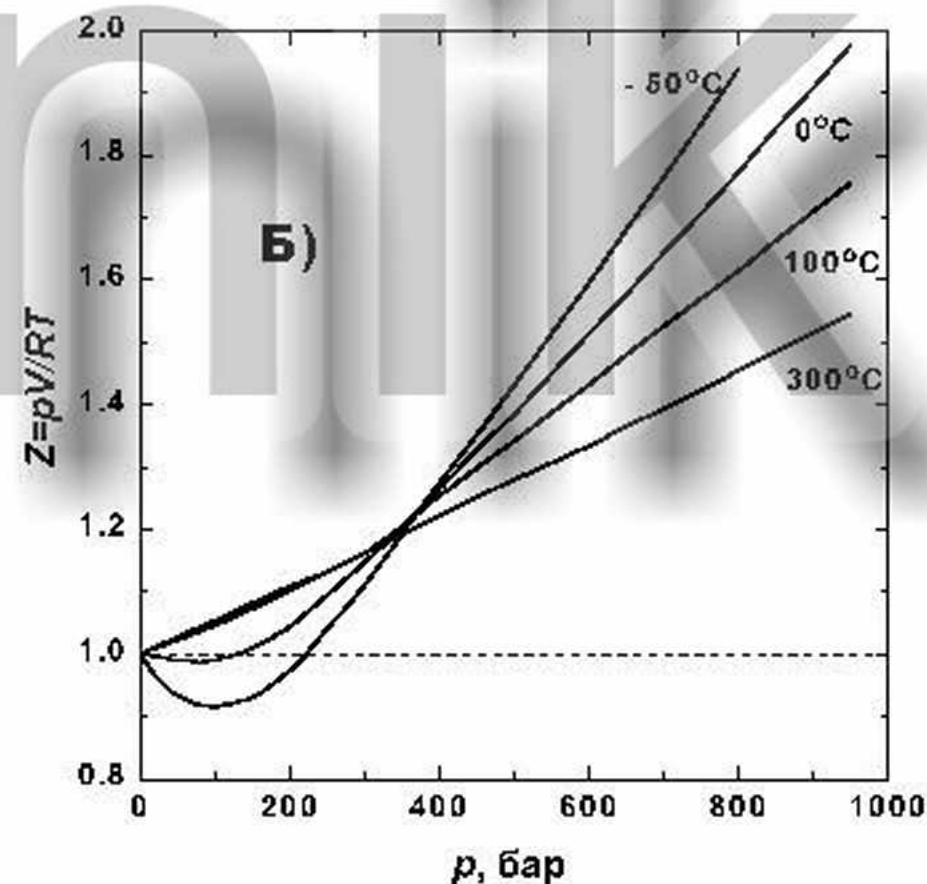
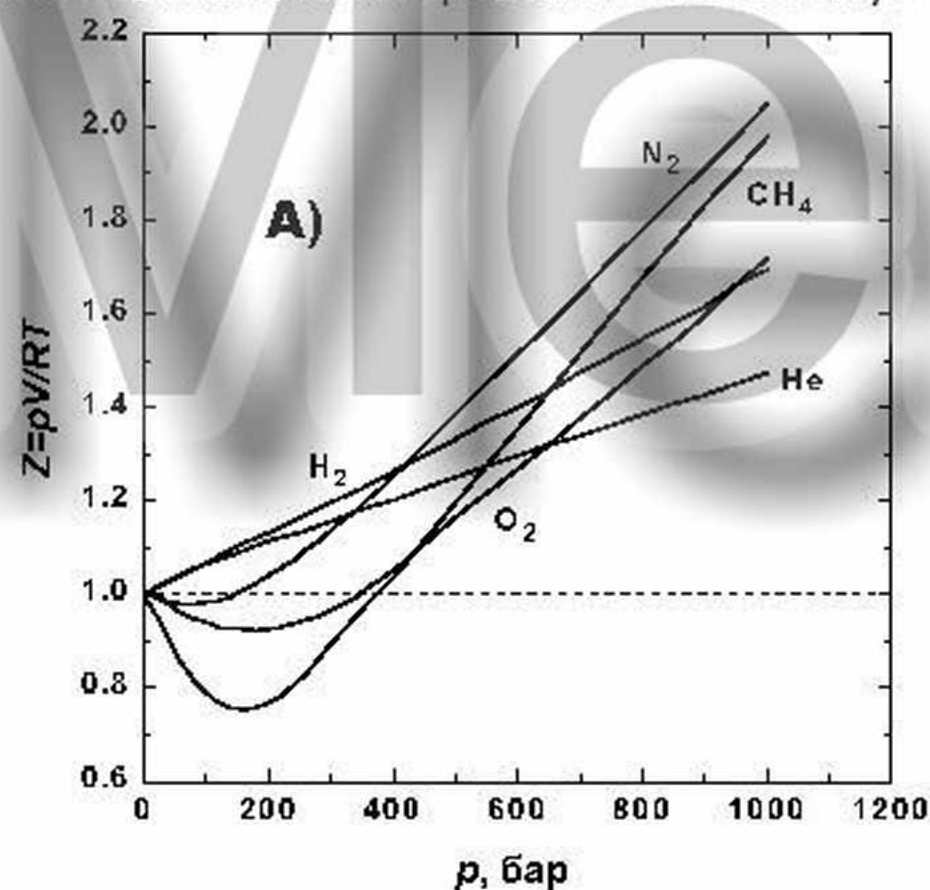


