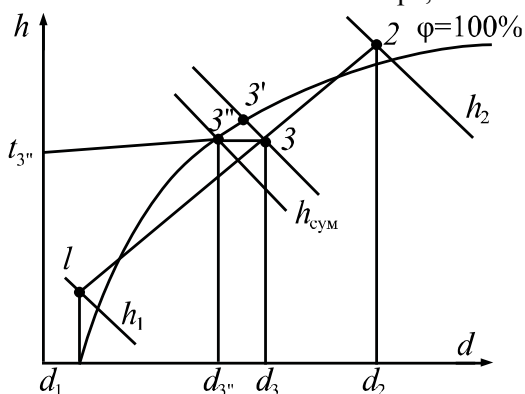


Рис. 10.18 – Отримання насиченої суміші повітря при розташуванні точки її стану нижче лінії $\phi = 100\%$

3. Основи кондиціювання повітря. Здоров'я, працездатність, власне самопочуття людини значною мірою визначаються умовами мікроклімату і повітряного середовища в приміщеннях. Сучасні умови життя людини вимагають ефективних засобів оздоровлення повітряного середовища. Одним із рішень цієї проблеми є кондиціювання. Вперше термін “кондиціювання повітря” був використаний у 1815 р., коли француз Жан Шабоннес отримав британський патент на метод “кондиціювання повітря і регулювання температури у будинках та інших спорудах”. Однак практичного вирішення ідеї прийшлося чекати до 1902 р., коли американський інженер-винахідник Уїлліс Керрієр змонтував промислову холодильну машину для друкарні Брукліна у Нью-Йорку. Основи для розвитку техніки кондиціювання повітря були закладені у XIX ст. винайденням холодильних машин, вентиляторів, електродвигунів тощо. Але тільки XX ст. по праву вважається століттям кондиціювання повітря, оскільки саме тоді появились всі основні технічні винаходи. Розвитку цієї галузі сприяли підвищені вимоги до мікроклімату приміщень для технологічних процесів швидкозростаючого виробництва (поліграфічного, текстильного, фармацевтичного, радіоелектронного тощо) в умовах промислової конкуренції.

Під кондиціюванням повітря розуміють комплекс способів впливу на параметри вологого повітря, насамперед, на температуру і вологість та забезпечення його певних параметрів у закритих приміщеннях з метою створення оптимальних метеорологічних умов, найбільш сприятливих для самопочуття людини, виконання технологічних процесів, забезпечення збереження культурних цінностей. За допомогою кондиціювання можна повністю виключити або звести до мінімуму дію таких шкідливих факторів, як надлишкова теплота (конвекційна і променева, що викликає підвищення температури), надлишкова водяна пара, гази і пари хімічних речовин токсичної та подразнюючої дії, токсичний пил, радіоактивні речовини тощо.

Сучасні вимоги, що ставляться до систем кондиціювання повітря будинків та споруд можна класифікувати за такими напрямками:

- санітарно-гігієнічні та акустичні вимоги, якими визначається оптимальне поєднання параметрів повітря робочої зони (температура, відносна вологість, газовий склад);
- технологічні вимоги (надійність, точність підтримки температури, заданої вологості та рівня пилу у повітрі);
- конструктивно-компонувальні та експлуатаційні вимоги (зручність монтажу, габарити обладнання, витрати матеріалів при монтажу тощо);
- естетичні вимоги (особливо важливі при оснащенні історичних та культурних споруд з метою збереження зовнішнього і внутрішнього вигляду пам'ятників архітектури);
- екологічні вимоги (система у своїй роботі не повинна призводити до негативного впливу як на здоров'я людини, так і на стан навколишнього середовища);
- економічні вимоги (передбачають ефективність дії систем, яка визначається комплексними показниками, серед яких важливе місце займає мінімум приведених затрат);
- енергозбереження.

На сьогодні не існує єдиної загальноприйнятої класифікації систем кондиціонування повітря. Це пов'язано з різницею принципів схем, їх технічних характеристик, виду кондиціонованих приміщень, тому можна пропонувати класифікацію за такими ознаками:

