

530(045)
4-44

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ВІННИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

М.М.ЧЕПУРНИЙ, С.Й.ТКАЧЕНКО
ТЕХНІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА
в трьох частинах

ЧАСТИНА II

Вінниця ВДТУ 1997

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ВІННИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ



536(075) 4-44 1997

Челурний М.М. Технічна термодинаміка

М.М.ЧЕЛУРНИЙ, С.Й.ТКАЧЕНКО

ТЕХНІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

в трьох частинах

ЧАСТИНА II

Затверджено Ученою радою Вінницького державного технічного університету як навчальний посібник для студентів спеціальностей 7.090504 - "Енергетика теплотехнології", 7.090215 - "Автомобілі та автомобільне господарство", 7.092601 - "Теплогазопостачання, вентиляція та охорона повітряного басейну"

Вінниця ВДТУ 1997

УДК 621.1:536.7

Технічна термодинаміка / в трьох частинах/. Ч.П.: Навч. посібник
/М.М.Чепурний, С.Й.Ткаченко. - В.: ВДТУ, 1997. - 119 с. Укр.мо-
вою/

Викладені термодинамічні властивості та термодинамічні про-
цеси реальних газів, водяної пари, парогазових сумішей. Розглянуті
основи хімічної термодинаміки, процесів горіння. Викладені питання
течії та дроселювання газів, процеси стиску і розширення газів в
машинах. Наведені приклади практичного застосування теоретичних
положень. / Номерація розділів і додатків в усіх частинах посібни-
ка наскрізна/.

Іл. 36 Додатків 6 Бібліогр. 5 назв.

Рецензенти: Ю.К.Пінчук, к.т.н.

І.С.Черкунов, к.т.н.

390807



8. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ПРОЦЕСИ РЕАЛЬНИХ ГАЗІВ

Власне кажучи, реальні гази являють собою пари певних речовин. Їх властивості відрізняються від властивостей ідеальних газів внаслідок наявності сил міжмолекулярної взаємодії та певного об'єму самих молекул. Сила міжмолекулярної взаємодії залежить від середньої відстані між молекулами, тобто є функцією питомого об'єму газу. Таким чином, на відміну від внутрішньої енергії ідеального газу, яка не залежить від питомого об'єму, внутрішня енергія реальних газів залежить від питомого об'єму, а, отже, і тиску.

Наявність кінцевого об'єму молекул у реальному газі також зумовлює якісну і кількісну відміну його властивостей в порівнянні з ідеальним. Вплив означених факторів виявляється на стисливості реальних газів. Реальні гази внаслідок кінцевого об'єму його молекул мають бути менш стисливими, ніж ідеальні. З другого боку наявність сил міжмолекулярної взаємодії /притягання/ повинні зумовлювати більшу стисливість реальних газів. Стисливість реальних газів може бути більшою або меншою за стисливість ідеальних газів в залежності від того, який з означених факторів превалує. Мірою відхилення властивостей реальних газів від властивостей ідеальних газів може бути коефіцієнт стисливості $Z = P V / (R T)$, значення котрого для ідеальних газів дорівнює одиниці. Дослідами встановлено, що в залежності від тиску величина Z для реальних газів може бути меншою або більшою від одиниці. Неоднаковість коефіцієнта стисливості зумовлює відміну калоричних властивостей реальних газів від аналогічних властивостей ідеальних газів. Властивості реальних газів залежать також від того, в якій області перебуває газоподібна фаза речовини. Тому перш за все розглянемо умови й закономірності фазових переходів.

8.1. Фазові діаграми

Речовина, як відомо, в залежності від тиску і температури може існувати в трьох агрегатних станах: твердому, рідкому і газоподібному. Різні форми існування речовини, які відділені одна від одної поверхнею поділу, називаються **ф а з а м и**. Перехід речовини з однієї фази в іншу називається **ф а з о в и м п е р е х о д о м**. Фазовий перехід із твердого стану в рідкий називається **п л а в л е н н я м**, із твердого в газоподібний - **с у б л і м а ц і є ю**, а з рідкого в газоподібний - **п а р о у т в о р е н н я м**. Зворотні фазові перетворення називаються **т в е р д і н н я м**, **д е с у б л і м а ц і є ю** і **к о н д е н с а ц і є ю** відповідно. Рівноважний стан ТДС, яка складається з кількох фаз, називається **ф а з о в о ю р і в н о в а г о ю**. Рівноважна система, до складу котрої входять різні фази однієї речовини, називається **о д н о к о м п о н е н т н о ю**.

Кількість параметрів, які можна довільно змінювати в процесі переходу ТДС з одного стану в інший, називається **ч и с л о м с т у п е н і в с в о б о д и**. Правило фаз Гібса установлює залежність між числом ступенів свободи, кількістю фаз і кількістю компонентів системи

$$C = k - \varphi + n, \quad /8.1/$$

де k - кількість зовнішніх незалежних параметрів; φ ;
 n - кількість фаз і компонентів системи відповідно.

Для простої ТДС $k = 2$ /потенціали P і T /. Тому, правило фаз Гібса має вигляд

$$C = 2 + n - \varphi. \quad /8.2/$$

Неважко помітити, що для однокомпонентної системи з однією фазою $C = 2$. Це означає, що рівноважний стан такої ТДС

визначається двома незалежними параметрами P і T , а всі інші параметри є їх функціями. Для однокомпонентних систем з двома фазами $C = 1$, тобто рівноважний стан визначає один незалежний параметр. Для однокомпонентної трифазної ТДС

$C = 0$. Тому рівновага усіх фаз можлива лише при цілком конкретних значеннях параметрів P і T . На P - T діаграмі рівноважний стан трифазної системи зображується точкою, яка називається **потрійною точкою** /рис.8.1/.

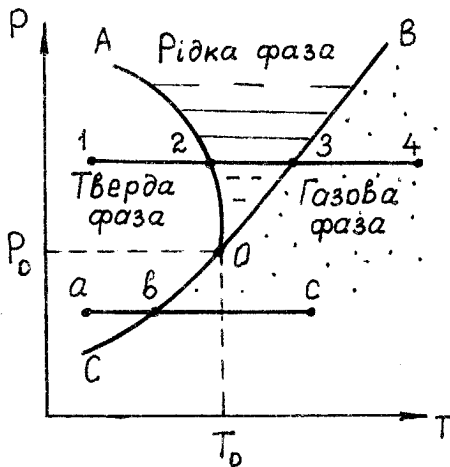


Рис.8.1.

В потрійній точці O існують одночасно три фази речовини лише при параметрах P_0 , T_0 і збігаються три лінії зміни стану рівноважних систем. При зміні одного з параметрів рівновага між фазами порушується. На лінії DA рівноважно існують рідка і тверда фази /крива плавлення/. На лінії DB рівноважно існують рідка і газоподібна фази /крива конденсації або випарування/, а на лінії DC - газоподібна і тверда фази /крива сублимації/. Форма кривих залежить від молекулярної структури речовини і не може бути визначена термодинамічними методами.

З наведеної діаграми видно, що при різних тисках ізобарне нагрівання речовини обумовлює різний характер фазових переходів. Більш зручно використовувати P - v або T - S фа-

зові діаграми, де області рівноваги фаз зображуються не однією лінією, а відповідають певним площинам, обмеженими лініями, які називаються пограничними кривими.

Розглянемо фазові переходи на $P-v$ діаграмі /рис.8.2/. Ясно, що малим питомим об'ємам відповідає стан твердої речо-

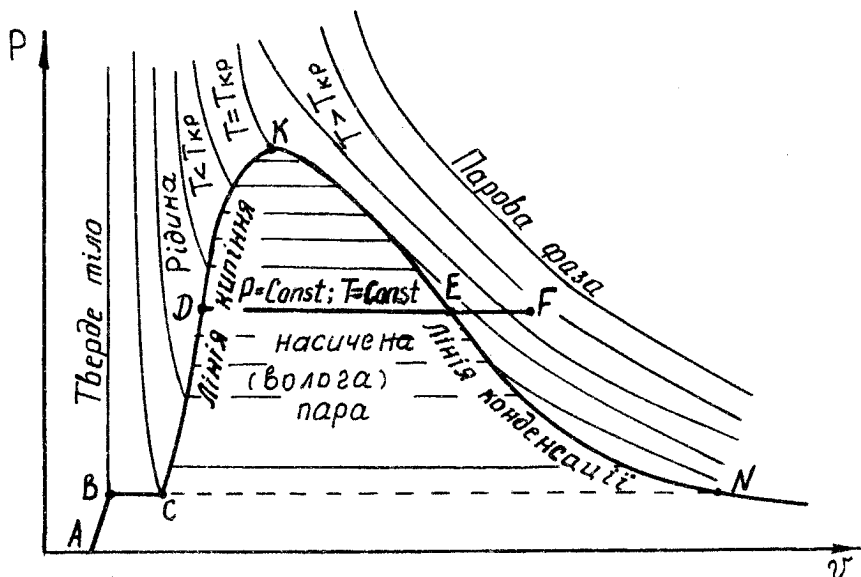


Рис.8.2.

вини, для якої навіть при великих температурах і тисках питомий об'єм змінюється дуже мало. Якщо тверде тіло ізобарно нагрівати /процес $A-B$ /, то його температура зростає при незначній зміні об'єму. В точці B тіло починає плавитись. В процесі $B-C$ речовина переходить із твердого стану в рідкий. При подальшому ізобарному нагріванні рідини температура її зростає по лінії CD з деяким збільшенням об'єму.

В точці D рідина починає кипіти /стан насичення/ при незмінних температурі та тиску, які називаються температурою і тиском насичення (T_H, P_H).

В процесі $D-E$ відбувається випаровання рідини /процес пароутворення/ при $P_H = const$ і $T_H = const$. При цьому все більша і більша частина рідини переходить в парову фазу, а питомий об'єм істотно зростає, оскільки складається з об'ємів обох фаз. В точці E випаровується остання краплина рідини, тобто існує тільки парова фаза, котра називається сухою насиченою паром. При ізобарному підведенні теплоти в процесі $E-F$ температура пари перевищує температуру насичення ($T > T_H$), і така пара називається перегрітою.

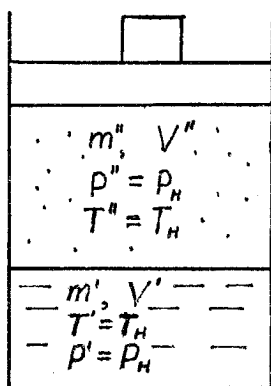
Якщо описані процеси побудувати при різних тисках, то на діаграмі утворяться дві лінії: лінія кипіння SK і лінія конденсації KN . При зростанні тиску температура кипіння рідини збільшується. При цьому скорочується область переходу киплячої рідини в суху насичену пару, а при певних значеннях $P_{кр}$ і $T_{кр}$ зникає зовсім. Це означає, що процес пароутворення відбувається, проминаючи двофазну область. Параметри, які відповідають такому процесу, називаються критичними. Лінії кипіння і конденсації збігаються у так званій критичній точці K . Рівновага між рідкою і паровою фазами можлива лише при умові $T < T_{кр}$. За характером ізотерм, побудованих на рис.8.2, видно, що реальні гази наближаються до ідеальних при $T > T_{кр}$, тобто в області перегрітої пари.

В областях твердого, рідкого і газоподібного стану речовина гомогенна, тобто її фізичні властивості незмінні в межах об'єму. Ці області називаються однофазними. В областях плавлення, насичення і сублимації речовина гетерогенна, тобто складається з двох фаз, а ці області називаються двофазними.

8.2. Умови рівноваги двофазних систем і закономірності фазових переходів

У двофазних областях фази мають однакові параметри P і T , але питомий об'єм і калоричні параметри кожної з фаз мають різні значення. Стан двофазної системи визначається також масовими частками фаз.

Розглянемо умови рівноваги в двофазній області. Нехай



під поршнем перебуває рідка і парова фази речовини /рис.8.3/ у певному стані насичення. Параметри рідини позначимо одним штрихом, а параметри пари - двома штрихами. В двофазній системі кожна фаза має певну масу і займає певний об'єм. Зрозуміло, що маса і об'єм речовини складатимуть відповідно

Рис.8.3.

$$m = m' + m'', \quad /8.3/$$

$$V = V' + V'' = m'v' + m''v''$$

Внутрішня енергія і ентропія також адитивно складаються з внутрішньої енергії та ентропії окремих фаз

$$U = m'u' + m''u'', \quad /8.4/$$

$$S = m's' + m''s''.$$

Запишемо /2.43/ для рівноважних взаємодій

$$dU + PdV - TdS = 0. \quad /8.5/$$

Оскільки умовами взаємодії в області насичення є $P' = P'' = P_H$ і $T' = T'' = T_H$, скористаємося характеристичною функцією Гібса /сполучення по потенціалах P і T /. Диференціюючи /5.8/ при сталих P і T , одержимо

$$dG = dU + PdV - TdS. \quad /8.6/$$

Із порівняння /8.5/ і /8.6/ виходить, що умовою рівноваги повинно бути

$$dG = 0. \quad /8.7/$$

Приймаючи до уваги, що маса речовини залишається сталою, а $dm'' = -dm'$ замість /8.7/ будемо мати

$$u'' + P''v'' - T''s'' = u' + P'v' - T's'. \quad /8.8/$$

Умова /8.8/ вказує на те, що дві фази можуть співіснувати при певних спряжених значеннях параметрів P і T . Таким чином, дві фази перебувають в стані рівноваги, якщо їх температури, тиски та ізобарно-ізотермічні потенціали однакові.

Із діаграми фазових станів на рис.8.2 видно, що в докритичній області перехід до іншої фази /лінії BC і DE / супроводжується різкою зміною питомих об'ємів. Крім того, при фазових переходах стрибкоподібно змінюється і ентропія. Однак зміні ентропії повинна відповідати певна теплота. Це означає, що фазові переходи здійснюються з виділенням або поглинанням теплоти, яка називається теплою фазових переходів.

При рівноважній зміні тиску і температури умову /8.7/ в розгорнутому вигляді можна записати так

$$\begin{aligned} (\partial G' / \partial P)_T dP + (\partial G' / \partial T)_P dT = \\ = (\partial G'' / \partial P)_T dP + (\partial G'' / \partial T)_P dT. \end{aligned} \quad /8.9/$$

Приймаючи до уваги властивості характеристичних функцій /5.10/, замість /8.9/ одержимо

$$(v' - v'') dP = - (S'' - S') dT,$$

або $dP / dT = (S'' - S') / (v'' - v').$ /8.10/

Зміна ентропії зумовлена теплотою фазових переходів $(d'S = dq_{\varphi} / T)$. Позначимо цю теплоту z , L і λ для процесів пароутворення, плавлення і сублимації відповідно. Тоді для зазначених процесів замість /8.10/ будемо мати залежності:

$$dP / dT = z / [T_n (v'' - v')];$$
 /8.11/

$$dP / dT = L / [T_{пл} (v' - v_0)];$$
 /8.12/

$$dP / dT = \lambda / [T_c (v_0 - v'')],$$
 /8.13/

де v_0 - питомий об'єм твердої фази; $T_{пл}$, T_c - абсолютні температури плавлення і сублимації.

Рівняння /8.11/.../8.13/ називаються рівняннями Клайперона-Клаузіуса.

Якщо в докритичній області параметри U і S змінюються стрибками, то ізобарно-ізотермічний потенціал при фазових переходах ніяких стрибків не зазнає. Через це і виникла назва таких переходів - фазові переходи першого роду.

Зовсім інший характер мають фазові переходи в критичній точці. Тут питомий об'єм і ентропія змінюються безперервно, але стрибково-подібно змінюються інші похідні ізобарно-ізотермічного потенціалу, які згідно з /8.9/, /5.10/, /1.8/ до-рівнюють

$$(\partial^2 G / \partial P^2)_T = (\partial v / \partial P)_T = \alpha v;$$

$$(\partial^2 G / \partial T^2)_P = -(\partial S / \partial T)_P = -C_P / T \quad /8.14/$$

Отже, характерною ознакою фазових переходів другого роду є стрибкоподібна зміна теплоємності та коефіцієнтів термічного розширення.

8.3. Аналіз рівняння Ван-дер-Ваальса

Якщо рівняння Ван-дер-Ваальса /1.16/ розв'язати відносно питомого об'єму, то можна отримати

$$v^3 - (RT/P + b)v^2 + (a/P)v - ab/P = 0. \quad /8.15/$$

Рівняння /8.15/ має три корені. Позначимо ці корені v_1 , v_2 , v_3 . Тоді замість /8.15/ запишемо

$$(v - v_1)(v - v_2)(v - v_3) = 0. \quad /8.16/$$

Останнє рівняння має три дійсні корені при $T < T_{кр}$ /точки 1, 2 і 3 на рис.8.4/. Оскільки процеси пароутворення і конденсації відбуваються при сталому тиску і сталій температурі, то в області 1-3 ізобара співпадає з ізотермою. В області $T > T_{кр}$ /8.16/ має один дійсний корінь /точка а / і два уявних, які не мають фізичної

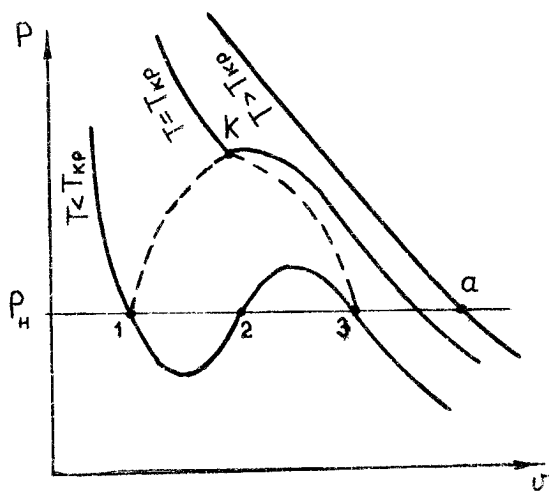


Рис.8.4.

суті.

При $T = T_{кр}$ рівняння /В.І6/ має три дійсних і однакових корені, а умовами критичного стану речовини є рівності

$$(\partial P / \partial v)_T = 0; (\partial^2 P / \partial v^2)_T = 0, \quad /В.І7/$$

з яких на підставі /В.ІІ/ і /В.І4/ випливає, що в критичній точці $v'' \rightarrow \infty$; $z \rightarrow 0$; $C_p \rightarrow \infty$.

Для критичної точки K рівняння /В.І5/ і /В.І6/ приймає вигляд:

$$v^3 - (b + RT_{кр} / P_{кр})v^2 + (a / P_{кр})v - ab / P_{кр} = 0;$$

$$(v - v_{кр})^3 = v^3 - 3v^2 v_{кр} + 3v v_{кр}^2 - v_{кр}^3 = 0.$$

Внаслідок їх тотожності одержимо:

$$a = 3v_{кр}^2 P_{кр}; \quad b = v_{кр} / 3; \quad R = 8v_{кр} P_{кр} / (3T_{кр}). \quad /В.І8/$$

Підстановка /В.І8/ в /І.І6/ дає змогу записати рівняння Ван-дер-Ваальса в безрозмірній формі

$$(\pi + 3/\varphi^2)(3\varphi - 1) = 8\tau, \quad /В.І9/$$

де $\pi = P / P_{кр}$; $\varphi = v / v_{кр}$; $\tau = T / T_{кр}$ - безрозмірні параметри, які називаються приведеними параметрами.

Стани різних газів, при яких їх приведені параметри мають однакові значення називаються відповідними станами. Гази у відповідних станах поведуть себе однаково. Це положення називають законом відповідних станів. Реальні газу у відповідних станах є термодинамічно подібними. Але це правило в дійсності виконується досить приблизно. Більшість існуючих рівнянь стану є модифікаціями рівняння Ван-дер-Ваальса і мають дуже складну структуру або при-

датні для обмежених речовин і діапазонів зміни параметрів. Тому на практиці використовують різні таблиці з властивостями речовин [6,II], діаграми, а також програми для розрахунків на ЕОМ термодинамічних властивостей речовин.

8.4. Процеси добування пари

Робочим тілом в багатьох теплотехнологічних і теплосилових установках є пара різних речовин. В техніці для добування пари використовується процес випаровування, котрий складається з таких ізобарних процесів: підігрівання рідини до температури кипіння /насичення/, пароутворення і перегріву пари. Розглянемо ці процеси за допомогою $T-S$ діаграми /рис.8.5/.

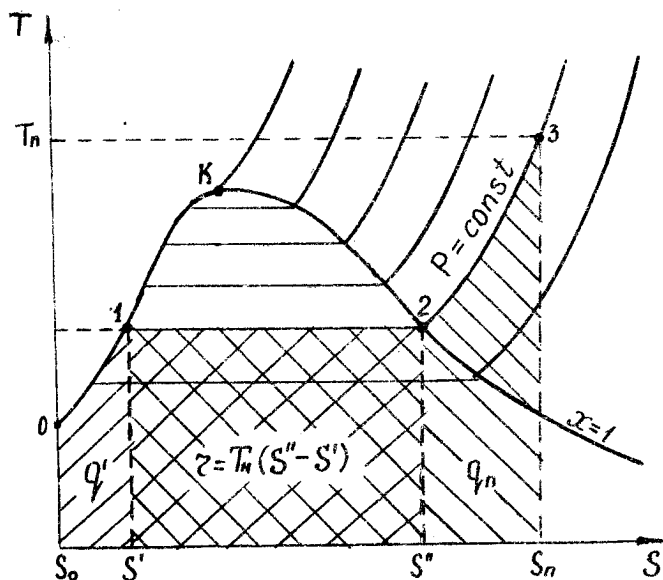


Рис.8.5.

За початкову точку візьмемо потрібну точку, в якій значення ентропії будемо вважати нульовим. При певному тиску P_1 рідина нагрівається від початкової температури T_0 до температури

насичення T_H /процес 0 - I/. Для ізобарного процесу зміна внутрішньої енергії, ентальпії та ентропії рідини буде дорівнювати відповідно

$$\begin{aligned}\Delta u &= u' - u_0 = (h' - P_1 v_1') - (h_0 - P_1 v_0); \\ \Delta h &= h' - h_0 = q'_v = \bar{c}'_p (T_{H1} - T_0); \\ \Delta S &= S' - S_0 = \bar{c}'_p \ln(T_{H1} / T_0).\end{aligned} \quad /8.20/$$

Тут C_p - середня ізобарна теплоємність рідини.

В точці I рідина закипає і починається процес пароутворення I - 2 при $P_1 = const$ і $T_{H1} = const$. Площа під лінією процесу характеризує теплоту фазового переходу /теплоту пароутворення/, котра дорівнює

$$z = T_{H1} (S'' - S') = h'' - h' = (u'' - u') + P_1 (v'' - v') \quad /8.21/$$

Величину $u'' - u'$ в /8.21/ називають роботою дисагрегації, яка здійснюється при зміні агрегатного стану і позначається p_g . Величина $P(v'' - v')$ являє собою роботу зміни об'єму і позначається Ψ_v . Тому можна записати

$$z = T_{H1} (S'' - S') = h'' - h' = p_g + \Psi_v \quad /8.22/$$

Значення z , p_g і Ψ_v в критичній точці дорівнюють нулю, оскільки $v' = v''$, $u' = u''$, $S' = S''$, $h' = h''$. Параметри сухої насиченої пари в точці 2 будуть

$$\begin{aligned}h'' &= h' + z; \\ u'' &= u' + z - \Psi_v; \\ S'' &= S' + z / T_{H1}.\end{aligned} \quad /8.23/$$

Між точками I і 2 знаходиться область вологої пари, яка являє собою суміш киплячої рідини і сухої насиченої пари. Для обчислення параметрів вологої пари необхідно визначити масові частки рідини і пари в суміші. Маса суміші /вологої пари/ m_x

складається з маси рідини m' і маси сухої насиченої пари m''

Відношення

$$m'' / m_x = m'' / (m' + m'') = x \quad /8.24/$$

називається мірою сухості пари і характеризує частку, яку складає маса сухої насиченої пари в суміші.