ЛЕКЦІЯ 5. Рівняння стану реальних газів. Процеси пароутворення. Зміна агрегатного стану. P-V і T-V, T-S і h-S діаграми.

- Рівняння Менделєєва-Клапейрона справедливе для ідеальних газів, однак воно достатньо добре описує поведінку реальних газів при високих температурах і низьких тисках, тобто в тих умовах, коли вони знаходяться в умовах, достатньо далеких від умов конденсації.
- При досить високих тисках і відносно низьких температурах властивості реальних газів значно відрізняються від властивостей ідеальних газів і їх поведінку неможливо описати рівнянням стану.



- А) Залежність степені стиснення $z = pV/RT$ від тиску для різних газів;
- Б) Залежність степені стиснення від тиску для азоту при різних температурах

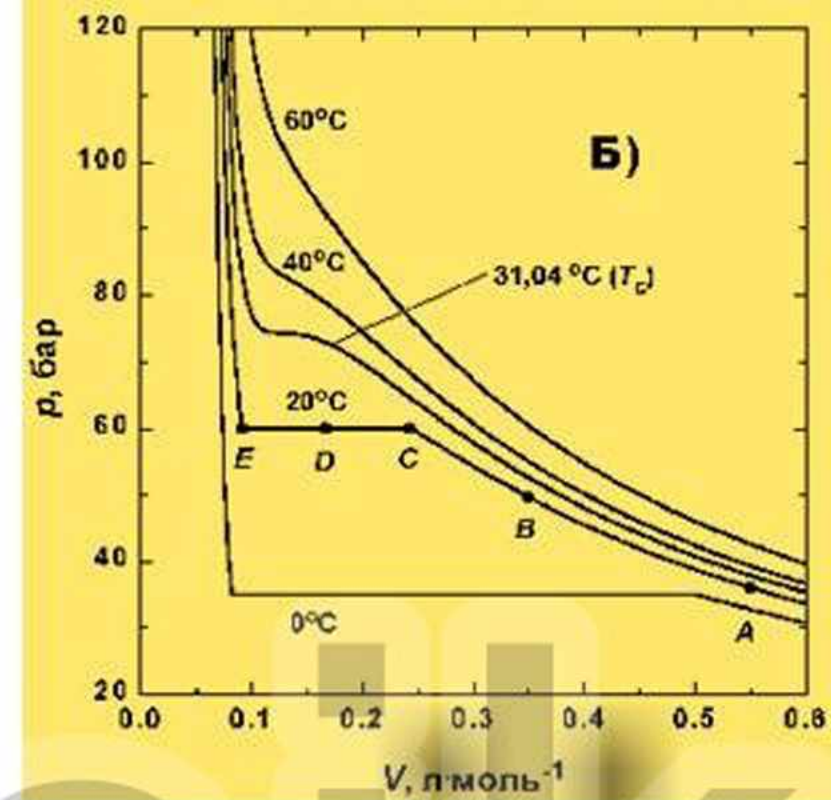
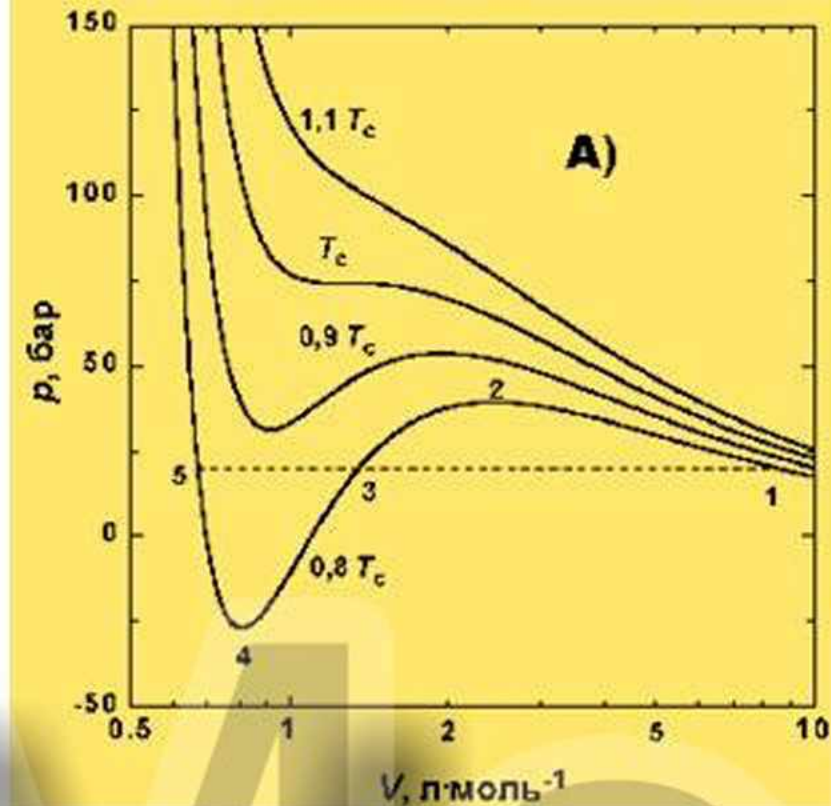
- Чим більша густина газу - тим більші ці відхилення. Це свідчить про те, що в таких випадках необхідно враховувати власний об'єм молекул і сили міжмолекулярної взаємодії (потенціальну енергію взаємодії) між молекулами, які можуть спричинити асоціацію чи дисоціацію молекул, що суттєво впливає на властивості газів. Тому, при проведенні термодинамічних розрахунків з реальними газами потрібно враховувати залежність внутрішньої енергії, ентальпії та теплоємності не тільки від температури, але й від тиску газу, а закони ідеальних газів можуть описувати поведінку таких газів лише наближено.