1. Залежно від функцій, що виконуються:
 - **охолоджуючі кондиціонери**, які підтримують задану температуру у приміщенні (використовують тільки в теплий період року);
 - **охолоджуючо-нагрівні** – крім функцій охолодження, можуть підтримувати задану температуру в приміщенні за рахунок вбудованого калорифера;
 - **повної кліматизації** – забезпечують вентиляцію, обігрів, охолодження і регулювання відносної вологості повітря.
2. Залежно від основного призначення: **комфортні** та **технологічні**. Комфортні системи призначені для забезпечення оптимальних умов у жилих, громадських та адміністративно-побутових приміщеннях, а технологічні системи – для забезпечення параметрів повітря, що відповідають вимогам виробництва.
3. За принципом розташування кондиціонера відносно приміщення, що обслуговується: **центральні** та **місцеві**. Центральні розташовані ззовні приміщень і до них подається холод, тепло та електрика, місцеві – встановлюються у приміщеннях, що обслуговуються.
4. За наявністю власного джерела теплоти і холоду: **автономні** (до них подається тільки електроенергія) та **неавтономні**. Неавтономні системи кондиціонування постачаються електроенергією, повітрям і водою; до них відносять, наприклад, центральні кондиціонери.
5. За принципом дії: **прямоточні**, **рециркуляційні** та **комбіновані**. Прямоточні системи повністю працюють на зовнішньому повітрі, рециркуляційні – без притоку зовнішнього повітря, а комбіновані – використовують і свіже зовнішнє повітря, і повітря приміщень у різних пропорціях.

Є ще низка ознак класифікації систем кондиціонування повітря – рівень забезпечення метеорологічних умов у приміщенні; кількість зон (приміщень) обслуговування; рівень тиску, що розвиває вентилятор; способи регулювання вихідних параметрів повітря.

Усі кондиціонери можна розділити на **побутові** та **промислові**. Їх відмінність полягає не в конструктивному виконанні, а в області використання. До побутових відносять кондиціонери малої і середньої потужності (до 7 кВт). Їх використовують для охолодження невеликих приміщень. При потужностях від 7 до 25 кВт виділяють ще один клас кондиціонерів – **напівпромислові**, які можуть використовуватись як в побутових умовах (котеджах, багатокімнатних квартирах), так і в офісах, магазинах, на виробництві.

За конструктивним виконанням усі кондиціонери можна розділити на дві великі групи: **моноблочні** – які складаються з одного блока (віконні, мобільні тощо) і **спліт-системи** – складаються з двох і більше блоків (настінні, каналні, касетні, VRF-системи).

Для загального ознайомлення з принципом дії та конструктивного виконання, опишемо роботу найбільш поширеної і одночасно відносно простої *прямоточної* системи кондиціонування повітря (рис. 10.19).

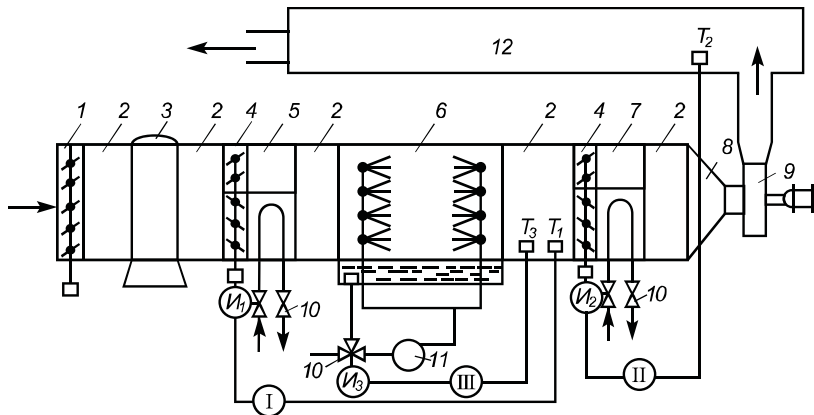


Рис. 10.19 – Схема прямоточної системи кондиціювання повітря:
 T_1, T_2, T_3 – датчики температури; I_1, I_2, I_3 – виконавчі механізми

Зовнішнє повітря через утеплювальний клапан *1* поступає у проміжну секцію *2*, очищується від пилу у фільтрах *3* (у холодний період року – підігрівається в секції першого підігріву *5*), потім поступає у секцію зволоження *6*. За необхідності повітря підігрівається у секції другого підігріву *7* і вентилятором *9* подається у приміщення *12*. Секції підігріву мають калорифер зі здвоєним клапаном *10*, який дозволяє регулювати кількість теплоти шляхом зміни витрати повітря через калорифер або через байпас, минаючи калорифер.

У секції фільтрів для очищення від пилу встановлюються самоочисні масляні фільтри. Проміжні секції 2 призначені для обслуговування робочих секцій, у них, наприклад, можуть бути встановлені цеолітові сушарки.