Зрозуміло, що для киплячої рідини $x = 0$, а для сухої насиченої пари $x = 1$. Питомий об'єм і калоричні параметри вологої пари адитивно складаються з параметрів рідини і сухої насиченої пари

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

$$u_x = u' + x(u'' - u'); \quad /8.25/$$

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

$$s_x = s' + x(s'' - s') = s' + (z/T_n) x.$$

При переході через криву $x = 1$ суха насичена пара ізобарно перегрівається до заданої температури T_n /процес 2-3/. Теплота, яка витрачається на перегрів пари, дорівнює

$$q_n = \bar{c}_{pn} (T_n - T_{n1}) = h_n - h'', \quad /8.26/$$

де \bar{c}_{pn} - середня ізобарна теплоємність пари в процесі.

Відповідно до цього зміна ентропії складає

$$\Delta S_n = s_n - s'' = \bar{c}_{pn} \ln (T_n / T_{n1}). \quad /8.27/$$

Внутрішню енергію перегрітої пари можна обчислити за формулою:

$$u_n = u'' + q_n = P_1 (v_n - v''). \quad /8.28/$$

За допомогою отриманих формул і рівнянь стану можна обчис-

лити і скласти таблиці параметрів стану для даної речовини в залежності від тиску і температури /див.дод.3/. Такі розрахунки виконуються на ЕОМ і складають дві групи таблиць: таблиці для області насичення і таблиці для перегрітої пари. При складанні таблиць використовують експериментальні дані для теплоємностей і кривих насичення. Таблиці з відповідними параметрами стану речовин наведені також в спеціальній літературі [6,II].

Приклад 8.1. Визначити приблизне рівняння залежності

$t_n = f(P_n)$ для NH_3 в інтервалі тисків від 0,08 до 0,16 МПа, якщо відомо, що середня теплота пароутворення $\Sigma = 1360$ кДж/кг, а при $P_n = 0,1$ МПа $t_n = -35,5^\circ C$. Визначити також температуру насичення при $P_n = 0,125$ МПа.

Для вирішення задачі треба скористатись рівнянням Клайперона-Клаузіуса /8.II/. Оскільки ніякої інформації відносно питомих об'ємів нема, то у першому наближенні можна вважати, що $v'' \gg v'$, а $v'' = RT_n / P_n$. Тоді за /8.II/ одержимо

$$dP_n / dT_n = \Sigma P_n / (RT_n^2).$$

Після інтегрування останнього виразу будемо мати

$$\ln P_n = -\Sigma / (RT_n) + C.$$

Сталу інтегрування визначимо з початкових умов, тобто

$$C = \ln(0,1 \cdot 10^6) + 1360 \cdot 10^3 / (489 \cdot 239,5) = 23,14,$$

де $R = 8314,4/17 = 489$ - газова стала.

Тоді рівняння кривої насичення буде

$$\ln P = -2786 / T_n + 23,14.$$

Температура насичення при $P_n = 0,125$ МПа

$$T_n = 2786 / [23,14 - \ln(0,125 \cdot 10^6)] = 244,4$$

або $t_n = 244,4 - 273,15 = -28,7^\circ C$.

Табличне значення температури дорівнює -29°C .

Таким чином, для заданого інтервалу зміни тисків прийняті припущення не призводять до істотних помилок.

8.5. Діаграми станів реальних речовин

Вище ми ознайомились з $P-v$ і $T-S$ діаграмами станів. Використання їх для визначення калоричних параметрів в процесах незручно, тому що потребує обчислення певних площин. Не зовсім зручно користуватись і таблицями стану, оскільки залишається невідомим, в який стан приходить в процесі рідина або її пара. У цьому зв'язку більш доцільним було б користування спеціальними діаграмами. Так як процеси фазових переходів ізобарні, а теплота процесу дорівнює різниці ентальпій, то на ентальпійних діаграмах вона буде визначатись певними відрізками Δh . В 1904 році Мольє запропонував $h-s$ діаграму, яка знайшла поширення в техніці /рис.8.6/.

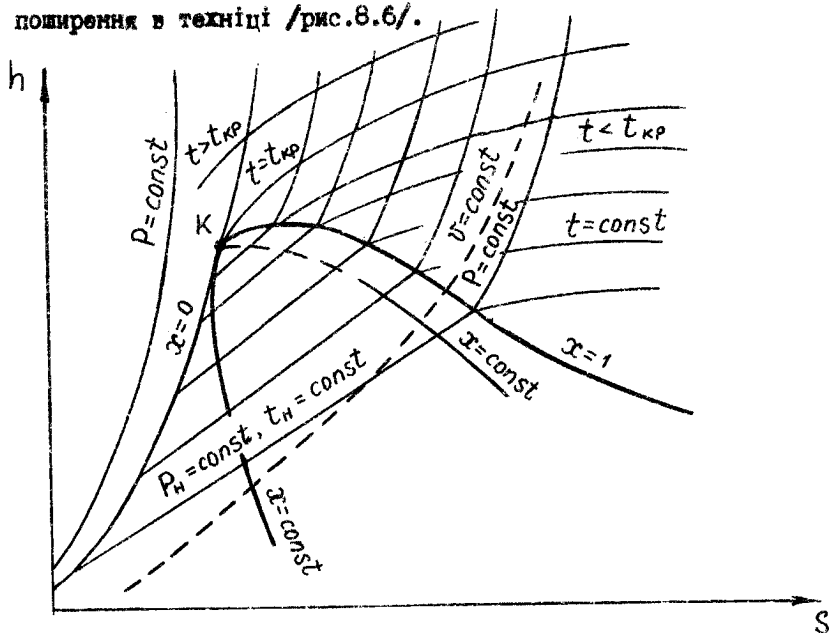
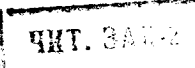
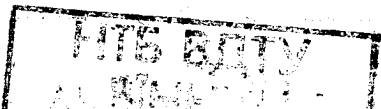


Рис.8.6.



На $h-s$ діаграмі за табличними даними будуться пограничні криві $x = 0$ і $x = 1$. В області вологої пари ізотерми співпадають з ізобарами, які є прямими лініями з тангенсом кута нахилу $(dh/ds)_{p=T_H} = const$. В області перегрітої пари ізобари й ізотерми розходяться, причому ізобари піднімаються вгору, а ізотерми наближаються до горизонталей $h = const$, особливо при низьких тисках. Лінії $x = const$ утворюються діленням ізобар в інтервалі $0 < x < 1$ на рівні відрізки. Ці лінії збігаються в критичній точці. Найбільш поширена $h-s$ діаграма для водної пари /рис.8.7/, яку будують в діапазоні $0,6 < x < 1$ до тисків 30 МПа. На діаграму нанесена сітка ізохор, які піднімаються більш круто, ніж ізобари /на діаграмі пунктирні лінії/. Стан пари визначається на діаграмі певною точкою, яка знаходиться на перетині будь-яких двох параметрів, діаграма має багато цінних властивостей і дозволяє наочно і швидко об-

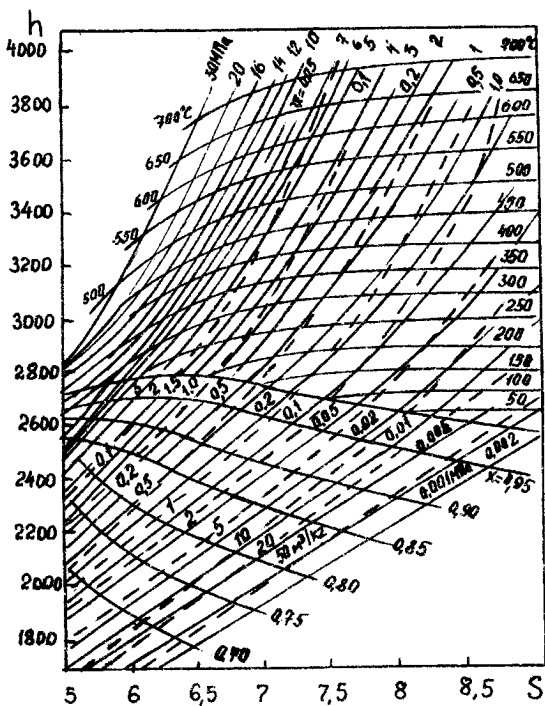


Рис.8.7.

хор, які піднімаються більш круто, ніж ізобари /на діаграмі пунктирні лінії/. Стан пари визначається на діаграмі певною точкою, яка знаходиться на перетині будь-яких двох параметрів, діаграма має багато цінних властивостей і дозволяє наочно і швидко об-

числювати термодинамічні процеси. Відзначимо також, що точність розрахунків, отриманих за допомогою $h-S$ діаграми, менша, ніж при користуванні таблицями термодинамічних властивостей водяної пари /дод.4/.

Рівноцінною $h-S$ діаграмі, а в деяких випадках і більш зручною, є діаграма $\lg P-h$, яка найчастіше використовується в холодильній техніці /дод.9,10/.

8.6. Термодинамічні процеси реальних газів

Розрахунки процесів з реальними газами виконуються за допомогою відповідних таблиць і діаграм. Найбільш поширеним робочим тілом в теплотехнічних установках є водяна пара. Тому розрахунки окремих термодинамічних процесів розглянемо на конкретних прикладах, користуючись $h-S$ діаграмою водяної пари /дод.4/ і приймаючи, що маса робочого тіла дорівнює 1 кг.

8.6.1. Ізохорний процес

Пара з густиною 2 кг/м^3 і тиском 4 бар ізохорно нагрівається до тиску 0,5 МПа. Визначити роботу зміни тиску, зміну внутрішньої енергії, ентальпії, ентропії та ексергії, якщо температура навколишнього середовища $T_0 = 290 \text{ К}$.

Побудуємо ізохорний процес на $h-S$ діаграмі, для чого визначимо положення точок процесу. Питомий об'єм пари дорівнює $\nu = 1/\rho = 1/2 = 0,5 \text{ м}^3/\text{кг}$. Початкову точку 1 визначимо на перетині ізобари P_1 з ізохорою ν /рис.8.8/. Параметри в точці 1: $h_1 = 2640 \text{ кДж/кг}$; $t_1 = 138^\circ\text{C}$; $x_1 = 0,96$; $S_1 = 6,75 \text{ кДж/(кг К)}$.

Кінцева точка процесу 2 лежить на перетині ізохори ν з ізобарою P_2 . Параметри пари в точці 2: $h_2 = 2920 \text{ кДж/кг}$; $t_2 = 270^\circ\text{C}$; $S_2 = 7,35 \text{ кДж/(кг К)}$.

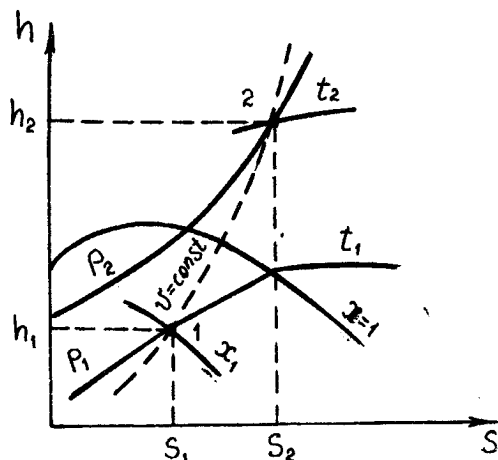


Рис.8.8.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 7,35 - 6,75 = 0,6.$$

Зміна ексергії, кДж/кг

$$\Delta e_x = \Delta h - T_0 \Delta S = 280 - 290 \cdot 0,6 = 106.$$

8.6.2. Ізобарний процес

Пара з параметрами $P_1 = 0,2$ МПа і $x_1 = 0,9$ перегрівається на 200°C . Визначити теплоту, витрачену на перегрів пари, роботу зміни об'єму, зміну внутрішньої енергії та ексергії при $T_0 = 290$ К.

Початкову точку процесу I знаходимо на перетині ізобари з лінією x_1 /рис.8.9/. Параметри пари в точці I: $t_1 = 214^\circ\text{C}$; $h_1 = 2660$ кДж/кг; $v_1 = 0,1$ м³/кг; $S_1 = 6,14$ кДж/(кг К).

За умовов задачі $\Delta t = t_2 - t_1 = 200^\circ\text{C}$. Тоді температура перегрітої пари дорівнює

$$t_2 = t_1 + \Delta t = 214 + 200 = 414^\circ\text{C}.$$

Робота зміни тиску,
кДж/кг

$$\begin{aligned} l_p &= v(P_1 - P_2) = \\ &= 0,5(0,4 - 0,5) 10^6 \cdot 10^{-3} = \\ &= -50. \end{aligned}$$

Зміна ентальпії та внутрішньої енергії, кДж/кг

$$\begin{aligned} \Delta h &= h_2 - h_1 = \\ &= 2920 - 2640 = 280; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta u &= (h_2 - P_2 v_2) - (h_1 - P_1 v_1) = v(P_1 - P_2) + \Delta h = \\ &= 280 - 50 = 230. \end{aligned}$$

Зміна ентропії,
кДж/(кг К)

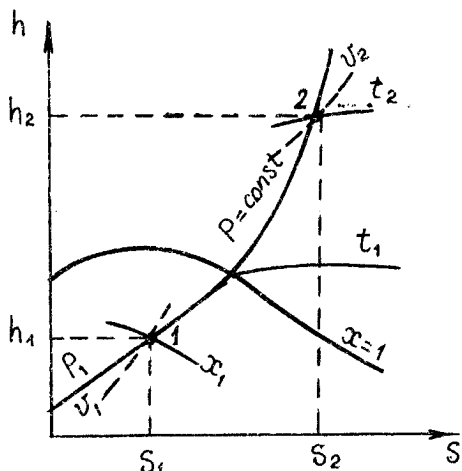


Рис.8.9.

Кінцева точка процесу 2 визначається на перетині ізобари з ізотермою t_2 . Параметри пари в точці 2: $h_2 = 3280$ кДж/кг; $v_2 = 0,15$ м³/кг; $S_2 = 7,16$ кДж/(кг К).

Теплота, яка витрачена на перегрів пари, кДж/кг

$$q_n = h_2 - h_1 = 3280 - 2260 = 620.$$

Робота зміни об'єму, кДж/кг

$$l_v = P (v_2 - v_1) = 12 \cdot 10^6 (0,15 - 0,1) \cdot 10^{-3} = 100.$$

Зміна внутрішньої енергії, кДж/кг

$$\Delta u = q_n - l_v = 620 - 100 = 520.$$

Зміна ексергії, кДж/кг

$$\Delta e_x = \Delta h - T_0 \Delta S = 620 - 290 (7,16 - 6,14) = 324,2,$$

8.6.3. Ізотермічний процес

До пари з температурою 107°C і $x_1 = 0,8$ ізотермічно підводиться $0,1$ кВт·год енергії. Визначити теплоту, витрачену на підсушку пари, теплоту пароутворення при відповідному тиску, зміну внутрішньої енергії та роботу зміни об'єму.

Побудуємо процес на $h-s$ діаграмі /рис.8.10/. Знаходимо ізотерму $t_1 = 107^\circ\text{C}$ і точку її перетину з кривою $x_1 = 0,8$ /точку I/. Параметри пари в точці I: $v_1 = 1$ м³/кг; $P_1 = 0,12$ МПа; $S_1 = 6,11$ кДж/(кг К); $h_1 = 2240$ кДж/кг.

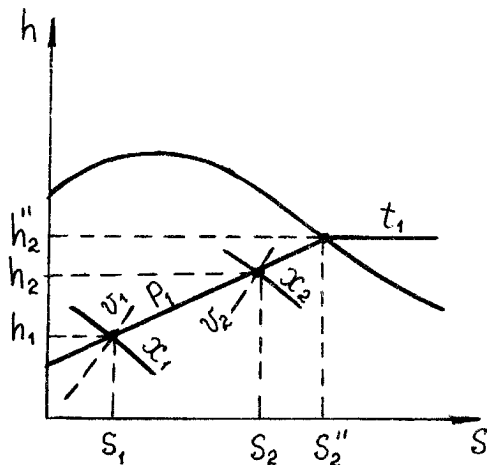


Рис.8.10

Теплота, підведена до пари, кДж/кг

$$q = 0,1 \cdot 3600 = 360.$$

В двофазній області, де ізотерма співпадає з ізобарою, повинна виконуватись рівність

$$q = T(s_2 - s_1) = h_2 - h_1$$

Визначимо, наприклад, кінцеву ентропію, кДж/(кг·К)

$$S_2 = S_1 + q/T = 6,11 + 360/(273 + 107) = 7,03.$$

Кінцеву точку процесу 2 знаходимо на перетині ізотерми з вертикаллю $S_2 = const$. Параметри в точці 2:

$$h_2 = 2600 \text{ кДж/кг}; \quad v_2 = 1,28 \text{ м}^3/\text{кг}; \quad x_2 = 0,96. \text{ Перевіряємо}$$

$$q = h_2 - h_1 = 360 = 2600 - 2240.$$

Робота зміни об'єму, кДж/кг

$$l_v = P(v_2 - v_1) = 0,12 \cdot 10^6 (1,28 - 1) \cdot 10^{-3} = 33,6.$$

Зміна внутрішньої енергії, кДж/кг

$$\Delta u = q - l_v = 360 - 33,6 = 316,4.$$

Отже, в ізотермічному процесі з реальними газами зміна внутрішньої енергії не дорівнює нулю.

Для обчислення теплоти пароутворення визначимо ентальпію сухої насиченої пари в точці 2': $h_2'' = 2692$ кДж/кг. Тоді для ізобарно-ізотермічного процесу 1-2' будемо мати

$$q_{1-2'} = h_2'' - h_1 = r(1 - x_1),$$

звідки теплота пароутворення дорівнює, кДж/кг

$$r = (h_2'' - h_1)/(1 - x_1) = 2692 - 2240 / (1 - 0,8) = 2260.$$

8.6.4. Адиабатний процес

Пара з початковими параметрами $P_1 = 5 \text{ МПа}$ і $t_1 = 520^\circ\text{C}$ адиабатно розширюється в турбіні до припустимого значення вологості пари $x_2 = 12\%$. Вважаючи процес оборотним і нехтуючи зміною кінетичної енергії пари, визначити технічну роботу, зміну внутрішньої енергії та питому витрату пари на виробництво 1 кВт·год енергії.

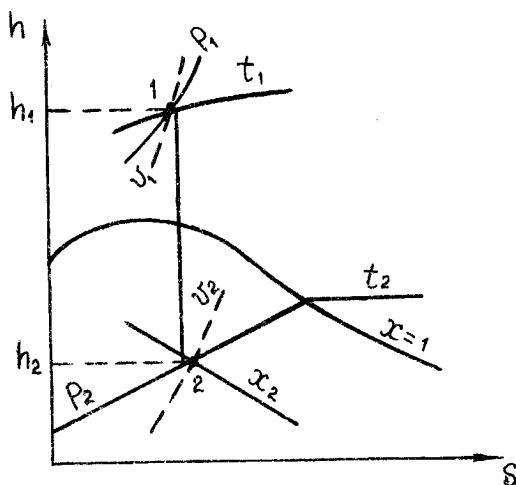


Рис.8.II.

Початкову точку на $h-s$ діаграмі знайдемо на перетині ізобари P_1 з ізотермою t_1 /рис.8.II/. Параметри пари в точці 1: $h_1 = 3480 \text{ кДж/кг}$; $v_1 = 0,075 \text{ м}^3/\text{кг}$.

Якщо припустима вологість пари в кінці розширення 12%, то припустима міра сухості пари дорівнює

$$x_2 = 1 - W/100 = 1 - 12/100 = 0,88.$$

В адиабатному оборотному процесі $\Delta S = 0$. Тоді кінцева точка процесу 2 знайдеться на перетині вертикалі $S_1 = S_2$ з кривою $x_2 = 0,88$. Кінцеві параметри пари: $P_2 = 0,02 \text{ МПа}$; $v_2 = 6,5 \text{ м}^3/\text{кг}$; $t_2 = 60^\circ\text{C}$.

За умовами задачі технічна робота пари в турбіні дорівнює зміні ентальпії, кДж/кг

$$l_T = h_1 - h_2 = 3480 - 2360 = 1120.$$

Оскільки енергія 1 кВт·год еквівалентна 3600 кДж, то питома

витрата пари на турбіну повинна складати, кг/(кВт год)

$$d = 3600/l_T = 3600/1120 = 3,214.$$

Зміна внутрішньої енергії в процесі дорівнює, кДж/кг

$$\begin{aligned} \Delta u &= (h_2 - P_2 v_2) - (h_1 - P_1 v_1) = P_1 v_1 - P_2 v_2 - l_T \\ &= 10^6 (0,5 \cdot 0,075 - 0,02 \cdot 6,5) \cdot 10^{-3} - 1120 = -875. \end{aligned}$$

8.6.5. Процес при сталій мірі сухості пари

Пара з параметрами $P_1 = 2$ МПа і $x_1 = 0,9$ розширюється при $x = \text{const}$ до температури $t_2 = 99^\circ\text{C}$. Визначити теплоту і роботу зміни об'єму, зміну внутрішньої енергії, а також середню теплоємність в процесі.

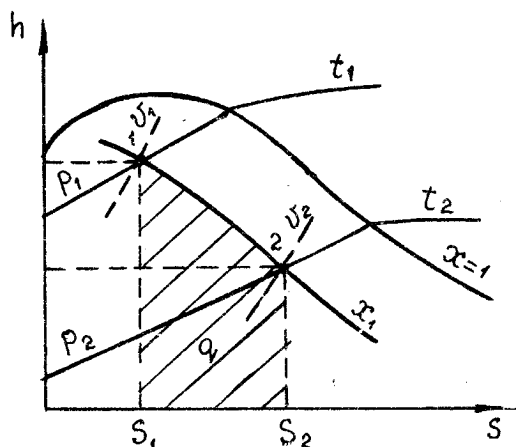


Рис.8.12.

Що площа під кривою процесу характеризує підведену теплоту при певній температурі. Визначимо середню температуру в процесі, $^\circ\text{C}$

$$t_{cp} = (t_1 + t_2)/2 = (213 + 99)/2 = 156.$$

Побудувавши процес на $h-s$ діаграмі /рис.8.12/, визначимо параметри в точках процесу: $h_1 = 2610$ кДж/кг; $t_1 = 213^\circ\text{C}$; $v_1 = 0,09$ м³/кг; $S_1 = 5,95$ кДж/(кг К); $h_2 = 2448$ кДж/кг; $v_2 = 1,53$ м³/кг; $S_2 = 6,7$ кДж/(кг К).

