

# Тема 10. ТЕРМОДИНАМИКА РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

## п.1. Фазовые диаграммы стабильных состояний

- п.1. Фазовые диаграммы стабильных состояний
- п.2. Уравнения состояния реальных газов
- п.3. Изотермы реального газа и фазовый переход
- п.4. Уравнение Клапейрона- Клаузиуса

- п.5. P-V, T-S, H-S диаграммы водяного пара
- п.6. Определение и расчет ТД процессов
- п.7. Парообразование и кипение
- п.8.

**Опр.** Фазовая диаграмма – графическое отображение параметров равновесного состояния бесконечной ТД системы

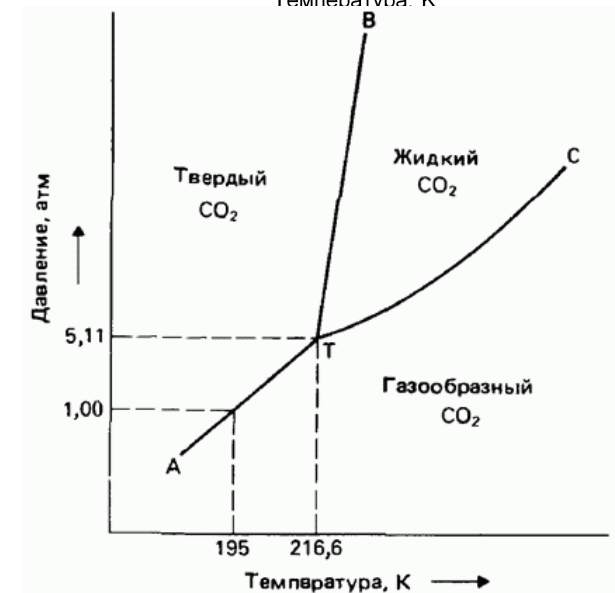
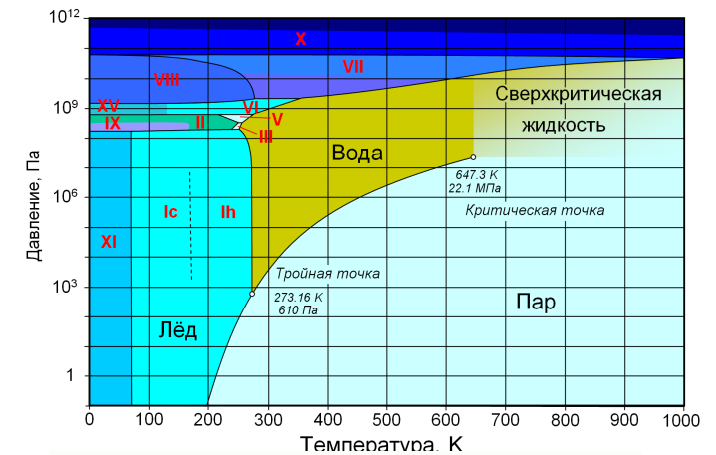
Количество координат ФД на 1 больше числа компонент системы отображаемой на ФД. Следует из правил фаз Гиббса. (Пояснить)

Приведем ФД воды, CO2, аммиака, рис.1,2,3.  
 На ФД обозначены: кривая сублимации, кривая плавления, кривая кипения (насыщения), тройная точка, критическая точка, границы фазовых модификаций вещества.

**Критическая точка** – точка в которой исчезает различие между жидкой и газовой фазами (по плотности, характеру молекулярного движения и т.д.) характеризуется: поверхностное натяжение  $\rightarrow 0$ ,  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \rightarrow 0$  (сжимаемость  $\rightarrow \infty$ )

Вещество резко мутнеет и начинает рассеивать свет из-за роста флуктуаций плотности - *критическая опалесценция*. Усиливается поглощение звука, *аномалии теплопроводности, вязкости*

	Тройная точка	Критическая точка
H2O	273,16 К; 610 Па	647,3 К; 22,1 Мпа
NH3	195,42 К;	405,5 К; 11,5 Мпа
CO2	216,6 К; 51,1 кПа	304,15 К; 7,35 Мпа



*Критическое состояние открыто Шарль Каньяр да ла Тур 1822  
 Д.И.Менделеев 1860  
 Томас Эндрюс*

## п.2. Уравнения состояния реальных газов

А) Обобщенное ур-е Менделеева - Клапейрона

$$pV = Z(p, T) \frac{m}{M} R_0 T$$

$Z(p, T)$  - наз. Коэффициент сжимаемости газа,  $M$  - молярная масса,

Б) Уравнение Ван-дер-Ваальса – уравнение состояния ид. газа с 2-мя поправками

$$\left( p + \frac{a}{V_\mu} \right) (V_\mu - b) = R_0 T$$

Вывод из предположения об уменьшении объема -  $p = \frac{R_0 T}{V_\mu - b}$  и уменьшении давления за счет

втягивания пограничных молекул  $p = \frac{R_0 T}{V_\mu - b} - \frac{a}{V_\mu^2} \rightarrow p + \frac{a}{V_\mu} = \frac{R_0 T}{V_\mu - b}$ .