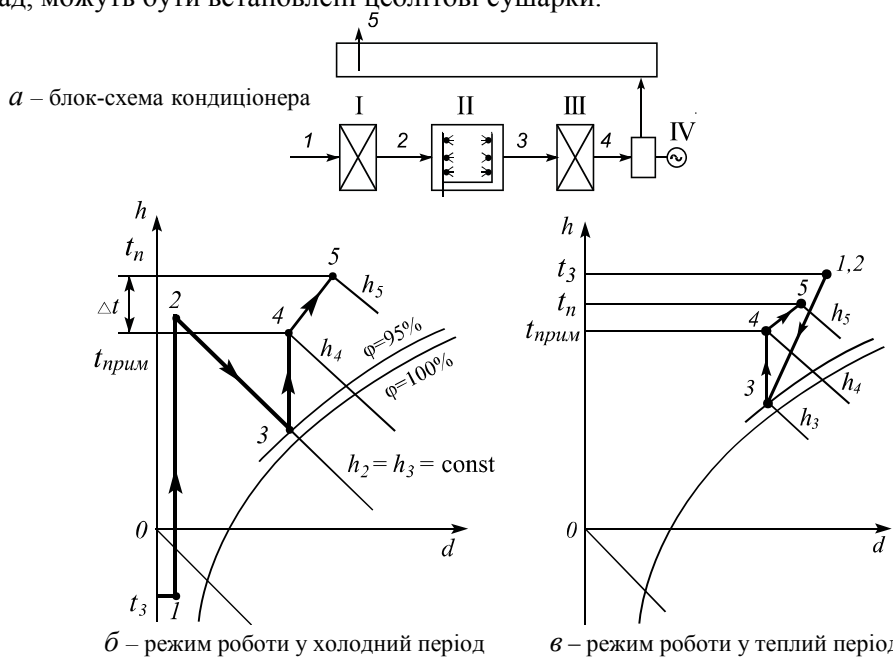


Рис. 10.20 – Зміна стану повітря у прямоточних системах кондиціонування

Щоб відобразити тепловологісні процеси, які відбуваються з повітрям при кондиціонуванні, на рис. 10.20, *а* схематично показаний кондиціонер, де позначені його окремі секції (I – підігріву та очистки від пилу; II – зволоження; III – другого підігріву; IV – компресор), а цифрами 1–5 – стани повітря після відповідної обробки у різних секціях та на виході з кондиціонера і в кондиціонованому приміщенні, для різних періодів року (див. рис. 10.20, *б* та *в*).

Для розрахункових режимів початковий стан зовнішнього повітря на *h-d*-діаграмі відповідає т. 1, стан повітря у приміщенні – т. 5. Відповідно, т. 4 – це температура повітря на виході з кондиціонера. У холодний період року зовнішнє повітря напочатку підігрівається до заданої температури (процес 1–2), після чого воно проходить секцію зволоження, де відбувається адіабатне насичення вологою (процес 2–3), потім знову підігрівається у калорифері другого підігріву (процес 3–4) і подається у приміщення.

У теплий період року, зовнішнє повітря направляється відразу у секцію зволоження, де воно зволожується до $\phi = 95\%$ і охолоджується за рахунок контакту з краплинами води. Оскільки при цьому температура значно знижується, то повітря додатково підігрівається у секції другого підігріву (процес 3–4) до температури на 1–1,5 °C нижче необхідної. Це пояснюється тим, що у подальшому воно ще додатково нагрівається за рахунок теплопередачі від повітряпроводів.

Контрольні питання

1. Що таке газова суміш? Назвіть варіанти способів задання газових сумішей.
2. Сформулюйте та запишіть математичний вираз закону Дальтона.
3. Запишіть залежності між питомим об'ємом, густиною, молекулярною масою та газовою сталою суміші. Як визначається газова стала суміші за масовими та об'ємними частками?
4. Чому молекулярна маса суміші називається середньою молекулярною масою?
5. Яка водяна пара входить до складу ненасиченого вологого повітря?
6. Чому всі питомі характеристики вологого повітря відносять до маси сухого повітря, а не до суміші?
7. Що називається абсолютною та відносною вологістю?
8. Як змінюється вологовміст при: а) нагріванні вологого повітря; б) його охолодженні?
9. Чи може змішування двох потоків ненасиченого вологого повітря привести до випадіння конденсату?
10. Яка термодинамічна функція не змінюється у процесі сушіння речовини і чому?
11. На якому принципі засновано вимірювання відносної вологості за допомогою психрометра та гігрометра?
12. Яка температура вологого повітря більша – мокрого термометра чи роси?
13. Чому дорівнює сума часток масових, об'ємних і молярних кількостей газів, які входять до складу суміші?
14. Як визначається вологовміст повітря? Як визначається мольний вологовміст повітря, якщо відомий парціальний тиск водяної пари?
15. Яке співвідношення існує між вологовмістом і мольним вологовмістом для повітря?
16. Як визначається густина повітря, якщо відома його відносна вологість?
17. Як визначити питомий об'єм водяної пари, що знаходиться у повітрі?
18. Поясніть призначення *h-d*-діаграми вологого повітря.
19. Що таке температура мокрого термометра, адіабатична температура і потенціал сушіння?
20. Покажіть процеси сушіння, нагріву та охолодження вологого повітря на *h-d*-діаграмі.