З властивостей

$h-s$ діаграми відомо,

Теплота в процесі розширення пари, кДж/кг

$$q_v = T_{cp} \Delta S = (156 + 273) 6,7 - 5,95 = 345.$$

Середня теплоємність пари, кДж/(кг К)

$$c_{cp} = q_v / \Delta t = 345 / (213 - 99) \approx 3.$$

Зміна внутрішньої енергії, кДж/кг

$$\begin{aligned} \Delta u &= u_2 - u_1 = h_2 - h_1 - (P_2 v_2 - P_1 v_1) = \\ &= 2448 - 2610 - 10^6 (0,1 \cdot 1,53 - 2 \cdot 0,09) 10^{-3} = -135. \end{aligned}$$

Робота зміни об'єму, кДж/кг

$$l_v = q - \Delta u = 345 - (-135) = 480.$$

З наведеного прикладу видно, що робота зміни об'єму виконується як за рахунок теплоти, так і за рахунок зменшення внутрішньої енергії. Відзначимо також, що не дивлячись на підведення теплоти, ексергія тіла зменшується. При $T_0 = 290$ К зміна ексергії дорівнюватиме, кДж/кг

$$\begin{aligned} \Delta e_x &= (h_2 - h_1) - T_0 \Delta S = \\ &= (2448 - 2610) - 290 (6,7 - 5,95) = -379. \end{aligned}$$

9. ПАРОГАЗОВІ СУМІШІ. ВОЛОГЕ ПОВІТРЯ. ПРОЦЕСИ З ВОЛОГИМ ПОВІТРЯМ

На практиці нерідко доводиться зустрічатись з використанням парогазових сумішей в теплотехнологічних процесах. Якщо в певній області температур один із компонентів суміші може конденсуватись, то така суміш називається парогазовою. Характерним прикладом парогазової суміші є вологе повітря, котре являє собою суміш сухого повітря і водяної пари. Розглянемо загальні властивості парогазових сумішей.

9.1. Властивості парогазових сумішей

Тому, що до складу парогазових сумішей входить компонент, здатний конденсуватись при певних умовах, то розрізняють дві характерні області стану сумішей. В першій області конденсації якогось з компонентів суміші не виникає і всі компоненти газоподібні. Така суміш /стан суміші/ називається **н е н а с и ч е н о ю** п а р о г а з о в о ю с у м і ш ю. Цей стан існує до тих пір, поки парціальний тиск пари P_n менший за тиск насичення пари P_n в суміші, тобто при $P_n < P_n$.

В другій області парціальний тиск пари співпадає з тиском P_n ($P_n = P_n$), а парогазова суміш складається з двох фаз: газоподібної та конденсату. Така суміш називається **н а с и ч е н о ю** п а р о г а з о в о ю с у м і ш ю. Конденсат пари може існувати в суміші у вигляді дрібно розпиленої рідини /туману/ або у вигляді окремих крапель /осадка/. Газова фаза і конденсат перебувають у стані термодинамічної рівноваги, тобто мають однакові тиск і температуру, причому тиск газоподібної фази дорівнює суміші парціальних тисків газу P_2 і насиченої пари P_n . Таким чином, тиск P_n залежить не тільки від температури, але й від величини P_2 або тиску суміші, тобто $P_n = f(T, P)$. Для визначення останньої залежності використовують умову рівноваги фаз /8.8/ для пари і конденсату.

Якщо насичену парогазову суміш охолоджувати при сталому тиску, то парціальний тиск пари P_n при певній температурі досягає тиску насичення P_n і суміш стає насиченою /рис.9.1/. Стан, який відповідає умові $P_n = P_n$, називається **т о ч к о ю** р о с и, а температура, при якій починається конденсація - **т е м п е р а т у р о ю** т о ч к и р о с и.

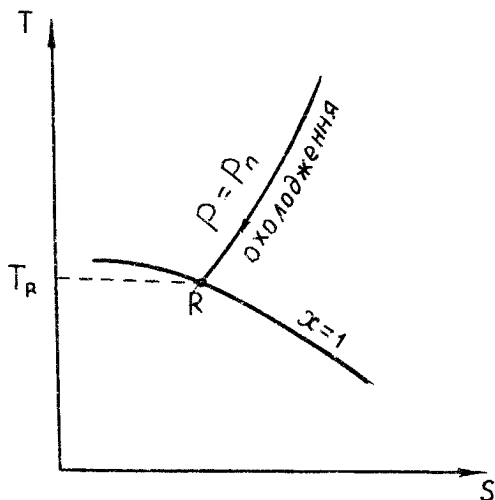


Рис.9.1.

Кожному стану парогазової суміші відповідає певна температура точки роси T_R , яка не залежить від загального тиску суміші. Точка роси лежить на перетині ізобари $P_n = P_n$ з кривою $x = 1$. Температура насичення при заданому парціальному тиску є температурою точки роси. Вона збільшується при підвищенні тиску пари P_n і концентрації пари в суміші.

Приклад 9.1. Об'ємний склад парогазової суміші дорівнює: $N_2 = 90\%$, $H_2O = 10\%$ при загальному тиску $P = 2$ бар. Визначити температуру точки роси і склад суміші при її охолодженні до 40°C .

Об'ємні частки суміші складають $z_1 = 0,9$, $z_2 = 0,1$. Парціальний тиск пари дорівнює, бар

$$P_n = P z_2 = 2 \cdot 0,1 = 0,2.$$

З таблиць водяної пари /дод.3/ визначаємо температуру насиченої пари при тиску $P_n = 0,2$ бар, яка дорівнює 60°C . При температурах $t \leq 60^\circ\text{C}$ починається конденсація водяної пари. При охолодженні суміші до 40°C вона буде складатись з азоту, водяної пари і конденсату. Парціальний тиск водяної пари при $t = 40^\circ\text{C}$ за даними таблиць дорівнює $0,07375$ бар. Тоді парціальний тиск азоту дорівнюватиме, бар

$$P_2 = P - P_n = 2 - 0,07375 = 1,92625.$$

Об'ємні частки газу і пари в охолодженій суміші склада-
тимуть

$$z_2 = P_2 / P = 1,92625/2 = 0,9635$$

$$z_n = P_n / P = 0,07375/2 = 0,03685.$$

Отже, за рахунок конденсації об'ємна частка водяної пари
в суміші зменшується на

$$\Delta z = 0,1 - 0,03685 = 0,06315.$$

9.2. Вологе повітря

Повітря, в котрому нема водяної пари, називається
с у х и м. В складі атмосферного повітря завжди міститься пев-
на кількість водяної пари. Суміш сухого повітря з водяною паром
називається в о л о г и м п о в і т р я м. Пара в повітрі
найчастіше перебуває при невеликих парціальних тисках ($P_n < P_n$)
і в перегрітому стані. Критична температура сухого повітря до-
рівнює -141°C . Тому сухе повітря і водяну пару в повітрі мож-
на розглядати як гази, які за властивостями наближаються до
ідеальних газів, а вологе повітря /ВП/ - як окремий випадок
ідеальних парогазових сумішей.

9.2.1. Основні характеристики вологого повітря

В процесах з вологим повітрям маса сухого повітря $m_{пв}$
в суміші, як правило, залишається сталою, тоді як маса вологи
змінюється внаслідок конденсації або випаровування. Зміна во-
логи може бути вимірною або обчислена за формулами фазових
переходів. Тому для опису складу ВП доцільно використовувати
відношення маси пари m_n до маси сухого повітря $m_{пв}$,
яке називається в о л о г о в м і с т о м

$$d = m_n / m_{пв} = P_n / P_{пв}. \quad /9.1/$$

Для ненасиченої області ($P_n < P_n$), з урахуванням припущення про ідеальність компонентів суміші, їх маси можна визначити з рівнянь стану

$$m_n = P_n V / (R_n T); m_{nв} = P_{nв} V / (R_{nв} T), \quad /9.2/$$

де T і V - температура і об'єм ВП відповідно; P_n і $P_{nв}$ - парціальні тиски пари і сухого повітря.

Із /9.1/ і /9.2/ одержимо

$$\begin{aligned} d &= (R_{nв} P_n) / (R_n P_{nв}) = 0,622 P_n / P_{nв} = \quad /9.3/ \\ &= 0,622 P_n / (P - P_n). \end{aligned}$$

Тут враховані значення газових сталей пари $R_n = 462$ Дж/(кг К) і сухого повітря $R_{nв} = 287$ Дж/(кг К).

Як бачимо, склад ненасиченого ВП однозначно може бути заданий або вологовмістом, або парціальним тиском. Зрозуміло, що вологовміст насиченого повітря можна визначити за /9.3/ при умові $P_n = P_n$, а саме:

$$d_n = 0,622 P_n / (P - P_n). \quad /9.4/$$

Оскільки тиск насичення залежить від температури, то вологовміст насиченого ВП залежить від температури і загального тиску суміші. При $d > d_n$ ВП містить у вигляді насиченої пари лише частину вологи, а інша її частина $m_{nв} (d - d_n)$ перебуває у вигляді конденсату. При $d > d_n$ і сталій температурі тиск насичення сталий, хоча вологовміст може змінюватись. Тому для опису складу насиченого ВП парціальний тиск пари ($P_n = P_n$) непридатний.

Кількість водяної пари у ВП може визначатись величиною абсолютної вологості, яка характеризує

масу пари в одиниці об'єму, тобто

$$\rho_n = m_n / V = P_n / (R_n T). \quad /9.5/$$

Абсолютна вологість має найбільше значення при певній температурі, коли ВП насичене. Тому відношення

$$\varphi = \rho_n / \rho_n = P_n / P_n, \quad (0 \leq \varphi \leq 1) \quad /9.6/$$

називається відносною вологістю повітря.

З рівнянь /9.4/ і /9.6/ неважко отримати

$$d = 0,622 \varphi P_n / (P - \varphi P_n), \quad /9.7/$$

або

$$\varphi = P d / [(0,622 + d) P_n] \quad /9.8/$$

Масові частки сухого повітря і пари в суміші складають

$$g_{пв} = 1 / (1 + d); \quad g_n = d / (1 + d). \quad /9.9/$$

Для газової сталої ВП одержимо формулу

$$R = R_{пв} g_{пв} + R_n g_n = (287 + 462 d) / (1 + d). \quad /9.10/$$

Мірою насичення називається відношення вологовміста до максимально можливого вологовміста при заданих тиску і температурі

$$\begin{aligned} \Psi_n &= d / d_n = \varphi (P - P_n) / (P - P_n) = \\ &= \varphi (0,622 + d) / (0,622 + d_n). \end{aligned} \quad /9.11/$$

Густина вологого повітря дорівнює сумі мас сухої частини повітря і водяної пари в одиниці об'єму суміші, тобто складається з парціальних густин сухого повітря і водяної пари

$$\begin{aligned} \rho &= P_{пв} / (R_{пв} T) + P_n / (R_n T) = \\ &= P (1 - 0,378 P_n / P) / (0,287 T) = \\ &= \rho_{пв} (1 + d) / (1 + 1,61 d). \end{aligned} \quad /9.12/$$

Тут значення P_n і P мають розмірність кПа.

З останнього рівняння видно, що при підвищенні парціального тиску /зростанні вологовмісту/ густина вологого повітря зменшується.

Приклад 9.2. Вологе повітря при температурі 20°C і тиску 100 кПа має температуру точки роси 15°C . Визначити відносну і абсолютну вологості ВП, його вологовміст, густину, газову сталу і уявну молекулярну масу.

З таблиць /дод.3/ визначаємо тиски насичення при температурах 15 і 20°C , які дорівнюють 1,7 і 2,3368 кПа відповідно.

Відносна вологість за /9.6/

$$\varphi = P_R / P_n = 1,7 / 2,3368 = 0,729.$$

Абсолютна вологість за /9.5/, $\text{кг}/\text{м}^3$

$$P_n = P_n / (R_n T) = 1,7 / (0,462 \cdot 293) = 0,01258.$$

Вологовміст ВП за /9.3/, $\text{кг}/\text{кг}$

$$d = 0,622 P_n / (P - P_n) = 0,622 \cdot 1,7 / (100 - 1,7) = 0,01078.$$

Газова стала за /9.10/, $\text{Дж}/(\text{кг К})$

$$R = (287 + 462 d) / (1 + d) = (287 + 462 \cdot 0,01078) / (1 + 0,01078) = 291.$$

Уявна молекулярна маса ВП, $\text{кг}/\text{кмоль}$

$$\mu = 8314,4 / R = 8314,4 / 291 = 28,67.$$

Густина ВП за /9.12/, $\text{кг}/\text{м}^3$

$$\begin{aligned} \rho &= P (1 + d) / [(0,287 \cdot T) (1 + 1,61 d)] = \\ &= 100 (1 + 0,01078) / [(0,287 \cdot 293) (1 + 1,61 \cdot 0,01078)] = \\ &= 1,187. \end{aligned}$$

9.2.2. Калоричні параметри вологого повітря

Для визначення калоричних параметрів ВП перш за все необхідно знати теплоємність C_p , яку відносять до 1 кг сухої частини повітря, або теж саме, що для $(1+d)$ вологого повітря

$$C_p = C_{pнв} + C_{pn} d \quad /9.13/$$

В інтервалі температур $0 \dots 100^\circ\text{C}$ теплоємність сухого повітря можна прийняти рівною 1 кДж/(кг К), а теплоємність водяної пари - 1,96 кДж/(кг К). Тоді замість /9.13/ одержимо

$$C_p = 1 + 1,96 \cdot d \quad /9.14/$$

Відносячи ентальпію ВП до маси сухого повітря, будемо мати

$$h = h_{нв} + h_n d. \quad /9.15/$$

Для насиченої області ($d < d_n$) водяна пара перегріта, а її властивості наближаються до властивостей ідеального газу. Тому можна вважати, що теплоємність і ентальпія ненасиченого ВП не залежать від тиску. Тоді ентальпія ненасиченого ВП буде складати

$$h = C_{pнв} t + (\gamma + C_{pn} t) d = 1 \cdot t + (2500 + 1,96 \cdot t) d, \quad /9.16/$$

де $\gamma = 2500$ - теплота пароутворення, кДж/кг.

Насичене ВП ($d > d_n$) при $t > 0^\circ\text{C}$ складається з маси сухого повітря, маси водяної пари $m_{нв} \cdot d_n$ і маси конденсату $m_{нв} (1 - d_n)$. Тому ентальпія такого повітря визначається за формулою:

$$\begin{aligned} h &= C_{pнв} t + d_n (\gamma + C_{pn} t) + (d - d_n) C_{pв} t = \\ &= 1 \cdot t + d_n (2500 + 1,96 \cdot t) + (d - d_n) \cdot 4,19 \cdot t. \end{aligned} \quad /9.17/$$

Насичене ВП при $t < 0^{\circ}\text{C}$ містить замість конденсату тверду фазу /лід/. За аналогією з /9.17/ ентальпія повітря в цьому випадку дорівнюватиме

$$h = 1 \cdot t + d_n (2500 + 1,96 \cdot t) - (d - d_n)(333 - 2,05 \cdot t), \quad /9.18/$$

Тут 333 – теплота твердіння льоду, кДж/кг; 2,05 – теплоємність льоду, кДж/(кг К).

Питома ентропія ВП визначається так

$$S = S_{nв} + S_n d, \quad /9.19/$$

де ентропія сухого повітря $S_{nв}$ і водяної пари S_n обчислюються за відповідними формулами або визначається з таблиць /дод.2/.

Величину ексергії ВП доцільно подавати як суму трьох складових: термічної e_x^T , механічної e_x^M і вологісної e_x^d , тобто

$$e_x = e_x^T + e_x^M + e_x^d, \quad /9.20/$$

де складові ексергії визначаються за формулами:

$$e_x^T = T_0 (C_{pнв} + C_{pn} d) [T/T_0 - 1 - \ln(T/T_0)]; \quad /9.21/$$

$$e_x^M = T_0 R_{nв} (0,622 + d) \ln(P/P_0); \quad /9.22/$$

$$e_x^d = T_0 R_n \left\{ (0,622 + d) \ln \left[\frac{(0,622 + d)}{(0,622 + d_0)} \right] + d \cdot \ln(d/d_0) \right\}. \quad /9.23/$$

Приклад 9.3. Повітродувка перекачує з навколишнього середовища повітря з параметрами: $t_0 = t_1 = 20^{\circ}\text{C}$; $P_0 = P_1 = 1$ бар; $\varphi_1 = 70\%$ у нагрівальну камеру, де воно ізобарно підігрівається до температури $t_2 = 120^{\circ}\text{C}$. Визначити вологіміст ВП, його кінцеву відносну вологість, теплоту, витрачену на підігрів і зміну ексергії, якщо витрата повітря $360 \text{ м}^3/\text{год}$,

а кінцевий тиск $P_2 = 120$ кПа.

Тиск насичення при 20°C як і в попередньому прикладі дорівнює $2,3368$ кПа. Вологовміст повітря, кг/кг

$$d = 0,622 \varphi_1 P_n / (P_1 - \varphi_1 P_n) = \\ = 0,622 \cdot 0,7 \cdot 2,3368 / (100 - 2,3368) = 0,01.$$

Густина сухого повітря з рівняння стану, $\text{кг}/\text{м}^3$

$$\rho_{\text{пв}} = P_1 / (R_{\text{пв}} \cdot T) = 10^5 / (287 \cdot 293) = 1,189.$$

Густина вологого повітря за /9.12/, $\text{кг}/\text{м}^3$

$$\rho = 1,189 (1 + 0,01) / (1 + 1,61 \cdot 0,01) = 1,132.$$

Масова витрата ВП, $\text{кг}/\text{с}$

$$G = 360 \cdot 1,132 / 3600 = 0,1132.$$

Звернемо увагу на те, що при нагріванні /охлажденні/ вологовміст повітря не змінюється. Теплота, котра витрачається на ізобарний підігрів, кВт

$$Q = G (h_2 - h_1) = G (1 + 1,96 \cdot d) (t_2 - t_1) = \\ = 0,1132 (1 + 1,96 \cdot 0,01) (120 - 20) = 11,538.$$

Кінцева відносна вологість повітря, $\text{кг}/\text{кг}$

$$\varphi_2 = d / (0,622 + d) (P_2 / P_{n2}) = \\ = 0,01 / (0,622 + 0,01) (120 / 198,5) = 0,95 \text{ або } 95\%.$$

Тут $P_{n2} = 198,5$ кПа визначено з таблиць при $t_2 = 120^\circ\text{C}$.

Оскільки вологовміст залишається сталим, то складова e_x^a в /9.20/ дорівнює нулю, а зміна ексергії буде складати,

кВт

$$\Delta e_x = 0,1132 \left\{ 293 (1 + 1,96 \cdot 0,01) \left[413/293 - 1 - \right. \right. \\ \left. \left. - \ln(413/293) \right] + 293 \cdot 0,287 (0,622 + 0,01) \times \right. \\ \left. \times \ln(120/100) \right\} = 3,34.$$

9.3. $h-d$ діаграма вологого повітря

Розрахунки процесів з вологим повітрям значно спрощуються при використанні $h-d$ діаграми, яку запропонував Л.К.Рамзін у 1918 році /рис.9.2/. Діаграма будується для середньобарометричного тиску $P_{\delta} = 100$ кПа.

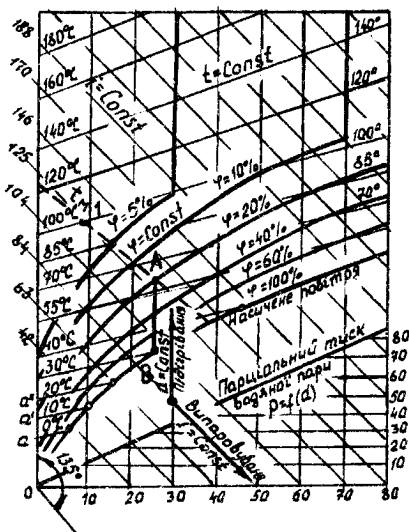


Рис.9.2.

ВП. Будь-яка точка на $h-d$ діаграмі відповідає певному стану ВП, а зміна цього стану характеризується лінією процесу. Якщо тиск в процесі відрізняється від тиску, при якому побудована діаграма, то параметри в процесі можна перерахувати за /9.3/ і наступними за нею формулами.

Для кожного стану на діаграмі /наприклад, точки А/ неважко визначити температуру точки роси, провівши вертикаль $d=const$ до перетину з кривою насичення /точка В/. Значення ізотерми в точці В буде відповідати температурі t_p .

рідньобарометричного тиску $P_{\delta} = 100$ кПа.

За початок відліку прийнята точка з параметрами: $t = 0^{\circ}\text{C}$; $d = 0$ і $h = 0$.

Лінії $h=const$ для зручності проводять під кутом 135° до вертикальних ліній $d=const$.

Крім ліній $h=f(d)$ будуть ізотерми, лінії відносної вологості, а в нижній частині діаграми лінії парціальних тисків.

Крива $\varphi = 100\%$ характеризує стан насиченого

На $h-d$ діаграмі штриховими лініями нанесені також ізотерми мокрого термометра ($t_m = const$), які починаються на осі $d = 0$ і закінчуються на кривій насичення. Справа в тому, що на практиці найбільш поширеним способом вимірювання відносної вологості повітря є психрометричний. Психрометр складається з двох однакових термометрів, один з яких обгорнутий мокрою стрічкою. Стрічка всмоктує воду із стаканчика для того, щоб кулька термометра завжди була вологою. Цей термометр називається м о к р и м. Другий термометр називається с у х и м і виміряє звичайну температуру повітря. За рахунок випаровування вологи температура мокрого термометра завжди менша, ніж сухого. Різниця між показаннями сухого і мокрого термометрів називається п с и х р о м е т р и ч н о ю. Температуру мокрого термометра можна визначити з рівняння балансу ВП в процесі контакту з поверхнею води

$$h_2 - h_1 = 4,19 t_m (d_2 - d_1) \quad /9.24/$$

В кінцевому стані контакту ВП має бути насиченим. Ізотерма $t_m = const$ є лінією насичення повітря, котре на початку було сухим, а наприкінці стає насиченим. Показання психрометра дають змогу визначити на $h-d$ діаграмі відносну вологість і вологовміст повітря. Для цього визначають точку перетину ізотерм сухого і мокрого термометрів /точка I на рис.9.2/.

Приклад 9.4. Довести, що на $h-d$ діаграмі лінія $\varphi = const$ після перетину з ізотермою 100°C наближається до лінії $d = const$ / $P_\delta = 100$ кПа/.

З формули /9.7/ виходить, що при $t = 100^\circ\text{C}$ і $P_\delta = 100$ кПа / $P_n = P_n = P_\delta$. Тоді

$$d = 0,622 \varphi P_\delta / (P_\delta - \varphi P_\delta) = 0,622 \varphi / (1 - \varphi).$$

Отже, при $\varphi = const$ і $d = const$.

9.4. Термодинамічні процеси з вологим повітрям

9.4.1. Загальні характеристики

Важливою характеристикою будь-якого процесу зміни стану ВП є тепловологісне відношення

$$\epsilon = \Delta h / \Delta d. \quad /9.25/$$

В залежності від знаків Δh і Δd величина ϵ може приймати будь-які додатні або від'ємні значення. Процеси зміни стану зображуються на $h-d$ діаграмі відрізками прямих ліній, які з'єднують початкову і кінцеву точки процесу /окрім процесів, що відбуваються на лінії $\varphi = const$ /. Величина ϵ являє собою кутівий коефіцієнт лінії, яка характеризує зміну стану вологого повітря.