Пояснение. Частицы втягиваются с силой  $\sim$  плотности частиц  $\frac{N_A}{V_\mu}$ . Площадь на которую действует эта сила пропорциональна длине действия этой силы и  $\sim V_\mu$  (возможно в степени 2/3 или другой)

Внутренняя энергия газа Ванн-дер-Ваальса  $U_p = \int_V^\infty \left( \frac{-a}{V^2} \right) dV = -\frac{a}{V} \rightarrow U = C_v T - \frac{a}{V}$

В) Международное ур-е ТД свойств воды

$$\frac{f(\rho, T)}{R_0 T} = \Phi^0(\rho, T) + \Phi^r(\rho, T),$$

Где

Задача. 1. Записать выражение для  $C_v(T, V)$  исходя из ДУТ

Ван-дер-Ваальса используя  $\left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$

2. Записать  $dQ = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + C_v dT$

Г) Уравнение Дитеричи – модификация ур-я Менделеева- Клапейрона. Лучше ур-я Ван-дер-Ваальса при давлениях  $p < \sim 20$  атм

$$p = \frac{R_0 T}{V_\mu - b} \exp\left(-\frac{a}{RTV_\mu}\right),$$

$V_\mu$  - молярный объем,  $a$ ,  $b$  – коэффициенты.

Д) Уравнение Бертло (1899) – модификация ур-я Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{TV_\mu^2}\right)(V_\mu - b) = R_0 T$$

Д) Вириальное разложение по плотности (Камерлинг-Оннес, 1901)

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{N}{V} + B_2(T) \left(\frac{N}{V}\right)^2 + B_3(T) \left(\frac{N}{V}\right)^3 + \dots$$

Где  $(N/V)$  – объемная концентрация молекул,  $B_2(T)$ ,  $B_3(T), \dots$  - вириальные коэффициенты

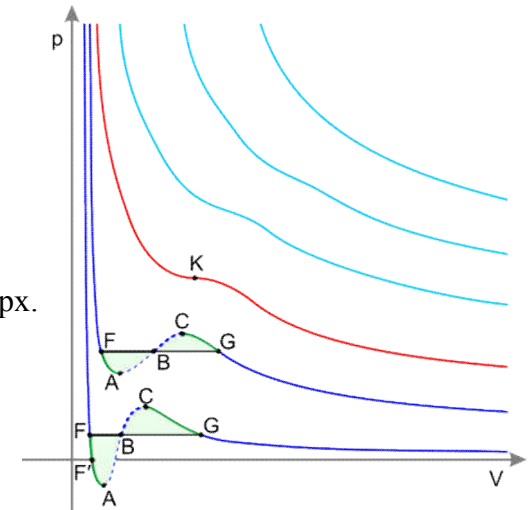
### п.3. Изотермы реального газа и фазовый переход

Мы знаем изотермы идеального газа. Что будет если изотермически сжимать газ?

А будет формироваться жидкая фаза пока весь газ не превратится в жидкость и изотермии круто уйдет вверх.

Смотри P-M диаграмму на рисунке.

**Опр. Метастабильное состояние** – состояние не соответствующее ТД равновесию ( $\delta S = 0$  для изолированной системы), но существующее достаточно долго из-за  $\exists$  различных барьеров кинетического характера (например, отсутствие зародышей новой фазы)



Особенностью будет выделение теплоты на участке G-F диаграммы, что связано с переходом из газовой в жидкую фазу.

Можно понимать, что потенциальная энергия взаимодействия молекул

превратилась во внутреннюю энергию при резком уменьшении расстояния между молекулами

#### п.4. Теплота фазового перехода, Уравнение Клапейрона- Клаузиуса

**Опр.** Теплота фазового перехода – количество теплоты которое необходимо передать телу при равновесном изобарно- изохорическом переходе от состояния в одной фазе к состоянию в другой

**Опр.** Ур-е Клапейрона- Клаузиуса – ур-е связывающее теплоту фазового перехода с изменением изменением плотности, температуры и давления при фазовом переходе.  $\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta v}$

#### Элементарный вывод ур-я Клапейрона –Клаузиуса.

$$\delta A = dp(V_2 - V_1) \quad (1)$$

$$\delta Q = L \cdot m \quad (2)$$

$L$  – теплота фазового перехода [Дж/кг],  $m$  – масса вещества [кг].