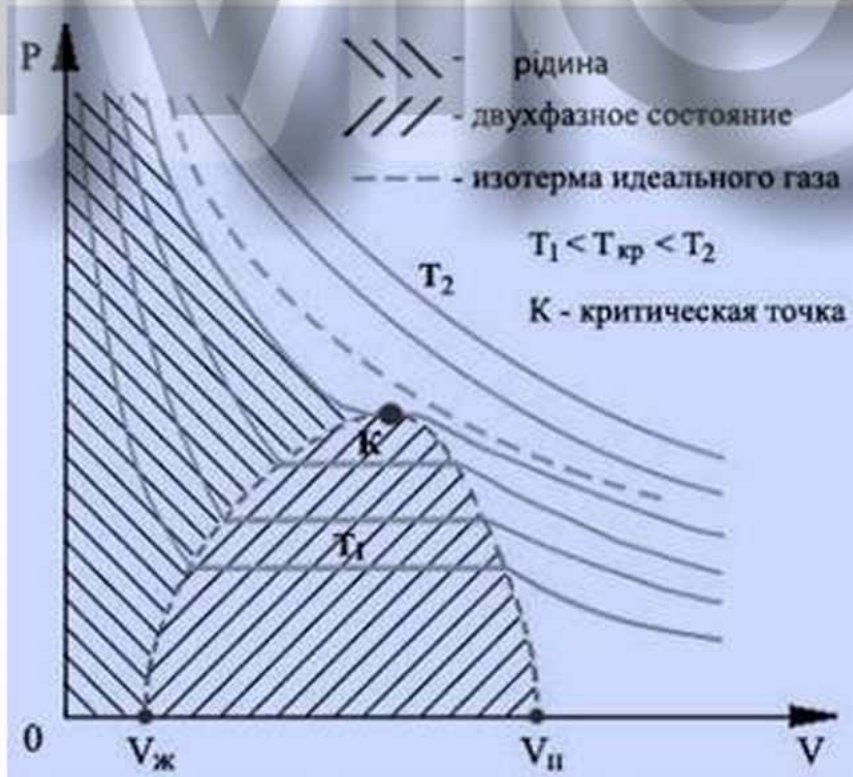
Найбільш наближеним до реальних умов є відоме рівняння, яке було запропоноване в 1873 році голандським фізиком Йоханесом Дідеріком Ван-Дер-Ваальсом (1837-1923) і яке являється "модифікацією" рівняння Клапейрона, тому що містить дві важливі поправки до тиску та об'єму: $(p + a/V^2)(V - b) = RT$,

де a/V^2 - характеризує так званій внутрішній тиск, а b - враховує об'єм самих молекул. Однак, навіть в такому вигляді це рівняння розходиться з дослідними даними. Тому для конкретних умов розроблено цілий ряд емпіричних рівнянь для різних речовин, які можуть бути застосовані з тим чи іншим приближенням в обмежених областях тисків та температур.