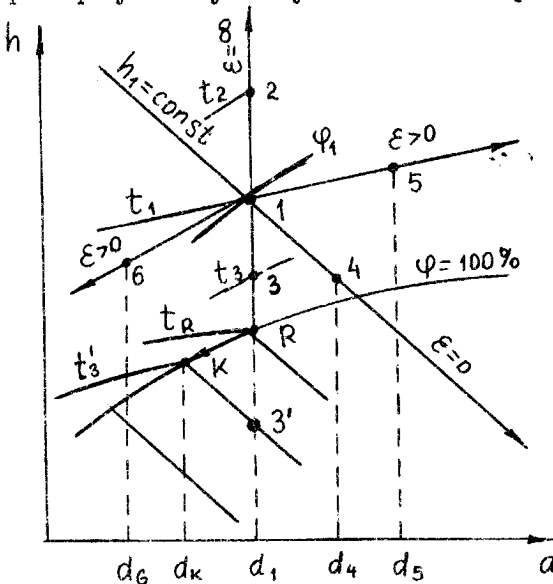


Рис.9.3.

Розглянемо характерні випадки зміни стану ВП на $h-d$ діаграмі /рис.9.3/. Візьмемо точку I з певними параметрами: d_1, φ_1, t_1, h_1 . Якщо ВП нагрівати в процесі I-2 до температури t_2 або охолоджувати в процесі I-3 до температури t_3 , то його вологовміст не змінюється.

ся. Теплота, котра підводиться до ВП або відводиться від нього дорівнює різниці ентальпій Δh . При нагріванні $\Delta h > 0$, а $\varepsilon = \infty$, а при охолодженні $\Delta h < 0$, а $\varepsilon = -\infty$. Якщо ізобарне охолодження здійснювати до температури $t < t_R$, то стан повітря в точці З' буде перебувати в області туману. Це означає, що виникає часткова конденсація водяної пари, а в складі ВП міститься рідка фаза /вода/. В процесі такого охолодження температура ВП спочатку досягає температури точки роси, при якій воно стає насиченим. Зміна стану ВП після цього відбувається по лінії насичення від точки R до точки К. Маса сконденсованої вологи на 1 кг сухого повітря дорівнює різниці $d_1 - d_K$, а маса сухої насиченої пари визначається значенням $d_K = d_n(t'_3)$. В процесі такого охолодження $\Delta h < 0$, $\Delta d < 0$, $\varepsilon > 0$.

В процесі I-4 вологовміст повітря зростає при сталій ентальпії /процес адіабатного зволоження/. Такі процеси відбуваються в теоретичних /без втрат теплоти/ сушарках, де випаровується волога з висушуваного матеріалу.

Оскільки тут $\Delta h = 0$, то і $\varepsilon = 0$.

В процесі I-5 ВП одночасно поглинає теплоту і вологу. Такі процеси мають місце при змішуванні потоків. При цьому $\Delta h > 0$, $\Delta d > 0$ і $\varepsilon > 0$.

Процес I-6 характеризується одночасним охолодженням і осушкою повітря. Подібні процеси використовуються в системах кондиціонування повітря. Тут $\Delta h < 0$, $\Delta d < 0$, а $\varepsilon > 0$.

Більш детальний розгляд процесів з вологим повітрям за допомогою $h-d$ діаграми доцільно здійснити на конкретних прикладах, користуючись дод.6.

9.4.2. Процеси в теоретичній сушарці

Сушінням називається процес виділення вологи з матеріалу за допомогою теплообміну. В конвективних сушарках теплота до висушуваного матеріалу підводиться від газоподібного теплоносія. Основними елементами конвективної сушарки з вологим повітрям є: нагнітальник /вентилятор/, теплообмінник для нагрівання повітря /калорифер/ і обладнання для випаровування вологи /сушильна камера/.

Вентилятор нагнітає атмосферне повітря з параметрами:

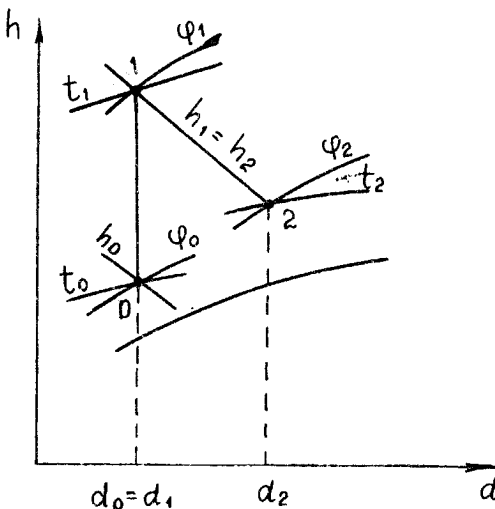


Рис.9.4.

t_0 , d_0 , φ_0 , h_0
в калорифер, де воно ізобарно нагрівається до температури t_1 , при сталому значенні d_0 /рис.9.4/. При цьому відносна вологість повітря зменшується до значення φ_1 . Далі ВП надходить в адіабатну сушильну камеру, де з висушуваного матеріалу випаровується волога.

В процесі сушіння вологовміст і відносна вологість повітря збільшується до значень d_2 і φ_2 , а температура зменшується до значення t_2 .

З матеріального балансу вологи в сушарці очевидно, що маса вологи, яка випаровується з 1 кг матеріалу і збільшує вологовміст повітря, дорівнює

$$W = d_2 - d_1$$

/9.26/

Питома теплота, котра необхідна для випаровування вологи з 1 кг висушуваного матеріалу складає

$$q = (h_2 - h_0) / W \approx (h_2 - h_0) / (d_2 - d_0) \approx \varepsilon \quad /9.27/$$

9.4.3. Ізобарне охолодження вологого повітря

Принцип ізобарного охолодження ВП був уже по суті справи викладений раніше. Тому розглянемо цей процес на конкретному прикладі.

Приклад 9.5. Вентилятор, видатність якого $V = 3600 \text{ м}^3/\text{год}$, нагнітає атмосферне повітря з параметрами: $P_1 = 1 \text{ бар}$, $t_1 = 25^\circ\text{C}$; $\varphi_1 = 70\%$ в повітроохолодник, де його температура зменшується до $t_2 = 5^\circ\text{C}$. Визначити відведену теплоту і кількість сконденсованої вологи.

Побудуємо процес охолодження повітря на $h-d$ діаграмі /рис.9.5/. Початкову точку знаходимо на перетині кривої $\varphi_1 =$

$= 70\%$ з ізотермою $t_1 = 25^\circ\text{C}$.

Інші параметри в точці 1 дорівнюють: $d_1 = 14 \text{ г/кг}$;

$h_1 = 60 \text{ кДж/кг}$. З точки 1 по лінії $d_1 = \text{const}$

опускаємось до перетину з кривою насичення /точка R / і далі

по кривій до перетину її з ізотермою $t_2 =$

$= 5^\circ\text{C}$ /точка 2/. Параметри в точці 2: $h_2 = 20$

кДж/кг; $d_2 = 8 \text{ г/кг}$.

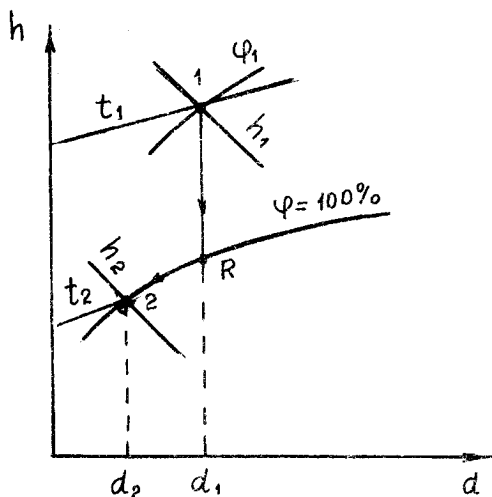


Рис.9.5.

Після того, як процес побудовано, перш за все треба визначити масову видатність вентилятора, але для цього повинна бути відома густина повітря в точці 1.

Густина сухого повітря, $\text{кг}/\text{м}^3$

$$\rho_{\text{не}} = P / (R_{\text{не}} T) = 10^5 / (287 \cdot 298) = 1,186.$$

Густина вологого повітря, $\text{кг}/\text{м}^3$

$$\rho = 1,186 (1 + 14 \cdot 10^{-3}) / (1 + 1,61 \cdot 14 \cdot 10^{-3}) = 1,126.$$

Масова видатність вентилятора, $\text{кг}/\text{с}$

$$G = V \cdot \rho / 3600 = 3600 \cdot 1,126 / 3600 = 1,126.$$

Зміна ентальпії при охолодженні повітря, $\text{кДж}/\text{кг}$

$$\Delta h = h_2 - h_1 = 20 - 60 = -40.$$

Відведена теплота /теплова потужність/, кВт

$$Q = G \cdot \Delta h = 1,126 \cdot (-40) = -45.$$

Зміна вологовмісту, $\text{г}/\text{кг}$

$$\Delta d = d_2 - d_1 = 8 - 14 = -6.$$

Кількість сконденсованої вологи, $\text{г}/\text{с}$

$$W = G \cdot |\Delta d| = 1,126 \cdot 6 = 6,755.$$

9.4.4. Ізобарне змішування двох потоків вологого повітря

Будемо вважати, що в адіабатну камеру змішування надходять два потоки ВП, де ізобарно змішуються. Позначимо кількість повітря в першому потоці m_1 , а в другому - m_2 . Позначимо також параметри першого потоку індексом "1", а другого - індексом "2".

Визначимо на $h-d$ діаграмі положення станів повітря, які надходять в камеру змішування /точки 1 і 2 на рис.9.6/. Запишемо рівняння матеріального і вологісного балансу після

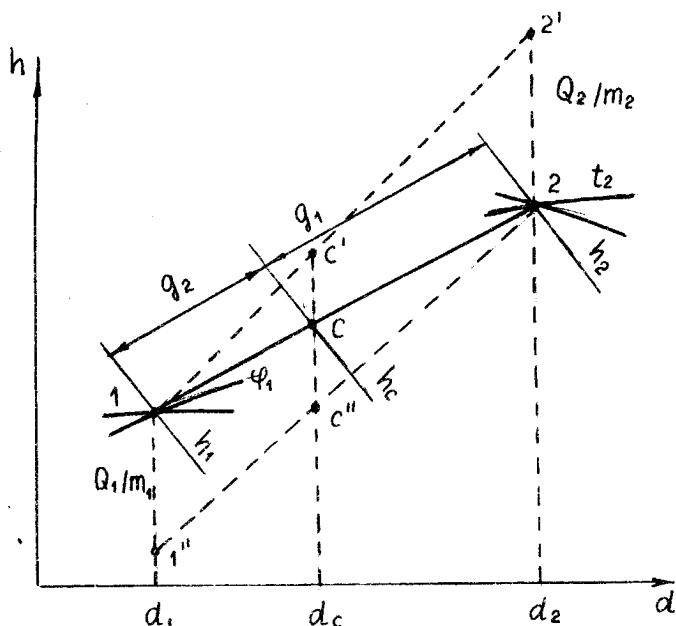


Рис.9.6.

змішування /суміші/

$$G_c = G_1 + G_2 , \quad /9.28/$$

$$G_c d_c = G_1 d_1 + G_2 d_2 . \quad /9.29/$$

Звідки вологовміст суміші дорівнює

$$d_c = (G_1 d_1 + G_2 d_2) / (G_1 + G_2) . \quad /9.30/$$

Із останнього рівняння виходить, що

$$G_2 / G_1 = (d_c - d_1) / (d_2 - d_c) . \quad /9.31/$$

Запишемо рівняння теплового балансу в камері змішування

$$G_c h_c = G_1 h_1 + G_2 h_2 . \quad /9.32/$$

З урахуванням /9.28/ одержимо

$$G_2 / G_1 = (h_c - h_1) / (h_2 - h_c) . \quad /9.33/$$

Порівнюючи /9.31/ і /9.33/, визначимо

$$(h_2 - h_1) / (d_2 - d_1) = (h_c - h_1) / (d_c - d_1) \quad /9.34/$$

Із /9.34/ випливає, що точка C , яка характеризує стан повітря після змішування, лежить на прямій І-2. Положення точки C на лінії процесу легко визначити за допомогою масових часток суміші. Оскільки

$$g_1 = G_1 / (G_1 + G_2), \quad g_2 = G_2 / (G_1 + G_2)$$

то, враховуючи /9.31/, знайдемо

$$g_1 = (d_2 - d_c) / (d_2 - d_1); \quad g_2 = (d_c - d_1) / (d_2 - d_1). \quad /9.35/$$

Отже, точка C /рис.9.6/ ділить пряму змішування І-2 у відношенні g_1 / g_2 .

При ізобарному, але неадіабатному змішуванні двох потоків до будь-якого з них може підводитися /або відводиться/ теплота Q . Підведення або відведення теплоти зсуває точку C на певний відрізок по вертикалі $d = const$ /рис.9.6/, а її ентальпія визначається з рівняння

$$h'_c - h_c = Q / (m_1 + m_2) \quad /9.36/$$

Очевидно, що і в цьому випадку діє правило важеля /9.35/.

9.4.5. Зволоження повітря паром

Зволоження повітря паром застосовується в технологічних камерах, на складах продукції та в деяких інших випадках. Для побудови процесу на $h - d$ діаграмі треба знати значення коефіцієнта тепловологісного відношення, котрий можна визначити із балансів рівнянь вологи і теплоти

$$G_{n6} d_2 = G_{n6} d_1 + G_n, \quad /9.37/$$

$$G_{n6} h_2 = G_{n6} h_1 + G_n h_n. \quad /9.38/$$

З останніх рівнянь знайдемо

$$\varepsilon = (h_2 - h_1) / (d_2 - d_1) = h_n \quad /9.39/$$

Отже, чим більше значення буде мати ентальпія підмішуваної пари, тим більше буде відхилення лінії процесу від ізо-терми. Для побудови лінії процесу на $h-d$ діаграмі зручно надати /9.39/ вигляд

$$\varepsilon = \Delta h / \Delta d = a / b \quad /9.40/$$

Тут a і b - приріст координат відносно початкової точки стану I повітря на $h-d$ діаграмі /рис.9.7/. Значення a і

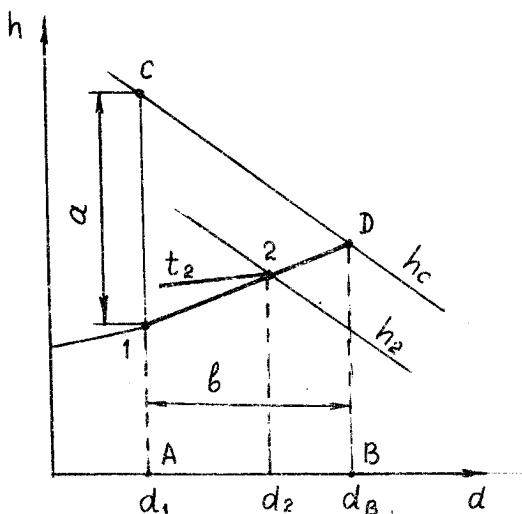


Рис.9.7.

b можна вибрати довільно в межах діаграми. Приймавши, наприклад, $a = \Delta h = (5 \dots 10)$ кДж/кг, по вертикалі $d_1 = const$ відкладають від точки I відрізок $1-C = a$. Далі за /9.39/ і /9.40/ визначають величину $\Delta d = b$ і в масштабі діаграми відкладають відрізок $A-B = b$. З точки B по вертикалі $d_B = const$ підіймаються до перетину з лінією $h_c = const$ і визначають точку D, яку з'єднують з точкою I. Лінія I-D відповідає кутовому коефіцієнту процесу ε . Якщо задані витрати повітря і пари, то можна визначити кінцевий вологовміст

$$d_2 = d_1 + G_n / G_{n6} \quad /9.41/$$

Далі відшукують точку 2 /кінцеву/ процесу на перетині ліній $d_2 = \text{const}$ і I - D . Якщо задані кінцевий вологовміст d_2 і витрата повітря $G_{\text{пв}}$, то за /9.41/ можна визначити витрату пари, необхідну для зволоження повітря.

9.4.6. Зволоження повітря водою

В деяких випадках для збільшення вологості повітря і зниження його температури в потік ВП додають розпилену воду. Ненасичене вологе повітря охолоджується навіть тоді, коли температура води перевищує температуру повітря. Це зумовлюється частковим випаровуванням води, на яке витрачається певна частина теплоти повітря. Досвід свідчить про те, що при розбризкуванні в потік ВП перегрітої води з температурою 130°C майже половина її випаровується.

Запишемо рівняння матеріального і теплового балансу процесу зволоження ВП водою

$$G_{\text{пв}} d_1 + G_6 = G_{\text{пв}} d_2, \quad /9.42/$$

$$G_{\text{пв}} h_1 + G_6 h_6 = G_{\text{пв}} h_2 \quad /9.43/$$

З наведених рівнянь неважко визначити витрату води і значення тепловологісного відношення

$$G_6 = G_{\text{пв}} (d_2 - d_1), \quad /9.44/$$

$$\varepsilon = (h_2 - h_1) / (d_2 - d_1) = h_6 \quad /9.45/$$

Побудова процесу на $h-d$ діаграмі здійснюється від точки I стану повітря, параметри якого задані /рис.9.8/. Від точки I проводять лінію процесу з кутовим коефіцієнтом ε , визначеним за /9.45/ відповідно до викладеної вище методики. Кінцевий стан повітря може бути заданий значенням необхідної

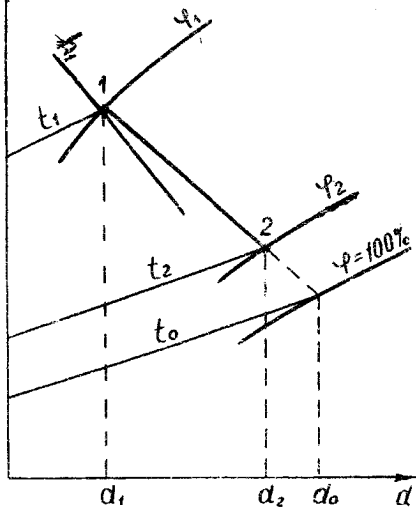


Рис.9.8.

температури t_2 або волого-
вмістом d_2 . Максимально
можливе зволоження повітря
визначається точкою 0, яка
лежить на перетині лінії
процесу з кривою насичен-
ня. Їй відповідає і міні-
мальна температура волого-
го повітря t_0 . Оскільки
маса сухого повітря не
змінюється, то добавка води
може бути віднесена до 1 кг,
тобто

$$m = G_B / G_{нв} = d_2 - d_1, \quad /9.46/$$

$$\varepsilon = (h_1 - h_2) (1 + m) / m. \quad /9.47/$$

З розглянутого витікає ще один висновок: чим більше почат-
кова відносна вологість повітря, тим менший ефект охолодження
можна досягти застосуванням описаного методу.

10. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Хімічна термодинаміка вивчає процеси в системах з хімічно
реагуючими речовинами. Характерним для таких процесів є зміна
мас речовин. Особливістю хімічних реакцій є і те, що вони можуть
здійснюватись в системах, ізольованих від навколишнього середови-
ща. В такому випадку зміна мас при хімічних перетвореннях відбу-
вається за рахунок внутрішнього перерозподілу, а можливість самої
реакції зумовлена неоднаковістю потенціалів в різних частинах
системи. Хімічні реакції можуть супроводжуватись як зміною внут-
рішньої енергії системи, так і додатковими тепловими ефектами.

Розглянемо деякі основні положення хімічної термодинаміки.

10.1. Загальні поняття і визначення

Перетворення, що зв'язані з структурними перебудовами речовин, в результаті яких утворюються нові речовини з іншими властивостями, називаються хімічними реакціями. Речовини, які беруть участь в хімічних реакціях називаються компонентами хімічних реакцій. В процесі хімічної реакції початкові речовини утворюють з продуктами реакції однорідну суміш, яку можна розглядати як замкнену термодинамічну систему.

Склад суміші визначається концентраціями компонентів. Концентрацію певної речовини визначають:

- за кількістю молекул N_i в одиниці об'єму /молекулярна концентрація/

$$\nu_i = N_i / V \quad /10.1/$$

- за кількістю молей n_i в одиниці об'єму /молекулярна концентрація/

$$c_i = n_i / V ; \quad /10.2/$$

- як масу речовини в одиниці об'єму /густину/

$$\rho_i = N_i m_i / V ; \quad /10.3/$$

Зв'язок між концентраціями має вигляд:

$$\rho_i = \mu_i c_i = \mu_i \nu_i / N_A, \quad /10.4/$$

де μ_i - молекулярна маса певної речовини; N_A - число Авогадро.

За фазовим складом системи з хімічними перетвореннями мо-

жуть бути гомогенними і гетерогенними. Для гомогенних газоподібних продуктів реакції концентрації можна визначити за допомогою парціальних тисків

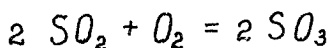
$$c_i = P_i / (R_i T). \quad /10.5/$$

Внутрішня енергія хімічно реагуючих систем складається не тільки з внутрішньої енергії молекул, але й з хімічної енергії внутрішньомолекулярних зв'язків. Частина внутрішньої енергії, яка в процесі реакції перетворюється на теплоту, називається хімічною енергією. Термічні реакції зв'язані з поглинанням або виділенням теплоти. В першому випадку вони називаються ендотермічними, а в другому - екзотермічними. Усі хімічні реакції супроводжуються зміною температури системи. Однак для спрощення термодинамічного аналізу реальні процеси замінюються ідеалізованими /ізо-термічними/. Ідеалізація полягає в тому, що замість кінцевого за часом процесу при змінній температурі розглядається нескінченний уповільнений процес, який відбувається при сталій температурі внаслідок відведення теплоти хімічної реакції. На практиці найбільш поширені два типу реакції: ізохорно-ізо-термічна та ізо-барно-ізо-термічна. Саме такі хімічно реагуючі системи вивчаються в хімічній термодинаміці.

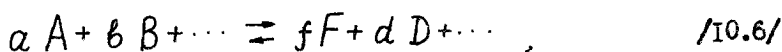
З наведеного виходить, що в хімічних процесах можуть залишатися сталими два термодинамічних параметри (V, T) або (P, T) . А це означає, що стан такої системи повинен однозначно визначатись ще одним параметром. Таким додатковим параметром є концентрація компонентів, певне значення котрої відповідає певному стану системи.

В кожному конкретному випадку хімічна реакція може бути подана у вигляді рівняння, яке відображає хімічну природу компо-

ментів і кількісні співвідношення між ними. Наприклад, рівняння

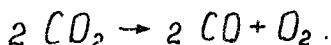


означає, що при взаємодії двох кіломолей окису сірки і одного кіломоля кисню утворюється два кіломоля двоокису сірки. Рівняння реакції, яке характеризує еквівалентні співвідношення між компонентами, називається **стехіометричним**, а молярні співвідношення між еквівалентними кількостями компонентів реакції – **стехіометричними співвідношеннями**. У загальному вигляді рівняння хімічної реакції може бути записано так

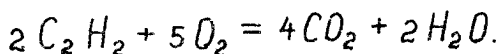


де великими буквами позначаються хімічні формули компонентів, а малими – відповідні коефіцієнти еквівалентності.