С другой стороны из КПД Карно

$$\delta A = \delta Q \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \delta Q \frac{\Delta T}{T} \quad (3)$$

Подставляя в (3) (1) и (2) получаем  $dp(V_2 - V_1) = Lm \frac{\Delta T}{T} \rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{Lm}{T(V_2 - V_1)} \rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)}$

Рис.3. К выводу ур-я Клапейрона-Клаузиуса

*Задание.* Проверить размерность ур-я Клапейрона- Клаузиуса.

#### п.5. P-V, T-S, H-S диаграммы водяного пара

Наиболее распространенные диаграммы  $P$ - $V$ ,  $T$ - $S$ ,  $H$ - $S$  (первые предложены Клаузиусом, последняя в начале 20 века (1904 г.) немцем Молье , диаграмма Молье). Встречаются и другие диаграммы.

**Диаграмма состояния** – графическое представление равновесных состояний системы (в данном случае однокомпонентной системы)

I - изотерма жидкости при  $T=0$  С

II – нижняя граничная кривая

III – верхняя граничная кривая

Tr – тройная точка

K – критическая точка

Область между I, II и Tr - область влажного пара

X – массовая доля пара в равновесной смеси

- - - - - линия равного содержания пара в смеси (постоянной сухости)

*Задание. Детально изучить H-S диаграмму воды. Найти изотермы, изобары, изохоры.*

**Опр.** Граничная кривая - кривая на диаграмме состояния отделяющая область существования газа (жидкости) от области их совместного существования

**Опр.** Насыщенный пар – пар находящийся в равновесии с жидкостью

**Опр.** Влажный насыщенный пар – насыщенный пар в присутствии жидкой фазы

**Опр.** Сухой насыщенный пар – насыщенный пар при нулевой влажности

**Опр.** Перегретый пар – пар температура которого выше температуры насыщенного пара при том же давлении

**Опр.** Сухость пара (степень сухости) – массовая доля пара в смеси с жидкой фазой

**Опр.** Влажность пара (степень влажности) – массовая доля жидкости в смеси с паром пара в смеси с жидкой фазой

## п.6. Определение и расчет ТД процессов

Основные *исследуемые процессы*, как и для идеального газа: изохорический, изобарический, изотермический, адиабатический.

Определение процесса это:

- 1) определение начальных и конечных параметров
- 2) определение  $\Delta Q$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta U$  в процессе

Методы определения процесса

- 1) диаграммный (по  $H-S$ ,  $T-S$  диаграммам)
- 2) таблично- формульный
- 3) численно- аналитический ( пакеты ТД расчетов)

Изохорический, $V=const$	Изобарический, $p=const$	Изотермический, $T=const$	Адиабатический $\Delta Q = 0$

$\Delta Q = TdS$ (площадь по $T$ - $S$ диаграмме) $\Delta A = 0$ (изохора) $\Delta U = \Delta Q = TdS$ $U = H - pV \rightarrow$ $\Delta U = H_2 - H_1 - V(p_2 - p_1)$ (по $H$ - $S$ диаграмме)	$\Delta Q = \Delta H - Vdp = H_2 - H_1$ (по $H$ - $S$ диаграмме) $\Delta A = p(V_2 - V_1)$ ( $P$ - $V$ диаграмма или $H$ - $S$ диаграмма) $U = H - pV$ $\Delta U = H_2 - H_1 - p(V_2 - V_1)$ (по $H$ - $S$ диаграмме) $\Delta A = \Delta U - \Delta Q$ (по $H$ - $S$ диаграмме)	$\Delta Q = T\Delta S$ (по $T$ - $S$ диаграмме или $H$ - $S$ диаграмме) $\Delta U = H_2 - H_1 - p_2V_2 + p_1V_1$ (по $H$ - $S$ диаграмме) $\Delta A = \Delta U - \Delta Q$	$\Delta Q = 0$ $\Delta U = H_2 - H_1 - p_2V_2 + p_1V_1$ (по $H$ - $S$ диаграмме) $\Delta A = \Delta U$

**Таблично- формульный метод** определения процесса

Таблицы влажного пара дают

$v''$  - удельная плотность сухого пара

$H'$  - энтальпия насыщенного пара

$r$  - теплота парообразования

$H_X = H' + x \cdot r$  - энтальпия влажного пара (область влажного пара)

$x$  - степень сухости пара

Знаем	Находим
$p_1, v_1, p_2, v_2$	$\Delta H,$ $\Delta U = \Delta H - p_2 v_2 + p_1 v_1$ $\Delta A = \int p dv$ $\Delta Q = \Delta U - \Delta A$ И т.д.