В той же час, поведінка реальних газів при високих температурах і при невеликій густині з достатньою точністю добре описується рівняннями ідеального газу. Тому для наших простих технічних розрахунків вони цілком придатні. Однак, проектування та експлуатація сучасного енергетичного та теплового обладнання настійно потребує точних рівнянь стану і даних про термодинамічні властивості речовини. Як ми уже згадували, основним джерелом такої інформації є експеримент і правильність його обробки, тобто, таблиці та діаграми.



- На рис. А і Б наведені ізоТЕРМИ Ван дер Ваальса для CO_2 (А) та експериментальні (Б). На цих кривих видно горизонтальні ділянки (ЕС, рис.Б), які замінюють немонотонні частки на ізоТЕРМАХ газу Ван-Дер-Ваальса.



З правого боку експериментальні ізоТЕРМИ монотонно зростають із зменшенням об'єму, горизонтальні участки відповідають двофазному стану (зрідження), зліва ізоТЕРМИ різко зростають – рідка фаза. В критичній точці К “зникає” відмінність у властивостях рідкої та газоподібної фаз.

Для різних речовин вона своя – специфічна. Для води $t_{кр} = 374,15^\circ\text{C}$.

Процеси пароутворення. p - V і T - V діаграми.

- Процес переходу з рідкого стану в газоподібний називають пароутворенням. В природі і техніці водяну пару отримують двома способами: **випаровуванням і кипінням**. Випаровуванням називають процес виходу молекул рідини за її межі. **Випаровування** відбувається завжди з відкритої поверхні за будь-якої температури і, при цьому, тиск насиченої пари значно нижчий тиску навколишнього середовища, а над самою поверхнею рідини разом з паром знаходиться «сторонній газ» – повітря.

Якщо цей “простір” нічим не обмежений, то процес буде продовжуватися поки всі молекули не покинуть рідину. З підвищенням температури швидкість молекул зростає і процес прискорюється. При випаровуванні температура рідини зменшується.

- Пару, яка перебуває з рідиною у динамічній рівновазі називають насиченою.
- Якщо немає фазової рівноваги, немає і компенсації випаровування і конденсації, і таку пару називають ненасиченою.
- Коли тиск насиченої пари буде дорівнювати тиску навколишнього середовища, настає процес **кипіння, який являє собою процес пароутворення не тільки з поверхні, але й в усьому об'ємі рідини**.

P

Нульові ізоТЕРМИ

К

**p-v діаграма
води і вод-
пари**

P_2

a_2

a_2'

a_2''

P-некипляча рідина

ВНП-волога насич.пара

ПП-перегріта пара

P_1

a_1

a_1'

a_x

a_1''

ПП

P_0

a_0

a''_0

a_1'''

a_0'''

Нижня гра-
нична крива
 $X=0$
Кипляча
рідина

Верхня гра-
нична крива
 $X=1$
Суха на-
сичена
пара

v_0'

v_1'

v_2'

v_x

v_2''

v_1''

v_0''

v

Процес фазового перетворення вода-пара є ізобарно-ізотермічним, тому знання в цьому випадку лише двох параметрів стану: тиску і температури є недостатнім для описання такого стану. Для цього вводиться такий параметр як ступінь сухості – це відношення маси сухої насиченої пари ($m_{c.n.}$) до всієї маси суміші $m_{внп} = m_{c.n.} + m_v$, де m_v - маса краплинок води $x = m_{cn} / (m_v + m_{cn})$, ($0 \leq x \leq 1$). Для характеристики стану “киплячої” рідини та СНП – достатньо знати лише один з параметрів: тиск або температуру, а некиплячої рідини та перегрітої пари – два: тиск і температуру.

Крива аК – носить назву “нижня гранична крива” (рідина в стані насичення) і усі параметри, що відносяться до цього стану зображують відповідною буквою із ‘, наприклад: h', s', v', u' .

Крива Кв – носить назву “верхня гранична крива” (суха насичена пара) – усі параметри зображуються відповідною буквою з “, наприклад h'', s'', v'', u'' .

Стан перегрітої пари позначають відповідно - h''', s''', v''', u''' .