Розрізняють мономолекулярні та багатомолекулярні хімічні реакції. В мономолекулярних реакціях молекула речовини перетворюється на декілька молекул інших речовин, наприклад,



Такі реакції розкладу називаються також **дисоціацією**. Бімолекулярні /другого порядку/ реакції – це реакції, в яких молекули різних речовин перетворюються на одну або кілька молекул інших речовин:



При хімічних перетвореннях кількісні зміни компонентів, що реагують пропорційні їх стехіометричним еквівалентам

$$dN_1 / a = dN_2 / b = \dots = d\xi \quad /10.7/$$

Величина $d\xi$ характеризує міру зміни складу системи при здійсненні хімічної реакції і називається **мірою реакції**.

Інтенсивність хімічної реакції характеризує величина зміни концентрації будь-якого з компонентів за одиницю часу. Ця величина називається швидкістю хімічної реакції. Швидкість реакції не залишається сталою за часом. Тому використовують поняття середньої швидкості реакції за певний проміжок часу

$$\bar{W}_A = - \Delta C_A / \Delta \tau \quad /10.8/$$

і миттєву швидкість реакції

$$W_A = - dC_A / d\tau. \quad /10.9/$$

Від'ємний знак ставиться для того, щоб значення W були додатними, оскільки зміна концентрацій має від'ємний знак. В процесі хімічної реакції концентрація початкових речовин зменшується, а концентрація кінцевих збільшується, тобто зовнішня реакція має односторонній характер. Однак в дійсності одночасно з прямою реакцією йде і зворотна /утворення початкових речовин з продуктів реакції/. Прямі і зворотні реакції можуть мати різні швидкості. Тому швидкість хімічних перетворень визначається результативною швидкістю реакції, яка дорівнює різниці швидкостей прямої і зворотної реакції. Якщо швидкість прямої реакції набагато більше за швидкість зворотної, то процес прямої реакції йде майже до кінця і таку реакцію називають хімічно необоротною. Якщо швидкість зворотної реакції сумірна зі швидкістю прямої реакції, то реакцію називають хімічно оборотною.

Так як компоненти реакцій витрачаються і утворюються в еквівалентних кількостях, то неважко уявити, що швидкість певної реакції відносно різних компонентів не однакові, але пропорційні. Наприклад, в реакції /10.6/ при витраті a кіломолей речовини A утворюється d кіломолей речовини D , отже

$$W_A = (a/d) W_D.$$

/10.10/

10.2. Теплові ефекти хімічних реакцій

Як визначалось, хімічні перетворення супроводжуються зміною внутрішньої енергії, яка залежить від хімічної будови речовини. Внутрішня енергія хімічно реагуючої системи складається з внутрішньої хімічної енергії U_x , внутрішньої теплової енергії U_T і внутрішньої атомної енергії U_a . Хімічна реакція може супроводжуватись роботою не зв'язаною зі зміною об'єму /наприклад, робота струму в гальванічному або паливному елементах/. Така робота називається корисною роботою реакції \mathcal{Z}_k . В загальному випадку робота хімічної реакції складається з корисної роботи \mathcal{Z}_k і роботи зміни об'єму \mathcal{Z}_V , зумовленою зміною кількості кіломолей при здійсненні реакції.

Перший закон термодинаміки для хімічно реагуючих систем має вигляд:

$$U_1 - U_2 = Q + \mathcal{Z}_k + \mathcal{Z}_V, \quad /10.11/$$

де $U = U_x + U_T + U_a$; $\mathcal{Z}_V = \int_1^2 P dV$.

Ясно, що в екзотермічних реакціях $Q < 0$, а в ентотермічних $Q > 0$. Якщо реакція відбувається ізотермічно ($\Delta U_T = 0$), то при $\mathcal{Z}_k = 0$ робота реакції буде максимальною, а /10.11/ приймає вигляд

$$Q_{max} = (U_1 - U_2) - \mathcal{Z}_V. \quad /10.12/$$

Величина Q_{max} називається тепловим ефектом хімічної реакції. Зауважимо, що ізотермічність реакції повинна забезпечуватись відведенням теплоти від системи. Теплові ефекти ізохорної та ізобарної реакцій до-

рівняють відповідно

$$Q_v = U_1 - U_2, \quad /10.13/$$

$$Q_p = H_1 - H_2$$

Тепловий ефект реакції дисоціації називається т е п л о т о в розкладу, а в реакціях об'єднання т е п л о т о у т в о р е н н я. Для ідеальних газів друге рівняння /10.13/ можна переписати так

$$Q_p = Q_v - \mathcal{L}_v = Q_v - \Delta n R T, \quad /10.14/$$

оскільки $PV = nRT$.

Між ефектами Q_v і Q_p існує і така залежність

$$Q_v = Q_p + 100 \Delta n P, \quad /10.15/$$

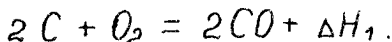
де P - абсолютний тиск, при якому відбувається реакція, бар.

Таким чином, якщо реакція супроводжується зростанням кількості кіломолей, то $Q_p < Q_v$ при сталих температурних умовах. І навпаки, якщо реакція йде з убаванням Δn , то $Q_p > Q_v$. При $\Delta n = 0$ $Q_p = Q_v$.

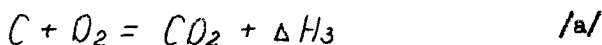
10.3. Закони термохімії

Як видно з /10.13/, теплові ефекти хімічних реакцій визначаються за зміною функції стану, а тому залежать тільки від початкового і кінцевого станів системи і не залежать від того, яким шляхом йде реакція. Це положення експериментально доведено Г.І.Гессом і отримало назву з а к о н у Г е с с а. Цей закон справедливий для ізохорно-ізотермічних та ізобарно-ізотермічних реакцій і має важливе значення для термохімічних обчислень. За законом Гесса термохімічні рівняння можна додавати або віднімати подібно до алгебраїчних, що дає змогу визначити теплові ефекти таких реакцій, в яких вони не можуть бути безпосередньо вимірні. Як приклад наведемо визначення теплового ефекту непрямого згоран-

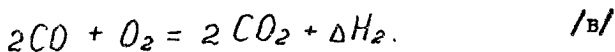
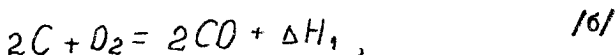
ня вуглецю:



Реакція повного згорання



може бути подана у вигляді послідовності двох реакцій



Відомі експериментальні значення теплових ефектів ΔH_2 і ΔH_3 дорівнюють 285 і 406 МДж/кмоль відповідно. Якщо скласти реакції /б/ і /в/, то одержимо реакцію /а/, звідки виходить, що $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$. Тоді шуканий тепловий ефект реакції неповного згорання вуглецю складатиме

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = 406 - 285 = 121 \text{ МДж/кмоль.}$$

Для ідеальних газів теплові ефекти реакцій Q_V і Q_P залежать тільки від температури. Диференціювання /10.13/ по температурі при $V = \text{const}$ і $P = \text{const}$ дає

$$(\partial Q_V / \partial T)_V = (\partial U_1 / \partial T)_V - (\partial U_2 / \partial T)_V = C_{V1} - C_{V2}. \quad /10.16/$$

$$(\partial Q_P / \partial T)_P = (\partial H_1 / \partial T) - (\partial H_2 / \partial T)_P = C_{P1} - C_{P2},$$

де C_V і C_P - істинні теплоємності початкових і кінцевих компонентів реакції.

Узагальнюючи /10.16/, можна записати

$$(\partial Q / \partial T) = C_1 - C_2 = \Delta C \quad /10.17/$$

Конкретні значення C_1 і C_2 залежать від рівняння хімічної реакції. Зміна теплоємності системи визначається за формулою:

$$\Delta C = \sum_{i=1}^k n_1 C_{pi1} - \sum_{i=1}^k n_2 C_{pi2} \quad /10.18/$$

Тут n_1 і n_2 - кількість кіломолей речовин, які беруть участь в реакціях у лівій та правій частинах стехіометричного рівняння відповідно; C_{p1} , C_{p2} - істинні мольні теплоємності цих речовин.

Залежність /10.17/ отримала назву закону Кірхгофа. Із /10.17/ видно, що при $\Delta C > 0$ тепловий ефект додатний, а при $\Delta C < 0$ - від'ємний, тобто зменшується при зростанні температури.

Практична значущість закону Кірхгофа полягає в тому, що дає змогу визначити тепловий ефект реакції для будь-якої температури, якщо відомий тепловий ефект при "стандартній" температурі

$$Q = Q_{ст} + \int_1^2 c dT \quad /10.19/$$

З урахуванням залежності теплоємності від температури /6.6/ інтегрування /10.19/ дозволяє визначити тепловий ефект реакції при будь-якій температурі

$$\bar{Q} = Q_0 + \Delta aT + \Delta b T^2 + \Delta c T^3 / 3, \quad /10.20/$$

де Q_0 - стала інтегрування /тепловий ефект при $T = 0/$.

Приклад 10.1. Теплоута утворення CO і H_2O при $T = 290$ К дорівнює 121 і 243 МДж/кмоль відповідно. Визначити ізобарний тепловий ефект реакції $C + H_2O = CO + H_2$ для температури 2900 К, якщо істинні мольні теплоємності описуються залежностями, кДж/кмоль

$$\begin{aligned} C_{p,MC} &= 4,61 + 0,02 T - 0,503 \cdot 10^{-5} T^2 \\ C_{p,МН_2O} &= 36,9 - 8 \cdot 10^{-3} T + 0,93 \cdot 10^{-5} T^2 \\ C_{p,МСO} &= 27,25 + 4,186 \cdot 10^{-3} T \\ C_{p,МН_2} &= 27,25 + 3,77 \cdot 10^{-3} T \end{aligned}$$

Для розв'язання задачі скористуємось рівнянням Кірхгофа в формі /10.20/, де за допомогою /10.20/ визначимо коефіцієнти

$$\Delta Q = (4,61 - 36,9) - (27,25 + 27,25) = -12,31$$

$$\Delta S/2 = [(0,02 - 8 \cdot 10^{-3}) - (4,186 \cdot 10^{-3} + 3,77 \cdot 10^{-3})] / 2 =$$

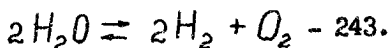
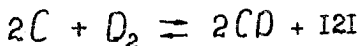
$$= 0,002$$

$$\Delta C/3 = 10^{-5} (-0,503 + 0,93) / 3 = 0,142 \cdot 10^{-5}.$$

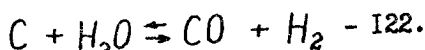
Тоді /10.20/ приймає вигляд

$$Q_p = Q_{p0} - 12,31 T + 0,002 T^2 + 0,142 \cdot 10^{-5} T^3.$$

Для визначення Q_{p0} запишемо реакції



Підсумовуючи ці рівняння, одержимо



Отже, рівняння для Q_p при $T = 290$ К буде

$$-122 = Q_{p0} - 12,31 \cdot 290 + 2 \cdot 10^{-3} \cdot 290^2 + 0,142 \cdot 10^{-5} \cdot 290^3.$$

Звідки визначаємо $Q_{p0} = -118$ МДж/кмоль.

Тепловий ефект реакції при $T = 2000$ К дорівнює

$$Q_p = -118 - 12,31 \cdot 2000 + 2 \cdot 10^{-3} \cdot 2000^2 + 0,142 \cdot 10^{-5} \cdot 2000^3 =$$

$$= 124,2 \text{ МДж/кмоль.}$$

10.4. Умови хімічної рівноваги

Раніше відзначалось, що хімічні перетворення можуть виникати навіть тоді, коли система повністю ізольована, не кажучи вже про замкненість системи щодо обміну речовини. Таким чином, система, в якій здійснюються хімічні реакції вже сама по собі є нерівноважною, тобто можливість хімічних перетворень зумовлена внутрішньою нерівновагою самої системи. Додаткові ефекти, які зв'язані з нерівноважністю хімічних процесів, практично виявляються тільки у вигляді теплових ефектів. Тоді узагальнені рівняння для ізохорно-ізотермічних та ізобарно-ізотермічних реакцій

будуть мати вигляд

$$dU - T dS \leq 0, (dF \leq 0);$$

$$dH - T dS \leq 0, (dG \leq 0).$$

/10.21/

Це означає, що рівновага в означених системах настає при мінімальних значеннях dF і dG . Зміну функцій стану можна визначити з рівнянь Гібса-Гельмгольца /5.13/ і /5.14/, але для обчислення величин ΔF і ΔG подібно до /10.20/ треба знайти значення констант інтегрування.

Згідно з /5.7/ і /5.11/ термодинамічні параметри в /10.21/ можна замінити на інші, але тоді їм повинні відповідати інші координати. Оскільки концентрації речовин є додатковими параметрами, то вони в системах з хімічними перетвореннями відіграють роль узагальнених /хімічних/ координат. Таким координатам повинні відповідати узагальнені сили, які називають х і м і ч н и м и п о т е н ц і а л а м и. Хімічні потенціали являють собою молярну вільну ентальпію

$$\mu_x = (\partial G / \partial N)_{PT}. \quad /10.22/$$

Зважаючи на /10.22/, вираз /10.18/ буде мати вигляд

$$\left(\sum_{i=1}^k \mu_{x_i} dC_i \right) \leq 0. \quad /10.23/$$

Ця нерівність справедлива в усіх випадках доки в системі відбувається хімічна реакція. Кількість таких рівнянь для системи дорівнює кількості хімічних реакцій, які одночасно здійснюються в системі. Із /10.23/ виходить, що за умовою хімічної рівноваги алгебраїчна сума добутків хімічного потенціалу компонента на його концентрацію дорівнює нулю. Кількісні співвідношення між речовинами в момент рівноваги отримало назву з а к о н у д і в ч и х м а с.

10.5. Основи хімічної кінетики

Хімічна кінетика ставить задачу визначити зв'язок між швидкістю реакції та основними параметрами процесу. З кінетичної теорії відомо, що кількість зіткнень між молекулами речовин 1 і 2 дорівнює

$$Z = 3,54 C_1 C_2 S_m^2 [k_B T (m_1 + m_2) / (m_1 m_2)], \quad /10.24/$$

де C_1 , C_2 - молярні концентрації речовин; S_m - відстань між ядрами під час співудару; k_B - стала Больдмана; m_1 , m_2 - маси молекул.

Так як число Z пропорційно добутку концентрацій, то згідно з /10.8/ швидкість реакції в свою чергу повинна бути пропорційна добутку концентрацій речовин. Таке елементарне обґрунтування закону діючих мас: швидкість реакції в кожний момент часу пропорційна добутку концентрацій речовин, що реагують. Наприклад, для бімолекулярної реакції $A + B \rightleftharpoons F + D$ закон діючих мас дає

$$W = -dc/d\tau = k C_A C_B, \quad /10.25/$$

де k - коефіцієнт пропорціональності, що отримав назву константи швидкості.

Для більш складної реакції типу /10.6/ у вираз швидкості реакції концентрація реагенту A повинна увійти a разів, реагенту B - b разів і т.д., тобто

$$W = -dc/d\tau = k C_A^a C_B^b. \quad /10.26/$$

Якщо реакція оборотна, то швидкість прямої реакції

$$W_{np} = k_{np} C_A^a C_B^b$$

з часом зростає, а швидкість зворотної реакції

$$W_{z6} = k_{z6} C_F^f C_D^d$$

з часом зменшується, що спричиняє зменшення результативної швид-

кості $W_p = W_{np} - W_{зв}$, яка в рещті-решт буде дорівнювати нулю. При цьому настає стан так званої динамічної рівноваги ($W_{np} = W_{зв}$), коли в системі продовжують йти з однаковими швидкостями хімічні реакції протилежного напрямку. В такому разі будемо мати

$$C_A^a C_B^b / (C_F^f C_D^d) = K_c \quad /10.27/$$

Стала K_c є важливою характеристикою реакції. Вона називається константою рівноваги. Значення K_c для кожної реакції залежить від тиску і температури. Якщо реагентами є ідеальні гази, то значення K_c можна визначити за допомогою парціальних тисків компонентів, тобто

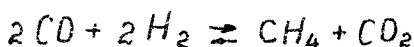
$$K_c = [(P_A^a P_B^b) / (P_F^f P_D^d)] (R_{cm} T)^{\Delta n}, \quad /10.28/$$

де R_{cm} - газова стала суміші; Δn - зміна кількості кіломолей газоподібних компонентів реакції.

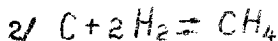
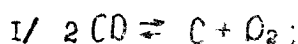
Вираз у квадратних дужках /10.28/ також характеризує стан системи і являє собою своєрідну константу рівноваги, яку позначають K_p . Отже,

$$K_p = K_c / (R_{cm} T)^{\Delta n} \quad /10.29/$$

Зрозуміло, що при рівноважному стані системи має місце й рівновага кожної з реакцій. Тому рівноважний склад системи можна визначити, коли відома хоча б одна стала рівноваги. З іншого боку, якщо відомі константи рівноваги одних реакцій, то можна визначити невідомі константи рівноваги реакцій, які не можуть бути визначені з дослідів. Нехай, наприклад, треба визначити константу рівноваги реакції



при відомих константах рівноважних реакцій



Формули для констант рівноваги останніх реакцій мають вигляд

$$K_{P_1} = P_{CO_2}^2 / P_{CO} ; K_{P_2} = P_{H_2}^2 / P_{CH_4} .$$

Перемноження цих рівнянь дає

$$K_P = K_{P_1} \cdot K_{P_2} = P_{CO_2}^2 P_{H_2}^2 / (P_{CO} \cdot P_{CH_4}) .$$

Константа рівноваги характеризує кількісні співвідношення між реагентами в рівноважній суміші. Чим більше значення K_P , тим більше речовин, отриманих в результаті реакції. Якщо K_P наближається до нескінченності, то рівноважна суміш складається тільки з продуктів реакції, тобто реакція завершується повністю /міра реакції за /10.7/ дорівнює одиниці/.

Для того, щоб здійснився елементарний хімічний акт реакції між молекулами реагентів, необхідна їх взаємодія на дуже близькій відстані. При зіткненні молекул їх кінетична енергія перетворюється на потенціальну і може бути витрачена на перебудову первісних зв'язків в молекулах. Енергія, котра необхідна для зруйнування внутрішніх молекулярних зв'язків, має певне значення для кожної реакції і називається енергією активації.

E_a . Так як за законом Максвелла-Больцмана існує певний розподіл енергії молекул, то хімічна реакція виникає не при кожному зіткненні. Кількість активних зіткнень набагато менша і залежить від сумарної енергії частинок

$$Z_a = Z \exp[(E_1 - E_2)/(RT)] = Z \exp[-E_a/(RT)] , /10.30/$$

де E_1 і E_2 - енергії молекул при зіткненні.

Таким чином, швидкість хімічної реакції на підставі /10.24/, /10.25/ і /10.30/ буде

$$W = K_0 \exp[-E_a/(RT)] C_1 C_2 . /10.31/$$

Міркуючи подібно до цього, Арреніус установив закон

$$K = K_0 \exp[-E_a/(RT)] . /10.32/$$

В двох останніх формулах K_0 - коефіцієнт, пропорціональний кількості активних зіткнень молекул, які спричиняють реакцію, K - константа рівноваги.

Енергія активації є тим мінімумом енергії, яким повинні володіти частинки для вступу до реакції. Енергія ядра атома при хімічних реакціях не змінюється, а змінюється лише енергія взаємодії, яка залежить від енергетичного рівня атомів.

Найпростішим способом визначення енергії активації та констант швидкості реакції за експериментальними даними є графічна інтерпретація закону Арреніуса. Для двох близьких значень температур T_1 і $T_2 = T_1 + \Delta T$ за /10.32/ одержимо

$$K_2 / K_1 = \exp [E_a \Delta T / (RT_1^2)] \quad /10.33/$$

Класична кінетика хімічних реакцій передбачає здійснення процесу за одну стадію /початок і кінець/ без аналізу проміжних перетворень. В дійсності для реакцій характерно те, що вони протікають через проміжні етапи, в яких беруть участь окремі активні центри: атоми, радикали, збуджені молекули. При значних температурах в складних реакціях спостерігаються реакції термічної дисоціації, які відбуваються ендотермічно. Глибина таких реакцій залежить від тиску і температури рівноважної суміші початкової речовини з продуктами дисоціації. М і р о ю д и с о ц і а ц і ї α_g називається частка початкової речовини, яка розклалась на момент рівноваги. В залежності від зміни числа кіломолей реакції дисоціації поділяються на три групи. В реакції з $\Delta n > 0$ при підвищенні тиску константа рівноваги зростає, а міра дисоціації зменшується. В реакціях з $\Delta n < 0$ підвищення тиску зумовлює зменшення K_p і зростання міри дисоціації. В реакціях з $\Delta n = 0$ значення K_p і α_g не залежать від тиску. Залежність

$K_p = f(\alpha_g)$ для кожної конкретної реакції має свою форму. Наприклад, при заданому тиску рівняння константи рівноваги для реак-

цій типу $2A \rightleftharpoons 2B + C$ має вигляд

$$K_p = (1 - \alpha_g)^2 (2 + \alpha_g) / (\alpha_g^3 P). \quad /10.34/$$

В реакціях типу $aA + bB + \dots \rightleftharpoons dD$ константа рівноваги визначається зворотною формулою

$$K_p = P_A^a P_B^b / P_D^d, \quad /10.35/$$

а тому залежність $K_p = f(\alpha_g)$ стає прямою, тобто з підвищенням міри дисоціації константа рівноваги зростає.

Приклад 10.2. Визначити рівняння для константи рівноваги реакції дисоціації йодистого водню $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$ і склад суміші в момент рівноваги, якщо в початковий момент реакції було п'ять кіломолей HJ , а константа рівноваги реакції при $T = 720$ К дорівнює 0,02.

Якщо дисоціювало α_g , кмоль/кмоль HJ , то на момент рівноваги буде такий склад суміші, кмоль: $2(1 - \alpha_g)HJ$, $\alpha_g H_2$ і $\alpha_g J_2$, разом 2 кмоль. Визначимо парціальні тиски компонентів суміші:

$$P_{HJ} = 2(1 - \alpha_g) P_{см} / 2 = (1 - \alpha_g) P_{см};$$

$$P_{H_2} = \alpha_g P_{см} / 2; \quad P_{J_2} = \alpha_g P_{см} / 2.$$

Константа рівноваги за /10.35/

$$\begin{aligned} K_p &= (P_{HJ} P_{HJ}) / P_{H_2} P_{J_2} = (\alpha_g / 2)^2 P_{см}^2 / [(1 - \alpha_g)^2 P_{см}^2] = \\ &= \alpha_g^2 / [4 (1 - \alpha_g)^2] \end{aligned}$$

Підстановка значення K_p дає

$$0,02 [4 (1 - \alpha_g)^2] = \alpha_g^2.$$

Корені цього рівняння складають: $\alpha_{1g} = -0,392$, $\alpha_{2g} = 0,22$. Тому, що α_g не може бути від'ємним, то $\alpha_g = 0,22$. При рівноважному стані суміші компоненти її будуть дорівнювати, кмоль:

$$5(1 - 0,22) = 3,9 HJ$$

$$0,5(5 - 3,9) = 0,55 H_2$$

$$0,5(5 - 3,9) = 0,55 J_2 .$$

10.6. Хімічна спорідненість

Під хімічною спорідненістю розуміють сукупність властивостей і умов, завдяки яким між речовинами виникає хімічна реакція. Іншими словами хімічна спорідненість характеризує здатність речовин до хімічних реакцій. Мірою хімічної спорідненості є максимальна робота термодинамічно оборотної реакції. Величина і знак максимальної роботи можуть бути різними в залежності від того наскільки стан системи відрізняється від рівноважного. Для рівноважних процесів максимальна робота за /10.12/ і /10.21/ дорівнює $\mathcal{L}_{vmax} = -\Delta F$, $\mathcal{L}_{pmax} = -\Delta G$. Ця немеханічна максимальна робота не залежить від шляху протікання реакції і однозначно визначає її напрямок. Із /10.27/ видно, що чим повніше проходить реакція, тим більшого значення набуває константа рівноваги. Отже, між константою рівноваги і максимальною роботою реакції повинен існувати цілком певний зв'язок.