**Пример подогрев воды при  $p=const$**

$$dQ = CdT = dU + pdv$$

Поскольку  $dv \approx 0 \rightarrow \Delta Q \cong \Delta U$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pv) \rightarrow [\Delta(pv) \ll \Delta U] \rightarrow \Delta H \cong \Delta Q \cong \Delta U$$

$$\Delta S = \int_{273}^T \frac{CdT}{T} = C \ln \frac{T}{273}$$

**Пример парообразование и перегрев пара**

Используем таблицу влажного пара.

Для участка 1-2

$$\Delta H^{12} = (h'' - h') \cdot m,$$

$m$  - масса воды,

$$\Delta A^{12} = p(h'' - h') \cdot m$$



$$\Delta Q^{12} = \Delta H^{12} \text{ (изобарический процесс)}$$

$$\Delta U^{12} = \Delta H^{12} - \Delta A^{12}$$

$$\Delta S^{12} = (s'' - s') \cdot m$$

Для участка 2-3

$$\Delta A^{23} = p(v_3'' - v_2'') \text{ (таблицы перегретого пара)}$$

$$\Delta Q^{23} = C_p \Delta T^{23}$$

$$\Delta H^{23} = \Delta Q^{23}$$

$$\Delta U^{23} = \Delta Q^{23} - \Delta A^{23}$$

**Энтальпия в произвольной точке внутри области влажного пара**

$$H_x = m[h''x + h'(1-x)]$$

## п.7. Парообразование при кипении

**Опр.** Кипение – процесс парообразования, сопровождающийся возникновением новых поверхностей раздела газовой и жидкой фаз внутри жидкости, нагретой свыше  $T_{\text{насыщения}}$

Рассмотрим изобарический процесс парообразования

$$m \cdot L = \Delta Q^{12} = \underbrace{U^2 - U^1}_p + \underbrace{p[V^2 - V^1]}_\varphi$$

*раб.дезагрегации*    *раб.расширения*

Работа дезагрегации – внутренняя теплота испарения

Работа расширения – внешняя теплота испарения

$$\frac{\rho}{\phi} \sim 10$$

$$U^2 = U^1 + \rho$$

$$\Delta H = \Delta Q \quad (\text{изобарический процесс}) \quad \rightarrow \quad H^2 - H^1 = L, \quad S^2 - S^1 = \frac{L}{T_{нас}}$$

Различают 2 вида (режима) кипения – *пузырьковое* и *пленочное*

**Опр.** Пузырьковое кипение – процесс кипения при котором пар образуется в виде периодически возникающих и растущих пузырьков (может возникать как на поверхности, так и в объеме)

Рост пузырьков должен сопровождаться подводом теплоты  $\Rightarrow$  пузырьковое кипение идет у стенки (поверхности), от которой отбирается теплота.

*Объемное кипение* - при сбросе давления

**Опр.** Пленочное кипение - кипение при котором на поверхности теплоотдачи образуется сплошная пленка пара

При кипении различают две стадии – зарождение пузыря (раздела фаз), рост пузыря (раздела фаз).

**Опр.** Критический радиус  $R_{кр}$  - минимальный радиус зародыша паровой фазы в который может испаряться жидкость при заданном перегреве  $\Delta T$

**Вопрос о первичных зародышах газовой фазы (центрах парообразования) – отдельный вопрос, изучавшийся долгое время.**

Существование  $R_{кр}$  связано с повышением давления внутри пузыря по сравнению с давлением в большом объеме.

$$\check{p}_{нар} = \bar{p}_{нар} - \frac{2\sigma}{R} \frac{\rho_{нар}}{\rho_{ж} - \rho_{нар}} - \frac{2\sigma}{R} \quad \rightarrow$$

*поправка Томсона*      *Лапласа*

$$\Delta \bar{p}_{\text{пар}} = \frac{2\sigma}{R} \frac{\rho_{\text{пар}}}{\rho_{\text{жс}} - \rho_{\text{пар}}} + \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma}{R} \frac{\rho_{\text{жс}}}{\rho_{\text{жс}} - \rho_{\text{пар}}}.$$

При меняя формулу Клапейрона –Клаузиуса для связи  $\Delta p$  и  $\Delta T$  при кипении получим  
 Формулу связывающую равновесный радиус пузырька и перегрев пара

$$\Delta T = \frac{2\sigma}{R} \frac{\rho_{\text{жс}}}{\rho_{\text{жс}} - \rho_{\text{пар}}} \frac{L}{T\Delta v} \rightarrow R = \frac{2\sigma}{\Delta T} \frac{\rho_{\text{жс}}}{\rho_{\text{жс}} - \rho_{\text{пар}}} \frac{L}{T\Delta v}$$

Формула Бернулли, следствие закона сохранения энергии в потоке несжимаемой жидкости обратимом (без трения) адиабатич. процессе.  
 [задача] показать <=> 1-е нач.ТД

$$p + \frac{\rho w^2}{2} + \rho gh = const$$

на основе (8) водят **статическое, динамическое, весовое давление.**