Для оборотного ізотермічного процесу робота, як відомо, визначається за формулою:

$$\mathcal{L} = nRT \ln(P_1/P_2).$$

Враховуючи, що $P = CRT$, будемо мати

$$\mathcal{L} = nRT \ln(C_1/C_2).$$

При здійсненні реакції типу /10.6/, де парціальні тиски компонентів А і В зменшуються, а компонентів F і D зростають, вирази для максимальних робіт реакції мають вигляд:

$$\mathcal{L}_{pmax} = RT \left\{ \ln \left[\frac{P_A^a P_B^b}{(P_F^f P_D^d)} \right] - \ln \left[\frac{P_{PA}^a P_{PB}^b}{(P_{PF}^f P_{PD}^d)} \right] \right\}$$

$$\mathcal{I}_{Vmax} = RT \left\{ \ln \left[\frac{C_A^a C_B^b}{(C_F^f C_D^d)} \right] - \ln \left[\frac{C_{PA}^a C_{PB}^b}{(C_{PF}^f C_{PD}^d)} \right] \right\},$$

де P_p і C_p - парціальні тиски і концентрації компонентів реакції в рівноважному стані.

Приймаючи до уваги /10.27/ і /10.28/ остаточно одержимо

$$\mathcal{I}_{rmax} = RT \left\{ \ln \left[\frac{P_A^a P_B^b}{(P_F^f P_D^d)} \right] - \ln K_p \right\};$$

$$\mathcal{I}_{Vmax} = RT \left\{ \ln \left[\frac{C_A^a C_B^b}{(C_F^f C_D^d)} \right] - \ln K_c \right\}. \quad /10.36/$$

Рівняння /10.36/ називають рівняннями ізо-терми ізобарно-ізотермічних та ізохорно-ізотермічних реакцій відповідно. Вони дозволяють визначити напрямок реакції. Дійсно, при $\Delta G = 0$ і $\Delta F = 0$, $\mathcal{I}_{rmax} = 0$ і $\mathcal{I}_{Vmax} = 0$. Це означає, що система перебуває в стані динамічної рівноваги, а здійснення прямої або зворотної реакції неможливо. Означеній умові відповідає рівність доданків у правій частині /10.36/. Якщо $\Delta G < 0$, то $\mathcal{I}_{rmax} > 0$, а значення інших доданків ($\ln K_p$ і $\ln K_c$) більші, ніж перших, тобто реакція йде праворуч /пряма реакція/. При $\Delta G > 0$ $\mathcal{I}_{rmax} < 0$ і реакція йде ліворуч /зворотна реакція/. Таким чином, в прямих і зворотних реакціях величини ΔG і ΔF є мірою хімічної спорідненості між речовинами.

Із /10.13/ і /10.21/ видно, що при низьких температурах ($T \rightarrow 0$) зміна внутрішньої енергії та ентальпії можуть бути мірою хімічної спорідненості, тобто хімічну спорідненість може характеризувати тепловий ефект реакції. Зважаючи на те, що умовою здійснення реакції є $\Delta G < 0$ або $\Delta F < 0$, виходить, що при низьких температурах реакції йдуть з виділенням теплоти /зменшенням ΔH і ΔU /.

Рівняння /10.36/ показують, що хімічна спорідненість для певної реакції при заданій температурі залежить від початкових

концентрацій компонентів. Тому для порівняльної оцінки хімічної спорідненості різних реакцій початкові концентрації компонентів приймають рівними одиниці /стандартна спорідненість/. Тоді для стандартної спорідненості маємо

$$\mathcal{I}_{vmax} = -\Delta F = -RT \ln K_c ; \quad /10.37/$$

$$\mathcal{I}_{pmax} = -\Delta G = RT \ln K_p .$$

Стан хімічної рівноваги оборотних реакцій залежить від температури, а отже, і від констант рівноваги. Якщо концентрації початкових компонентів в /10.36/ вважати заданими, то перші доданки в правій частині мають сталі значення. Диференціювання рівнянь /10.36/ з урахуванням /5.13/, /5.14/ і /10.13/ дає відповідно

$$\begin{aligned} (\partial \ln K_p / \partial T)_p &= \Delta H / (RT^2) = Q_p / (RT^2) ; \\ (\partial \ln K_c / \partial T)_v &= \Delta U / (RT^2) = Q_v / (RT^2) . \end{aligned} \quad /10.38/$$

Перше рівняння називається рівнянням ізобари, а друге - рівнянням ізохори. У загальному вигляді залежність констант рівноваги від температури підпорядковується закону Вант-Гоффа

$$d \ln K / dT = Q / (19,15 T^2) \quad /10.39/$$

З останнього виразу випливає, що в ендотермічних реакціях ($Q > 0$) зростання температури зумовлює збільшення константи рівноваги, тобто зміщення реакції праворуч, коли міра реакції та поглинання теплоти збільшуються. В екзотермічних реакціях ($Q < 0$) умова $dT > 0$ призводить до зменшення констант рівноваги, тобто реакція зміщується ліворуч, коли міра реакції та виділення теплоти зменшуються.

Якщо відомо значення константи рівноваги реакції K_1 , при певній температурі T_1 , то значення константи цієї реак-

ції K_2 при іншій температурі T_2 можна визначити інтегруванням /10.39/

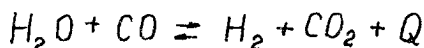
$$\ln(K_2/K_1) = \bar{Q} / 19,15 [(T_2 - T_1) / (T_2 T_1)], \quad /10.40/$$

де \bar{Q} - середнє значення теплового ефекту реакції в заданому інтервалі зміни температур.

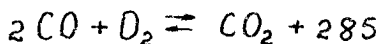
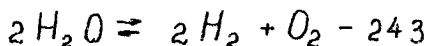
Ця формула дозволяє обчислювати теплові ефекти реакції при відомих константах рівноваги.

Приклад 10.3. Водяний газ утворюється з рівних об'ємів водяної пари і окису вуглецю. Визначити рівноважний склад водяного газу при температурі 800 К, якщо константа рівноваги при 1000 К дорівнює 3,26; тепловий ефект утворення H_2O - 243 МДж/кмоль, а тепловий ефект утворення CO_2 із CO - 285 МДж/кмоль.

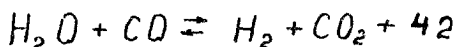
Запишемо реакцію утворення водяного газу



Тепловий ефект реакції можна визначити, якщо записати реакції з відовими тепловими ефектами:



Склавши ці рівняння, одержуємо



Отже, тепловий ефект реакції дорівнює $Q = 42$ МДж/кмоль.

Константу рівноваги при $T = 800$ К визначаємо за /10.40/

$$\begin{aligned} \ln K_{800} &= \ln K_{1000} + Q/19,15 (1/1000 - 1/800) = \\ &= \ln 3,26 + 42 \cdot 10^3 / 19,15 (0,001 - 0,00125) = 2,52 \end{aligned}$$

Звідки $K_{800} = 0,925$.

Визначимо тепер склад водяного газу при рівноважному стані.

Припустимо, що прореагувало x кіломолей H_2O і CO і відповідно отримано x кіломолей H_2 і CO_2 . Тоді в стані рівноваги буде $(1-x) H_2O$, $(1-x) CO$, $x H_2$ і $x CO_2$ кіломолей. Відповідно до цього константа рівноваги до-рівнюватиме

$$K_c = (C_{H_2O} \cdot C_{CO}) / (C_{H_2} \cdot C_{CO_2}) = (1-x)^2 / x^2$$

Підстановка значення константи рівноваги дає рівняння

$$0,925 x^2 = (1-x)^2,$$

корені якого $x_1 = 25,8$, $x_2 = 0,526$.

Перше значення x неможливе. Приймаючи $x = 0,526$, визначаємо, кмоль:

$$H_2O = (1-x) = (1-0,526) = 0,474$$

$$CO = (1-x) = 0,474$$

$$H_2 = x = 0,526$$

$$CO_2 = x = 0,526$$

Разом 2 кіломоля.

Приклад 10.4. Для реакції, наведеної в прикладі 10.3, визначити тепловий ефект Q_v при температурі 1000 К, якщо константа рівноваги описується рівнянням:

$$\lg K = -2116/T + 0,783 \lg T - 0,43 \cdot 10^{-3} T$$

Для заданої реакції зміна кіломолей $\Delta n = 2-2=0$. Тоді згідно з /10.29/ $Q_p = Q_v$, а за /10.38/ $K_p = K_c$. Далі продиференціюємо рівняння константи рівноваги і підставимо значення температури

$$\begin{aligned} d \lg K / dT &= 2116/1000^2 + 0,783 / (2,3 \cdot 1000) - 0,43 \cdot 10^{-3} = \\ &= 2,026 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

З іншого боку рівняння ізобари реакції при $T = 1000$ К за /10.39/ буде

$$d \lg K / dT = Q / (19,5 \cdot 10^6)$$

З останніх двох рівнянь визначаємо, кДж/моль

$$Q = 2,026 \cdot 10^{-3} \cdot 19,15 \cdot 10^6 = 38,8 \cdot 10^3.$$

10.7. Третій закон термодинаміки

В загальному випадку обчислення теплового ефекту й хімічної спорідненості досить складне, тому, що потребує визначення сталої інтегрування. Лише в двох випадках хімічна спорідненість визначається дуже просто: при $T = 0$ і при $(\partial \Delta G / \partial T)_p = 0$, тобто коли не залежить від температури. В.Нернст висловив гіпотезу, що для конденсованих систем при досить низьких температурах ($T \rightarrow 0$) значення енергії Гібса і теплового ефекту реакції зближуються. Це означає, що залежності $\Delta H = f(T)$ і $\Delta G = f_1(T)$ не тільки мають загальну точку при $T = 0$, але й загальну дотичну паралельну осі температур. Експерименти підтвердили, що властивості речовин поблизу абсолютного нуля не залежать від температури. Це положення отримало назву **тепловової теорем Нернста**. Зокрема виходить, що

$$(d \mathcal{L}_{max} / dT)_{T \rightarrow 0} = (dQ / dT)_{T \rightarrow 0} = 0. \quad /10.41/$$

З урахуванням /5.10/ із /10.41/ витікає

$$\lim_{T \rightarrow 0} (-\Delta S) = 0. \quad /10.42/$$

Стож, при $T \rightarrow 0$ і $\Delta S \rightarrow 0$, а $S \rightarrow S_0 = const$. Планк запропонував вважати ентропію при $T = 0$ рівною нулю. Постулат Планка називають **третьім законом термодинаміки**. Оскільки при $\Delta S = 0$ теплообмін припиняється, то неможливо шляхом охолодження зменшити температуру тіла до абсолютного нуля. Інакше кажучи, не можна створити машину, яка б працювала з холодним джерелом при $T = 0$, тобто в і ч-

Теплова теорема Нернста дозволяє обчислити зміну ентропії при хімічних перетвореннях

$$\Delta S = \Delta S_0 + \int_{T_{ст}}^T (\bar{c}_p / T) dT, \quad /10.43/$$

де ΔS_0 - зміна ентропії при стандартних /нормальних/ умовах. Значення S_0 , H_0 , ΔS_0 , ΔH_0 наводяться в таблицях /дод.7/. Якщо, наприклад, треба визначити максимальну роботу окислення вуглецю, то

$$I_{max} = \Delta H_{0CO_2} - 298 [S_{0CO_2} - (\Delta S_{0c} + \Delta S_{0O_2})]$$

10.8. Процеси горіння

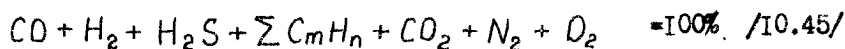
Процеси горіння являють собою реакції окислення органічних палив. Продукти реакцій горіння використовуються як робочі тіла в теплоенергетичних установках і теплових двигунах. При порівняно невеликих тисках і високих температурах в першому наближенні можна вважати, що продукти згорання палив /димові гази/ мають властивості ідеальних газів. До складу органічних палив входять переважно компоненти: C , H_2 , S , O_2 або їх сполучення. Тверді та рідкі палива являють поєднання паливних і непаливних складових. До останніх відносять азот N , золу A і вологу W . До складу газоподібних палив входять CO , H_2 , H_2S , N_2 , O_2 , CO_2 і різні вуглеводні $C_m H_n$.

Елементарний склад твердих і рідких палив задається масовим процентним вмістом:

$$C^P + H^P + S^P + O^P + N^P + A^P + W^P = 100\%, \quad /10.44/$$

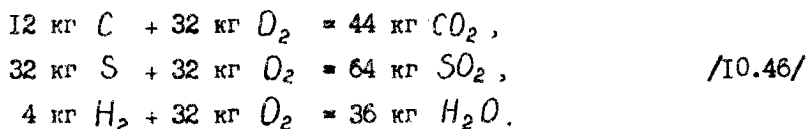
де кожна складова визначається відсотком в 1 кг палива. Склад палива за /10.44/ називається робочим.

Склад газоподібних палив задається, як правило, в процентах за об'ємом



Згорання називається повним, коли всі реакції окислення йдуть до кінця з утворенням CO_2 , H_2O , SO_2 . При неповному згоранні залишаються пальні речовини, наприклад, CO , SO . Неповне згорання виникає при нестачі кисню /повітря/ і зв'язане з втратами теплової енергії /приклад неповного згорання вуглецю наведений в п.10.3/. Тому, щоб уникнути неповного згорання при організації процесів горіння, повітря подають з надлишком, тобто у більшій кількості, ніж потрібно за стехіометричними розрахунками. Цей надлишок враховується коефіцієнтом зайвину повітря $\alpha > 1$.

Для визначення необхідної кількості кисню /повітря/ і складових продуктів згорання виконують розрахунки матеріального балансу процесів горіння. Тому, що стехіометричні коефіцієнти в рівняннях хімічних реакцій відповідають мольним кількостям компонентів, то рівняння реакцій по суті справи є баланс реагуючих речовин. Враховуючи молекулярні маси, запишемо реакції горіння для твердих і рідких палив:



Тоді при повному згоранні для спалювання 1 кг відповідних компонентів потрібні теоретичні об'єми кисню, м³/кг

$$\begin{aligned} V_{O_2}^C &= 32/12 V_{O_2} = 32/12 \cdot 0,7 = 1,866 \\ V_{O_2}^S &= 32/32 V_{O_2} = 32/32 \cdot 0,7 = 0,7 \\ V_{O_2}^{H_2} &= 32/4 V_{O_2} = 32/4 \cdot 0,7 = 5,6 \end{aligned} \quad /10.47/$$

де $V_{O_2} = 0,7$ - питомий об'єм кисню при нормальних умовах, м³/кг.

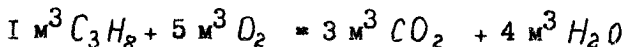
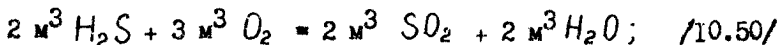
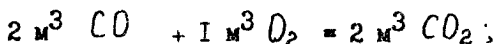
Мінімальний об'єм кисню, необхідний для повного згорання твердих і рідких палив на підставі /10.44/ і /10.46/ буде

$$V_{O_2}^0 = 0,01 [1,866 C^P + 5,6 H^P - 0,7 (O^P - S^P)] \quad /10.48/$$

Вміст кисню в атмосферному повітрі округлюють до 21%. Тому теоретична витрата повітря складатиме:

$$V^0 = V_{O_2}^0 / 0,21 \quad /10.49/$$

Запишемо деякі балансові рівняння горіння газоподібних палив:



.....

Звідки ясно, що на повне згорання 1 м³ компонентів витрачаються такі об'єми кисню, м³/м³

$$V_{O_2}^{CO} = 0,5; \quad V_{O_2}^{H_2S} = 1,5; \quad V_{O_2}^{CH_4} = 2; \quad V_{O_2}^{C_3H_8} = 5; \dots \quad /10.51/$$

Тоді згідно з /10.45/ теоретичний об'єм кисню, необхідний для повного згорання 1 м³ газоподібного палива дорівнюватиме

$$V_{O_2}^0 = 10^{-2} [0,5(CO + H_2) + 1,5 H_2S + \sum (m + n/4) C_m H_n - O_2] \quad /10.52/$$

Об'єм димових газів при повному згоранні одиниці палива складається з об'ємів продуктів згорання окремих паливних компонентів і об'єму азоту, що надходить з повітрям. Отже, теоретичний об'єм продуктів згорання ($\alpha = 1$) дорівнює

$$V_2^0 = V_{CO_2} + V_{SO_2} + V_{N_2}^0 + V_{H_2O}^0 = V_{RO_2} + V_{N_2}^0 + V_{H_2O}^0, \quad /10.53/$$

де $V_{RO_2} = V_{CO_2} + V_{SO_2}$ - сумарний об'єм триатомних газів, який не залежить від коефіцієнта зайвину повітря.

Об'єми згорання окремих компонентів палива визначаються із

стехіометричних рівнянь реакцій горіння. Так при повному згоранні 1 кг рідких або твердих палив за /10.46/ можна визначити

$$V_{CO_2} = 44/12 V_{CO_2} = (44/12)0,509 = 1,866 \text{ м}^3/\text{кг}$$

$$V_{SO_2} = 64/32 V_{SO_2} = 2 \cdot 0,34 = 0,68 \text{ м}^3/\text{кг} \quad /10.54/$$

$$V_{H_2O}^0 = 36/4 V_{H_2O} = 9 \cdot 1,24 = 11,1 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Теоретичний об'єм азоту визначається за формулою, $\text{м}^3/\text{кг}$

$$V_{N_2}^0 = 0,79 V^0 + 0,8 N^P /100 \quad /10.55/$$

Якщо враховувати значення коефіцієнта зайвни повітря ($\alpha > 1$), вміст води в паливі та повітрі, то об'єм продуктів згорання дорівнюватиме

$$\begin{aligned} V_2 &= V_{RO_2} + V_{H_2O} + V_{N_2} + (\alpha - 1) V^0 = \\ &= 0,01 [(1,86 C^P + 0,68 S^P) + (11,1 H^P + 1,24 W^P) + 1,61 V^0] + \\ &+ (0,79 V^0 + 0,008 N^P) + (\alpha - 1) V^0 \quad /10.56/ \end{aligned}$$

При спалюванні газоподібних палив об'єми продуктів згорання компонентів палива легко визначаються за /10.50/. При згоранні 1 м^3 CO утворюється 1 м^3 CO_2 , при згоранні 1 м^3 H_2S утворюється 2 м^3 SO_2 , а при згоранні 1 м^3 вуглеводнів ($C_m H_n$) утворюється 0,5 n ($C_m H_n$) м^3 H_2O і m $C_m H_n$ м^3 CO_2 . Сумарний об'єм продуктів згорання газоподібних палив складає, $\text{м}^3/\text{м}^3$

$$\begin{aligned} V_2 &= V_{RO_2} + V_{H_2O} + V_{N_2} = 10^{-2} [(CO_2 + CO + \\ &+ \sum m C_m H_n) + (H_2 + \sum 0,5 n C_m H_n + 1,61 V^0)] + \\ &+ 0,79 V^0 + 0,01 N_2 + (\alpha - 1) V^0. \quad /10.57/ \end{aligned}$$

Ентальпія продуктів згорання визначається за формулою, $\text{кДж}/\text{м}^3$

$$\begin{aligned} H_2 &= V_{CO_2} (c't)_{CO_2} + V_{SO_2} (c't)_{SO_2} + \\ &+ V_{N_2} (c't)_{N_2} + V_{H_2O} (c't)_{H_2O} + (\alpha - 1) V^0 (c't)_{H_2O}. \quad /10.58/ \end{aligned}$$

де C - об'ємна теплоємність компонентів димових газів при відповідній температурі, яка визначається з таблиць /дод.І/.

Головною енергетичною характеристикою палива є його теплота згорання /тепловидатність/, тобто теплота, яка вивільнюється при повному згоранні одиниці палива і при охолодженні димових газів до початкової температури. Під час охолодження продуктів згорання можливі два випадки: водяна пара в димових газах залишається в газоподібній фазі, водяна пара при охолодженні конденсується, віддаючи теплоту пароутворення. В першому випадку теплота згорання палива буде мати менше значення, ніж в другому. Тому розрізняють нижню /меншу/ Q_N^P і верхню /вищу/ Q_B^P теплоту згорання палива, які зв'язані співвідношенням

$$Q_N^P = Q_B^P - 25(9H^P + 6W^P). \quad /10.59/$$

У вітчизняній практиці нормативною методикою для визначення Q_N^P при спалюванні рідких і твердих палив запропонована формула Д.І.Менделєєва

$$Q_N^P = 4,187 [81C^P + 246H^P + 26(S^P - O^P) - 25W^P]. \quad /10.60/$$

Для газоподібних палив величину Q_N^P обчислюють за формулою:

$$Q_N^P = 4,187 [85,56 CH_4 + 141C_2H_4 + 152,3 C_2H_6 + 218 C_3H_8 + 283,5 C_4H_{10} + 349 C_5H_{12} + 205,5 C_3H_6 + 30,18 CO + 25,79 H_2 + 56 H_2S]. \quad /10.61/$$

За пропозицією Я.Шаргута хімічною ексергією палива називають максимальну роботу, яку можна отримати в оборотному процесі горіння при термодинамічній рівновазі з навколишнім середовищем. Якщо паливо перед згоранням має більш високі параметри, ніж параметри навколишнього середовища, то до хімічної ексергії палива E_x^c додають ще так звану "фізичну ексергію" палива E_x^p .

Загальна ексергія палива складає

$$e_x^n = e_x^x + e_x^\varphi = C_{pn} t_n (1 - T_{nc} / T_n) + e_x^x, \quad /10.62/$$

де C_{pn} і t_n - теплоємність і температура палива відповідно.

Різні наближені методи визначення хімічної ексергії палива засновані на використанні теплоти згорання. Орієнтовні значення e_x^x для твердих, рідких і газоподібних палив можна обчислювати за спрощеними співвідношеннями:

$$e_{x\text{ тв.}}^x = Q_g^p (1 - W^p / 100);$$

$$e_{x\text{ р.}}^x = 0,975 Q_g^p; \quad /10.63/$$

$$e_{x\text{ г.}}^x = 0,96 Q_g^p.$$

Приклад 10.5. В камері згорання ГТУ спалюється рідке паливо, яке має склад: $C^p = 84\%$; $H^p = 10\%$; $O^p = 1,5\%$; $N^p = 2,5\%$. Визначити ексергію палива і коефіцієнт зайвину повітря при умові, що температура димових газів не повинна перевищувати 1000°C . Температура палива і повітря, що надходить в камеру згорання ГТУ, дорівнюють 100°C , а температура навколишнього середовища 300 K . Теплоємність палива $C_{pn} = 2,2\text{ кДж/кг K}$.

Теплота згорання палива за /10.60/, кДж/кг

$$Q_H^p = 4,187 (81 \cdot 84 + 246 \cdot 10 - 26 \cdot 1,5) = 38680.$$

Теплота, яка вноситься в камеру згорання з 1 кг палива /фізична теплота палива/, кДж/кг

$$q_{\varphi} = 1 \cdot C_{pn} \cdot t_n = 1 \cdot 2,2 \cdot 100 = 220;$$

Фізична ексергія палива за /10.62/, кДж/кг

$$e_x^\varphi = q_{\varphi} (1 - T_{nc} / T_n) = 220 (1 - 300/373) = 43.$$

Вища теплота згорання палива за /10.59/, кДж/кг

$$Q_R^p = Q_H^p + 25 \cdot 9 \cdot H^p = 38680 + 25 \cdot 9 \cdot 10 = 40930.$$

Ексергія палива за /10.62/ і /10.63/, кДж/кг

$$e_x^n = 0,975 \cdot 40930 + 43 = 39950.$$

Теоретично необхідний об'єм повітря за /10.48/ і /10.49/,
м³/кг

$$V^0 = 0,01 (1,866 \cdot 84 + 5,6 \cdot 10 - 0,7 \cdot 1,5) / 0,21 = 10,1.$$

Об'єми продуктів згорання за /10.56/, м³/кг

$$V_{RO_2} = 0,01 (1,866 \cdot 84) = 1,567,$$

$$V_{H_2O} = 0,01 (11,1 \cdot 10 + 1,61 \cdot 10,1) = 1,272$$

$$V_{N_2} = 0,79 \cdot 10,1 + 0,008 \cdot 2,5 = 8.$$

Ентальпія димових газів при температурі 1000°С за /10.58/,
кДж/кг

$$H_2 = (1,567 \cdot 1,15 + 1,272 \cdot 2,1 + 8 \cdot 1,1) \cdot 1000 + \\ + (\alpha - 1) \cdot 1,05 \cdot 10 \cdot 1000 = 13273 + 10500 (\alpha - 1).$$

Тут теплоємність компонентів при заданій температурі визначена з дод.І.

Теплота, яка вноситься з повітрям у камеру згорання ГТУ,
кДж/кг

$$q_{n\beta} = \alpha V^0 C_{pн\beta} t_{n\beta} = \alpha \cdot 10,1 \cdot 1 \cdot 100 = 1010 \alpha.$$

Тепловий баланс камери згорання

$$q_{\varphi} + q_{n\beta} + Q_n^p = H_2$$

Отже,

$$220 + 1010 \alpha + 38680 = 13273 + 10500 (\alpha - 1).$$

Звідки шукана величина зайвни повітря дорівнює $\alpha = 2,8$.

II. ТЕЧІЯ І ДРОСЕЛЮВАННЯ ГАЗІВ

В теплосилових і теплотехнологічних установках застосовуються процеси течії газів /пари/ в каналах різної форми. В більшості випадків потоки робочих тіл можна розглядати в рамках одномірної усталеної моделі. Тому при термодинамічному аналізі процесів течії використовують рівняння нерозривності та балансів енергії для усталених поточних процесів.

II.1 Загальні положення процесів течії

Для прийнятої моделі потік розглядається як внутрішньо рівноважний процес, в якому в кожному його перерізі значення термодинамічних параметрів визначається однозначно. Поточні усталені процеси, в яких не виконується технічна робота, називаються процесами течії. Вони відбуваються в каналах, де нема пристроїв для здійснення роботи /трубопроводи, сопла, дифузори/.

Раніше було з'ясовано /див.приклад 2.1/, що зміною потенціальної енергії положення газів можна знехтувати. Тому рівняння балансу енергії в процесах течії за /2.37/ буде мати вигляд:

$$q = h_2 - h_1 + (C_2^2 - C_1^2) / 2 \quad /II.1/$$

Для адіабатних рівноважних процесів течії одержимо

$$(C_2^2 - C_1^2) / 2 = h_1 - h_2 = H_0 = - \int_1^2 v dP, \quad /II.2/$$

де $H_0 = h_1 - h_2$ - зменшення ентальпії, яку прийнято називати адіабатним теплоперпадом.

Як відомо /див.гл.3/, течія речовини можлива лише при наявності від'ємного градієнту тиску $(-dP)$. При такій умові в стисливному середовищі виникають зміни тиску і густини вздовж потоку. Уявимо собі рух газу при повільному стиску під поршнем в

циліндрі. Елементарне переміщення поршня викликає підвищення тиску на dP і відповідно густини на $d\rho$ в примикаючій до поршня області газу. При подальшому русі поршня аналогічні зміни тиску і густини поширюються вздовж потоку, тобто вздовж потоку поширюються періодичні коливання тиску і густини з певною швидкістю, яка за Лапласом називається швидкістю звука. Зміни P і ρ за Лапласом відбуваються адіабатно. Через малі амплітуди коливань процес зміни стану газу можна вважати оборотним. Тому швидкість звука a є параметром і визначається за формулою:

$$a = (\partial P / \partial \rho)_s^{0,5} = [v^2 (-\partial P / \partial v)_s]^{0,5} \quad \text{/II.3/}$$

Враховуючи, що для одномірної адіабатної течії $(\partial P / \partial v)_s = dP / dv$, а $k = -v dP / (P dv)$, замість /II.3/ одержимо

$$a = (k P v)^{0,5} = (k R T)^{0,5} \quad \text{/II.4/}$$

Швидкість руху в будь-якому перерізі адіабатного потоку на підставі /II.2/ дорівнює

$$c = [2 \int_1^2 -v dP + c_1^2]^{0,5} = (2 H_0 + c_1^2)^{0,5} \quad \text{/II.5/}$$

Прискорений рух газу ($dc > 0$) відповідає умові $dP < 0$ і $dh < 0$, тобто приріст кінетичної енергії адіабатної течії відбувається за рахунок зменшення потенціальної енергії тиску або ентальпії. Сповільнений рух ($dc < 0$) реалізується при $dP > 0$ і $dh > 0$, тобто зменшення кінетичної енергії потоку супроводжується рівновеликим зростанням ентальпії. Ентальпія повністю загальмованої течії досягає свого максимального значення

$$h^* = h_1 + c^2 / 2 \quad \text{/II.6/}$$

і називається повною ентальпією.

Останньому виразу можна надати вигляд:

$$T^* = T_1 + c^2 / (2 \bar{C}_p), \quad /II.7/$$

де T^* - температура адиабатного гальмування, К; T_1 - температура незагальмованої течії; \bar{C}_p - середнє значення ізобарної теплоємності в інтервалі температур від T^* до T_1 .

Для ідеальних газів з урахуванням /6.6/ і /II.4/ замість /II.7/ можна отримати

$$T^* = T_1 [1 + (\kappa - 1) M^2 / 2], \quad /II.8/$$

де безрозмірна швидкість $M = c/a$ називається критерієм /числом/ Маха.

Тиск і густина загальмованої течії визначається за формулами

$$P^* = P_1 [1 + (\kappa - 1) M^2 / 2]^{k/(k-1)}; \quad /II.9/$$

$$\rho^* = \rho_1 [1 + (\kappa - 1) M^2 / 2]^{-(k-1)}. \quad /II.10/$$

Величину P^* називають повним тиском.

II.2. Адиабатна течія ідеальних газів в каналах

Канали, в яких рух газу прискорюється, називаються соплами. Канали, в яких рух газу сповільнюється, називаються дифузорами. З попереднього ясно, що в соплах газ розширюється ($dP < 0$), а в дифузорах стискається ($dP > 0$). Згідно з рівнянням нерозривності потоку /I.3/ зміна швидкості зв'язана зі зміною площі перерізу каналу і питомого об'єму речовини. На підставі /II.4/ і /II.5/ рівняння /I.3/ можна перетворити

$$df/f = (M^2 - 1) dc/c. \quad /II.II/$$

З останнього виразу витікає, що при дозвукових швидкостях потоку ($M < 1$) величини df і dc повинні мати різні

знаки: $df < 0$ і $dC > 0$ при течії в соплах; $df > 0$ і $dC < 0$ при течії в дифузорах. При течіях з надзвуковими швидкостями ($M > 1$) df і dC повинні мати однакові знаки: $df > 0$ і $dC > 0$. Звукова швидкість течії досягається при умові $df = 0$, тобто в мінімальному перерізі канала, який називається критичним. Отже, в критичному перерізі досягається звукова швидкість, яка також називається критичною і може бути визначена за допомогою критичних параметрів

$$C_{кр} = (k P_{кр} v_{кр})^{0,5} = (k R T_{кр})^{0,5} \quad /II.12/$$

З іншого боку поточну швидкість газу зручно визначити за /7.40/ і /II.5/

$$C = \left[2 k P_1 v_1 / (k-1) (1 - \beta^{(k-1)/k}) + C_1^2 \right]^{0,5} \quad /II.13/$$

де $\beta = P_2 / P_1$ - величина, яка характеризує міру розширення газу.

При витіканні газу із сопла, як правило, $C_2 \gg C_1$, і початковою швидкістю можна знехтувати. Критична швидкість витікання повинна досягатись при $\beta = \beta_{кр} = P_{кр} / P_1$. Тоді на підставі /II.13/ одержимо

$$C_{кр} = \left[2 k P_1 v_1 / (k-1) (1 - \beta_{кр}^{(k-1)/k}) \right]^{0,5} \quad /II.14/$$

Порівнюючи /II.13/ і /II.14/ та приймаючи до уваги, що $P_{кр} = P_1 \beta_{кр}$, а $v_{кр} = v_1 \beta_{кр}^{-k}$, визначимо значення критичної міри розширення

$$\beta_{кр} = \left[2 / (k+1) \right]^{k/(k-1)} \quad /II.15/$$

Таким чином, критичне значення міри розширення залежить тільки від показника адіабати /роду газу/. Для одноатомних газів $\beta_{кр} = 0,49$, для двоатомних - 0,528, для триатомних - 0,546.

Витрата газу легко обчислюється за допомогою /I.2/ і /II.13/

$$G = f_2 C_2 / v_2 = f_2 \left\{ 2 k P_1 [v_1 (k-1)] \left(\beta + \beta^{(k+1)/k} \right)^{0,5} \right\} \quad /II.16/$$

Із розглянутого виходить, що для досягнення звукових швидкостей переріз каналу повинен зменшуватись. В мінімальному /критичному/ перерізі сопла швидкість витікання дорівнює місцевій швидкості звука і є найбільшою для звуженого сопла. Критичній швидкості відповідає і максимальна витрата газу. Але у міру того як зменшується тиск газу вздовж каналу зростає його питомий об'єм. Аналіз /І.3/ показує, що при $\beta > \beta_{кр}$ $d v / v < d c / c$ і сопло повинно бути звуженим, а при $\beta < \beta_{кр}$ навпаки розширеним ($d f / f > 0$). Отже, для досягнення надзвукових швидкостей, коли $P_2 < P_{кр}$, площа перерізу сопла після мінімального його значення повинна зростати. Надзвукові швидкості витікання досягаються в комбінованих соплах, які складаються з двох частин: звуженого сопла і дифузора /рис.II.I/. Такі сопла називаються соплами Лавалю. У найвузшому перерізі сопла швидкість газу дорівнює критичній. В розширеній частині сопла при постійній витраті газу швидкість газу перевищує звукову швидкість. На рис.II.I показані зміни тиску і швидкості газу вздовж сопла Лавалю.

Для запобігання виникнення завихрень і відриву газу від стінок сопла кут конусності дифузора виконують в межах $10 \dots 12^\circ$. При відомій витраті мінімальна площа перерізу сопла визначається з рівняння нерозривності

$$f_{min} = G v_{кр} / C_{кр} \quad /II.17/$$

Для визначення критичної швидкості крім /II.12/ і /II.14/ використовують формулу

$$C_{кр} = 44,72 (h_1 - h_{кр})^{0,5}, \quad /II.18/$$

де $h_{кр}$ - ентальпія в критичному перерізі сопла, кДж/кг.

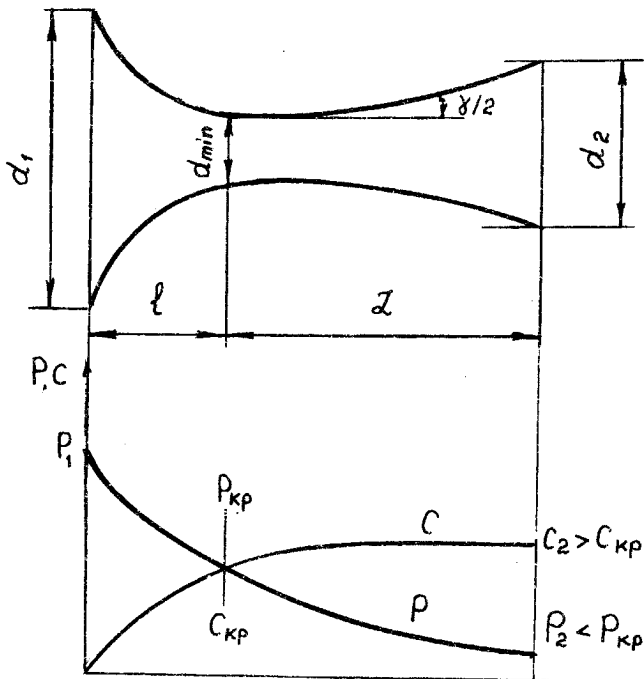


Рис. II. I

Аналогічно до вищевикладеного обчислюється площа перерізу сопла і швидкість витікання із сопла при кінцевому значенні тиску $P_2 (\beta_2)$. Якщо переріз сопла круглий, то довжину дифузора можна визначити за формулою:

$$z = (d_2 - d_{min}) \times [2 \operatorname{tg}(\gamma/2)]^{-1},$$

а довжину звуженої частини сопла l приймають рівною кінцевому діаметру d_2 .

Розглянуті процеси витікання справедливі тільки для оборотних адіабатних процесів. Дійсні процеси течії супроводжуються дисипативними втратами енергії, обумовленими тертям газу об стінки сопла, а також внутрішнім тертям в самому газі. На подолання тертя витрачається певна частка кінетичної енергії потоку, що сповільнює течію. Тому дійсна швидкість витікання менша за теоретичну, тобто $C_{2\partial} < C_2$. Відношення

$$C_{2\partial} / C_2 = \varphi$$

/II.19/

називають швидкісним коефіцієнтом.

Баланс енергій при витіканні газу із сопла показаний на

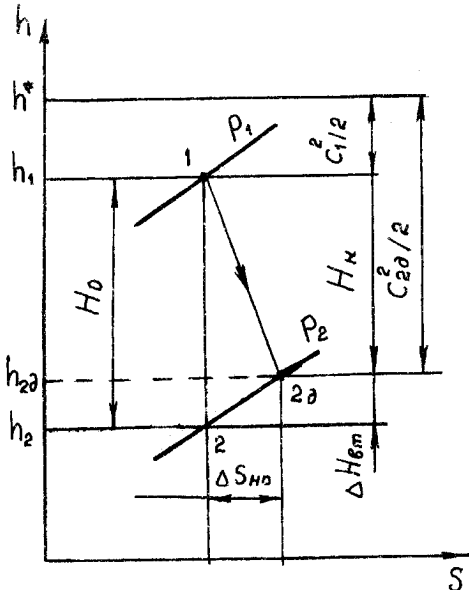


Рис. II.2.

на рис. II.2. Найбільший приріст кінетичної енергії потоку відповідає оборотному процесу розширення при сталій ентропії ($S_1 = S_2$). При цьому адиабатний теплоперепад H_0 має найбільше значення і характеризує найбільшу робото спроможність потоку.

Якщо процес витікання необоротний, то втрата енергії на подолання тертя буде складати

$$\Delta H_{gm} = (C_2^2 - C_{2a}^2) / 2 = (1 - \varphi^2) C_2^2 / 2 = \xi H_0, \quad /II.20/$$

де $\xi = (1 - \varphi^2)$ - частка необоротних втрат кінетичної енергії потоку.

Дійсний процес витікання зображується лінією 1 - 2a. Точка 2a визначається на перетині ізобари P_2 з лінією ізоентальпи h_{2a} , значення котрої дорівнює

$$h_{2a} = h_2 + \xi H_0.$$

Дисипативним втратам при витіканні відповідає певне зростання ентропії $\Delta S_{no} = S_{2a} - S_1$. Дійсний /наявний/ теплоперепад складає

$$H_k = h_1 - h_{2a}. \quad /II.21/$$

Внутрішній ККД сопла

$$\eta_i^c = H_k / H_0 = 1 - \xi = \varphi^2. \quad /II.22/$$

При течії газу в дифузорах тиск зростає, а кінетична енергія зменшується, тобто дифузор являє собою пристрій, дія котрого

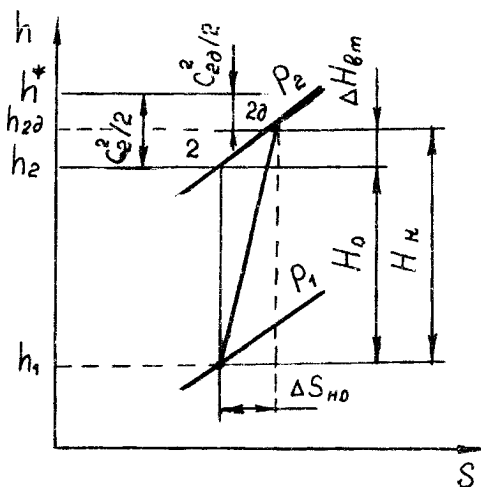


Рис. II.3.

зворотна дії сопла. Повна ентальпія в адіабатному дифузори залишається сталою, а приріст ентальпії дорівнює зменшенню кінетичної енергії потоку /рис. II.3/, яка визначається різницею ентальпій $H_0 = h_2 - h_1$. Якщо потік гальмується до нульової швидкості, то повна ентальпія h^* співпадає з ентальпією в точці 2.

В необоротному процесі течії енергія дисипації підвищує ентальпію потоку на величину ΔH_{em} , а дійсний процес 1-2 θ відбувається при зростанні ентропії на величину $\Delta S_{no} = S_{2\theta} - S_1$.

Приклад II.1. Температура газу перед газовою турбіною 923°C , а тиск $0,6 \text{ МПа}$. Газ розширюється в соплах до тиску $P_2 = 0,1 \text{ МПа}$. Визначити геометричні розміри сопла, якщо швидкісний коефіцієнт $\varphi = 0,975$, а витрата $G = 0,5 \text{ кг/с}$. Прийняти газ триатомним з молекулярною масою $\mu = 30 \text{ кг/кмоль}$ і теплоємністю $C_p = 1,1 \text{ кДж/(кг К)}$.

Міра розширення газу

$$\beta = P_2 / P_1 = 0,1 / 0,6 = 0,166.$$

Для триатомного газу $\beta_{кр} = 0,546$. Оскільки $\beta < \beta_{кр}$, то витікання відбувається з комбінованого сопла Лавалю. Питомі об'єми газу в характерних перерізах сопла, $\text{м}^3/\text{кг}$.

$$v_1 = R T_1 / P_1 = 8314,4 (923 + 273) / (30 \cdot 0,1 \cdot 10^6) = 0,33$$

$$V_{кр} = V_1 / \beta_{кр}^{1/k} = 0,33 / (0,546)^{1/1,33} = 0,524;$$

$$V_2 = V_1 / \beta^{1/k} = 0,33 / 0,166^{1/1,33} = 1,3.$$

Температури газу в перерізах сопла, К

$$T_{кр} = T_1 (V_1 / V_{кр})^{k-1} = 1100 (0,33 / 0,524)^{0,33} = 944$$

$$T_2 = T_1 (V_1 / V_2)^{k-1} = 1100 (0,33 / 1,3)^{0,33} = 700.$$

Швидкості газу в перерізах сопла, м/с

$$C_{кр} = 44,72 \cdot \varphi [C_p (T_1 - T_{кр})]^{0,5} =$$

$$= 44,72 \cdot 0,975 [1,1 (1100 - 944)]^{0,5} = 571$$

$$C_{2\partial} = 44,72 \cdot 0,975 [1,1 (1100 - 700)]^{0,5} = 914,6.$$

Мінімальний переріз сопла, м²

$$f_{min} = G V_{кр} / C_{кр} = 0,5 \cdot 0,524 / 571 = 4,6 \cdot 10^{-4}$$

Кінцевий переріз сопла, м²

$$f_2 = G V_2 / C_{2\partial} = 0,5 \cdot 1,3 / 914,6 = 7,1 \cdot 10^{-4}.$$

Діаметри сопла Лавалю, м

$$d = (4 \cdot f_{min} / \pi)^{0,5} = (4 \cdot 4,6 \cdot 10^{-4} / 3,14)^{0,5} = 0,024$$

$$D = (4 \cdot f_2 / \pi)^{0,5} = (4 \cdot 7,1 \cdot 10^{-4} / 3,14)^{0,5} \approx 0,03.$$

Довжина дифузора, м

$$l = (D - d) / [2 \operatorname{tg}(\gamma/2)] = (0,03 - 0,024) / [2 \operatorname{tg}(6^\circ)] = 0,056.$$

Приклад II.2. В адіабатний дифузор надходить гелій з початковими параметрами: $P_1 = 10$ бар; $t_1 = 227^\circ\text{C}$; $C_1 = 400$ м/с. Визначити тиск, який можна отримати при повному гальмуванні газу, якщо швидкісний коефіцієнт $\varphi = 0,95$.

Газова стала гелію, кДж/кг К

$$R = 8314,4 / \mu = 8314,4 / 4 = 2,078.$$

Питомий об'єм газу на вході в дифузор, м³/кг

$$v_1 = RT_1 / P_1 = 2,078 \cdot 10^3 \cdot 500 / 10^6 = 1,04.$$

Теплоперепад в оборотному процесі, кДж/кг

$$H_0 = h_2 - h_1 = (C_2^2 - C_1^2) / 2 = 400^2 \cdot 10^{-3} / 2 = 80.$$

Втрати енергії при необоротній течії, кДж/кг

$$\Delta H_{\text{ем}} = H_0 (1 - \varphi^2) = 80 (1 - 0,95^2) = 7,6.$$

Дійсний теплоперепад, кДж/кг

$$H_{\text{д}} = H_0 + \Delta H_{\text{ем}} = 80 + 7,6 = 87,6.$$

Для течії в дифузорі при $C_2 = 0$ матимемо

$$(P_2 / P_1)^{(k-1)/k} = 1 + (k-1)/k \cdot H_{\text{д}} / (P_1 v_1)$$

$$\text{тобто } (P_2 / P_1)^{0,66/1,66} = 1 + 0,66/1,66 \cdot 87,6 / (10^6 \cdot 1,04) \cdot 10^{-3} =$$

$$= 1,0337, \text{ звідки } P_2 / P_1 = 1,0337^{1/0,4} = 1,086.$$

Кінцевий тиск при повному гальмуванні, бар

$$P_2 = P_1 \cdot 1,086 = 10 \cdot 1,086 = 10,86.$$

II.3. Дроселювання газів і пари

Дроселюванням називають процес зменшення тиску в усталеному потоці при подоланні місцевих перешкод. Перешкоди в каналах зустрічаються у вигляді клапанів, заслінок, діафрагм, тощо. Будь-які місцеві перешкоди зумовлюють втрати енергії на їх подолання, тобто часткову втрату работоспроможності потоку. На рис. II.4 наведена схема течії в каналі з діафрагмою, а також діаграми зміни параметрів в потоці. При дроселюванні газу відбуваються наступні зміни його стану. В місці звуження потоку виникає зростання швидкості та зменшення тиску. За місцевою перешкодою швидкість зменшується до початкового значення, а тиск підвищується, але до початкового значення не віднов-

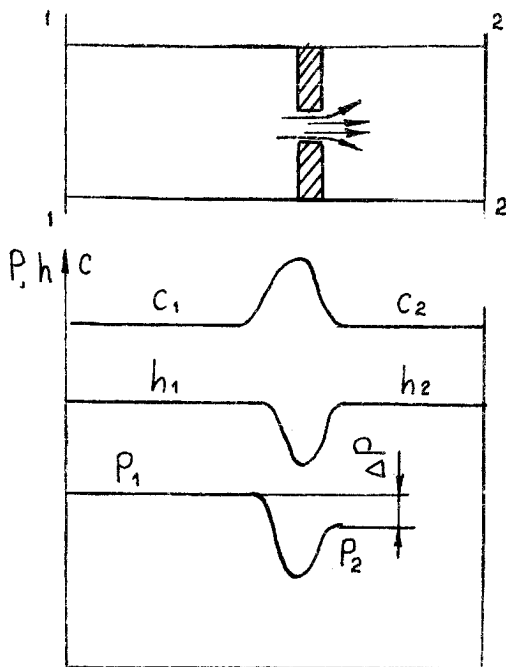


Рис. II.4.

люється. Внаслідок необоротних втрат на тертя і завихрення при подоланні перешкоди. Величина падіння тиску ΔP залежить від властивостей газу, його стану і міри звуження прохідного перерізу. Без істотних помилок можна вважати, що ентальпія газу при дроселюванні залишається сталою. Для перерізів, які дещо віддалені від місця звуження справедливі умови: $dc = 0$ і $dh = 0$. Це означає, що при дроселюванні ідеального газу $dh = c_p dT = 0$ і $dT = 0$, тобто температура потоку

залишається сталою. Внаслідок необоротних втрат енергії ($dP \neq 0$) процес відбувається з виробленням ентропії, зміна якої обчислюється за формулою для ізотермічного процесу.

При дроселюванні реальних газів /пари/ температура потоку не залишається сталою. В залежності від властивостей газів і умов течії величина dT може бути як менше, так і більше нуля /ефект Джоуля-Томсона/. Зміна температур в процесі адіабатного дроселювання може оцінюватись за допомогою диференціального дросельного ефекту

$$d_i = dT_i / dP \quad /II.23/$$

Величина d_i характеризує швидкість зміни температури при зміні тиску в процесі дроселювання. Вона може бути визначена за

/5.29/ при $dh = 0$

$$(\partial T / \partial P)_h = [T(\partial v / \partial T)_P - v] / c_p = \alpha_i \quad /II.24/$$

Для одного і того ж газу може бути, що $\alpha_i > 0$ /охладження/ і $\alpha_i < 0$ /нагрівання/ в різних областях стану. Стан газу, в якому $\alpha_i = 0$ називають точкою інверсії ефекту Джоуля-Томсона. Температура в точці інверсії називається температурою інверсії. Геометричне місце точок, для котрих $\alpha_i = 0$, називається кривою інверсії /рис.II.5/. Вона відокремлює області

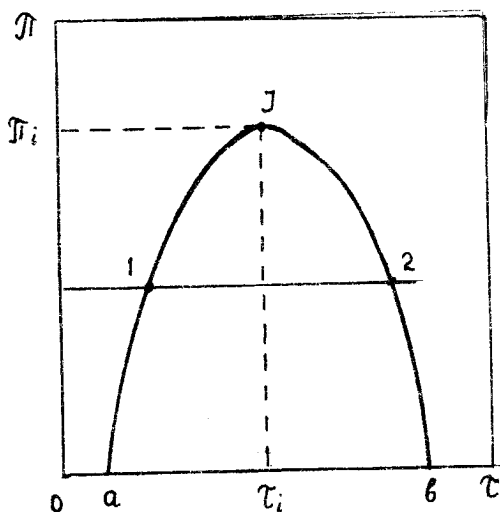


Рис.II.5.

вхідних температур і тисків, при яких дроселювання супроводжується нагріванням або охолодженням.

За /II.24/ виходить, що α_i змінює знак, коли

$$T(\partial v / \partial T)_P - v = 0 \quad /II.25/$$

Це рівняння називають рівнянням інверсії.

Використання рівняння ван-дер-ваальсівського газу в формі /8.19/ дає змогу побудувати криву інверсії в при-

ведених координатах $P - T$.

Крива інверсії має максимум в точці J , для якої $P_i = 9$ і $T_i = 3$. Вона перетинає вісь T в двох точках a і b при $T_a = 0,75$ і $T_b = 6,75$. Це означає, що при всіх значеннях тиску $P > 9 P_{кр}$ значення α_i від'ємні, тобто процес дроселювання супроводжується нагріванням газу. При тисках $P < 9 P_{кр}$ існують дві точки інверсії 1 і 2, які обмежують область додатно-

го α_i , де дроселювання супроводжується охолодженням газу. Ці точки називаються нижньою і верхньою інверсійними точками відповідно.

Інтегральний дросель-ефект

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} (\partial T / \partial P)_i dP \quad / \text{II.26/}$$

визначається, як правило, за допомогою $T-S$ або $h-S$ діаграм.

При дроселюванні водяної пари її температура завжди зменшується тому, що температура інверсії складає 4370 К. Процеси дроселювання водяної пари зручно досліджувати за допомогою $h-S$ діаграми /рис.II.6/. При дроселюванні пари з тиском $P < P_{кр}$ /про-

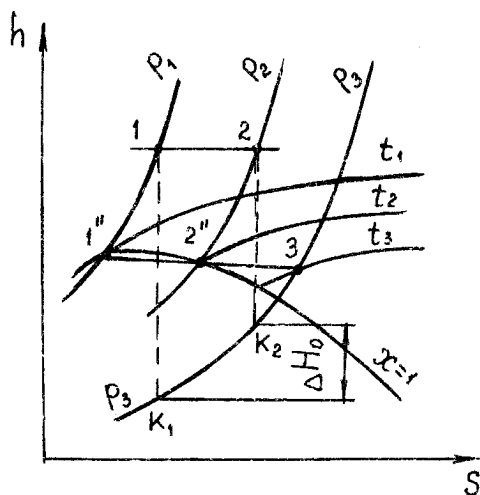


Рис.II.6.

цес 1'' - 2'' - 3/ пара може підсушуватись, бути сухою насиченою /точка 2 / і перегрітою /точка 3/. Зниження температури при дроселюванні насиченої пари може бути дуже істотним.

В області перегрітої пари зменшення температури при дроселюванні значно повільніше. На $h-S$ діаграмі наочно видно, що необоротний процес дроселювання 1 - 2

зв'язаний з втратою работоспроможності. Якщо б пара в точці 1 виконувала роботу в тепловому двигуні до тиску P_3 , то оборотна робота пари дорівнювала: $H_{0,1-3} = h_1 - h_{k1}$. Якщо цю пару спочатку дроселювати до тиску P_2 /точка 2/, а після

цього спрямувати у тепловий двигун, то її робота при тому ж самому кінцевому тиску P_3 дорівнювала би: $H_{02-3} = h_2 - h_{k2}$, яка на ΔH_0 менш, ніж у першому випадку.

Приклад II.3. В процесі дроселювання двоатомного ідеального газу з теплоємністю $C_p = 1,04$ кДж/(кг К) зміна ентропії складає 0,16 кДж/кг К. Визначити рід газу і зміну його параметрів при дроселюванні, якщо початковий тиск $P_1 = 10$ бар.

Газова стала, кДж/(кг К)

$$R = 8,3144/\mu = (k-1)C_p/k = (1,4 - 1) \cdot 1,04/1,4 = 0,2969.$$

Звідки молекулярна маса газу дорівнює

$$\mu = 8,3144/R = 8,3144/0,2969 = 28.$$

Отже, дроселюється азот. Оскільки газ ідеальний, то температура газу залишається сталою, а приріст ентропії дорівнює

$$\Delta S = R \cdot \ln(P_1/P_2) = 0,16 = 0,2969 \ln(P_1/P_2)$$

Тоді $\ln(P_1/P_2) = \Delta S/R = 0,16/0,2969 = 0,5389$;

звідки $P_1/P_2 = 1,714$ і $P_2 = P_1/1,714 = 10/1,714 = 5,83$ бар.

Тому, що в ізотермічному процесі $P_2/P_1 = \nu_1/\nu_2$, то об'єм газу при дроселюванні зменшується в 1,714 разів.

II.4. Процеси в ежекторах

Ежекторами називаються струминні апарати, які призначені для відсмоктування і стиску речовини за рахунок кінетичної енергії струмини /ежектуючого потоку/. Такі апарати, наприклад, виконують роль компресорів у пароструминних холодильних установках. Схема ежектора показана на рис. II.7. Ежектуючий потік газу /пари/ з тиском P_1 і витратою G_1 надходить через патрубок 1 в сопло 2, де розширюється,

створюючи в камері змішування з низький тиск. Через патрубок 5 в камеру змішування всмоктується газ з тиском P_0 і витратом G_0 , де інтенсивно змішується з високошвидкісним ежектуючим потоком.

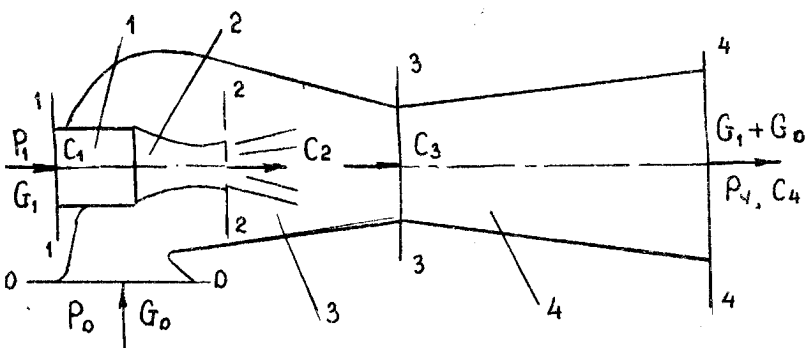


Рис. II.7. Схема ежектора

Внаслідок змішування швидкість ежектуючого потоку зменшується, а швидкість всмоктувального /ежектованого/ потоку збільшується. Суміш газів надходить в дифузор 4, де її швидкість сповільнюється, а тиск зростає /кінетична енергія потоку перетворюється на потенціальну енергію тиску/, причому $P_1 > P_4 > P_0$.

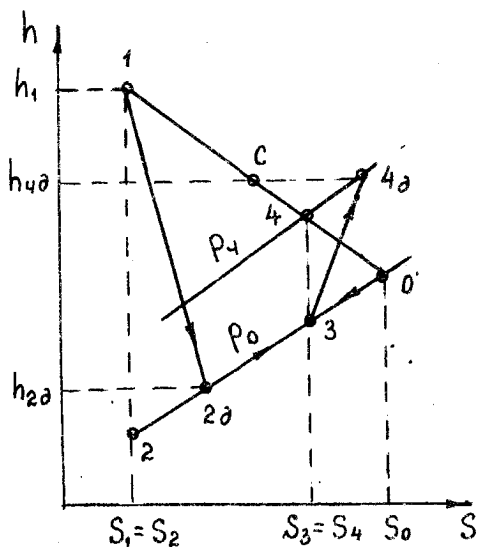


Рис. II.8.

Вважаючи процес змішування адіабатним, розглянемо спочатку роботу оборотного ежектора, нехтуючи при цьому кінетичною енергією потоків газу в перерізах I-I 0-0 і 4-4, тобто $C_1 = C_0 = C_4 = 0$. Зобразимо процеси в ежекторі на $h-S$ діаграмі /рис. II.8/. Тут лінія I-2 відповідає адіабатному процесу розширення ежек-

тужого потоку газу в сопловому апараті, лінії 2-3 і 0-3 - процесу змішування газів в змішувальній камері при тиску P_0 , а лінія 3-4 - адіабатному процесу стиску суміші до тиску P_4 в дифузорі. Точка 4, яка характеризує стан суміші після ідеалізованого процесу змішування, знаходиться на перетині ізобари P_4 з лінією I-0, що з'єднує початкові стани газів. Запишемо тепер балансові рівняння ежектора у вигляді:

$$G_1 h_1 + G_0 h_0 = (G_1 + G_0) h_4 ; \quad /II.27/$$

$$G_1 S_1 + G_0 S_0 = (G_1 + G_0) S_4 .$$

З наведених рівнянь незалежно визначити відношення масових витрат газів в оборотному ежекторі

$$\mu_0 = G_0 / G_1 = (h_1 - h_4) / (h_4 - h_0) = (S_1 - S_4) / (S_4 - S_0) . \quad /II.28/$$

Крім того, з рис.II.8 можна записати співвідношення

$$(h_1 - h_2) / (h_4 - h_3) = (h_1 - h_0) / (h_4 - h_0) = 1 + \mu_0 . \quad /II.29/$$

В реальному ежекторі процес розширення в сопловому апараті здійснюється в процесі I-2 θ , а швидкість витікання C_2 має значення

$$C_2 = \varphi_c [2(h_1 - h_2)]^{0,5} . \quad /II.30/$$

Швидкість суміші C_3 на вході в дифузор повинна мати таке значення, щоб швидкість на виході з дифузора при тиску P_4 дорівнювала нулю, тобто $C_4 = 0$. Це згідно з /II.6/ і п.II.2 повинно відповідати умові

$$C_3 = [2(h_4^* - h_3)]^{0,5} / \varphi_g . \quad /II.31/$$

В першому наближенні з достатньою точністю можна вважати, що

$$h_4^* - h_3 \approx h_4 - h_3 \quad /II.32/$$

Запишемо тепер рівняння імпульсів сил, що діють в перерізах

2-2 і 3-3 змішувальної камери

$$(G_0 + G_1) C_3 + G_0 C_0 - G_1 C_2 = R, \quad /II.33/$$

де R - рівнодіюча всіх сил тиску в означених перерізах потоку і дотичних сил на стінках каналу. Для усталеного потоку зробимо припущення, що $R = 0$ і $P_0 = P_3$. Тоді при умові $C_0 = 0$ з останнього рівняння матимемо

$$G_0 / G_1 = \mu = C_2 / C_3 - 1 \quad /II.34/$$

З урахуванням /II.30/, /II.31/ і /II.32/ остаточно одержимо

$$\mu = \varphi_c \varphi_g (1 + \mu_0)^{0,5} - 1 \quad /II.35/$$

Хоча наведений метод визначення μ має незначні погрішності, але позбавляє необхідності обчислення μ громіздким методом послідовних наближень, який пропонується в [3, 12].

Сумарні ексергетичні втрати складаються з необоротних втрат в сопловому апараті, дифузорі та в камері змішування

$$\begin{aligned} \sum DE_x &= DE_x^{ca} + DE_x^{\partial u \varphi} + DE_x^{k.3} = \\ &= (G_0 + G_1) T_{nc} \Delta S_{no} = (1 - \eta_e) (G_0 e_{x0} + G_1 e_{x1}) \end{aligned} \quad /II.36/$$

де

$$DE_x^{ca} = G_1 (e_{x1} - e_{x2} + C_2^2 / 2);$$

$$DE_x^{\partial u \varphi} = (G_0 + G_1) (e_{x3} - e_{x4} + C_3^2 / 2);$$

$$DE_x^{k.3} = G_0 e_{x0} + G_1 (e_{x2} + C_2^2 / 2) - (G_0 + G_1) (e_{x3} + C_3^2 / 2).$$

Ексергетичний ККД ежектора дорівнює відношенню ексергії на виході з апарата до підведеної ексергії, тобто

$$\begin{aligned} \eta_e &= (G_0 + G_1) e_{x4} / (G_0 e_{x0} + G_1 e_{x1}) = \\ &= 1 - \sum DE_x / (G_0 e_{x0} + G_1 e_{x1}). \end{aligned} \quad /II.37/$$

Приклад II.4. Водяна пара з параметрами $P_0 = 0,015$ бар, $X_1 = 0,994$ і витратою $G_0 = 1$ кг/с стискається в пароструминному ежекторі до тиску $P_4 = 0,05$ бар. Визначити витрату ежекторуючої пари з параметрами $P_1 = 3$ бар, $t_1 = 150^\circ\text{C}$, а також ексергетичні втрати і ексергетичний ККД ежектора, якщо $\varphi_c = 0,95$, $\varphi_g = 0,85$.

Будуємо робочі процеси в ежекторі на h - S діаграмі водяної пари /дод. 4 /, визначаємо параметри в характерних точках /див.рис.II.8/ і записуємо їх в табл.II.I.

Таблиця II.I

Точки стану	h , кДж/кг	S , кДж/кг К	C , м/с	$e_{кин}$, кДж/кг	e_x , кДж/кг
0	2520	8,8	0	0	-60
1	2760	7,1	0	0	690
2	2030	7,1	-	-	-
2	2101	7,33	1148	659	-50
3	2400	8,5	576	222	-58
4	2570	8,5	0	0	-
4	2631	8,62	0	0	110
н.с.	85	0,3	0	0	0

Теоретичні теплоперепади в сопловому апараті та дифузорі відповідно, кДж/кг

$$H_{oc} = h_1 - h_2 = 2760 - 2030 = 730$$

$$H_{og} = h_4 - h_3 = 2570 - 2400 = 170.$$

Значення дійсних теплоперепадів, кДж/кг

$$H_{nc} = H_{oc} \cdot \varphi_c^2 = 730 \cdot 0,95^2 = 659$$

$$H_{ng} = H_{og} / \varphi_g^2 = 170 / 0,85^2 = 231.$$

Дійсні значення ентальпій після сопла і дифузора, кДж/кг

$$h_{2d} = h_1 - H_{nc} = 2760 - 659 = 2101$$

$$h_{4d} = h_3 + H_{ng} = 2400 + 231 = 2631.$$

Значення ентропій в точках 2₀ і 4₀ визначаються з діаграми /див.табл.II.I/. Швидкості на виході з сопла і на вході в дифузор, м/с

$$C_2 = 44,72 (H_{нс})^{0,5} = 44,72 (659)^{0,5} = 1148$$

$$C_3 = 44,72 (H_{нq})^{0,5} = 44,72 (231)^{0,5} = 666.$$

Питома кінетична енергія потоків, кДж/кг

$$E_{2кин} = (m C_2^2 / 2) 10^{-3} = (1 \cdot 1148^2 / 2 \cdot 10^{-3}) = 659$$

$$E_{3кин} = (m C_3^2 / 2) 10^{-3} = (1 \cdot 666^2 / 2 \cdot 10^{-3}) = 222.$$

Відношення масових витрат за /II.28/

$$\mu_0 = (h_1 - h_4) / (h_4 - h_0) = (2760 - 2570) / (2570 - 2520) = 3,8.$$

Дійсне відношення витрат за /II.35/

$$\mu = \varphi_c \varphi_g (1 + \mu_0)^{1/2} - 1 = 0,95 \cdot 0,85 (1 + 3,8)^{1/2} - 1 = 0,87.$$

Витрата ежектуючої пари, кг/с

$$G_1 = G_0 / \mu = 1 / 0,87 = 1,15.$$

Ексергію в характерних точках визначаємо за допомогою e_x-h діаграми /дод. 8 /. Ексергія водяної пари при $P_{нс} = 1$ бар і $T_{нс} = 293$ К дорівнює нулю /рідка фаза/. Тому ексергія при $P_0 = 0,015$ бар має від'ємне значення, а ексергія в точках 1 і 4 /перегріта пара/ має додатні значення /див. e_x-h діаграму/.

Значення ексергій в точках наведені в табл.II.I.

Підведений до ежектора потік ексергії, кВт

$$E_{xпід.} = G_0 \cdot e_{x0} + G_1 \cdot e_{x1} = 1 (-60) + 1,15 \cdot 690 = 733,5.$$

Відведений потік ексергії, кВт

$$E_{xвиг} = (G_0 + G_1) e_{40} = (1 + 1,15) 110 = 236,5.$$

Ексергетичний ККД ежектора за /II.37/

$$\eta_e = E_{xвиг} / E_{xпід.} = 236,5 / 733,5 = 0,3224.$$

Загальні ексергетичні втрати за /II.36/, кВт

$$\sum DE_x = (1 - \eta_e) E_{xпід.} = (1 - 0,3224) \cdot 733,5 = 497.$$

Ексергетичні втрати в елементах ежктора, кВт:

- в сопловому апараті

$$DE_x^{ca} = G_1 (e_{x1} - e_{x2g} - e_{xkin2}) = 1,15 [690 - (-50) - 659] = 93,17;$$

- в дифузори

$$DE_x^{diff} = (G_0 + G_1)(e_{x3} - e_{x4} + e_{xkin3}) = (1 + 1,15)[(-58) - 110 + 222] = 116,17;$$

- при змішуванні потоків

$$DE_x^{3M} = G_0 e_{x0} + G_1(e_{x2g} + e_{xkin.2}) - (G_0 + G_1)(e_{x3} + e_{xkin3}) = 1(-60) + 1,15(-50 + 659) - (1 + 1,15)(-58 + 222) = 287,44.$$

Перевіряємо баланс, кВт

$$\sum DE_x = 287,44 + 116,17 + 93,17 = 496,78.$$

Отже, небаланс складає - 0,22 кВт.

Із ексергетичного аналізу видно, що найбільші втрати виникають при змішуванні потоків.

12. РОБОЧІ ПРОЦЕСИ СТИСКУ І РОЗШИРЕННЯ ГАЗІВ В МАШИНАХ

Викладені в попередній главі процеси застосовуються в машинах для стиску /компресорах/ і розширення /детандерах/ газу. Розглянемо принципи дії таких машин і особливості їх роботи. При цьому будемо вважати, що потоки газу /пари/ є усталеними. Обмежимося дослідженням роботи теплових машин цілком без розгляду перетворення енергії в їх складових частинах /східцях/.

12.1. Стиск газів в компресорах

Компресори - це машини, які призначені для стиску і переміщення газів. В залежності від принципу стиску вони поділяються на дві групи. До першої групи /об'ємного стиску/ належать поршневі та ротаційні, а до другої /динамічного стиску/ - відцентровані та

осьові компресори. Незважаючи на різні принципи роботи і конструктивні відмінності, процеси, які відбуваються в компресорах означених груп з термодинамічної точки зору однакові.

12.1.1. Односхідчастий компресор

Розглянемо принцип дії найпростішого односхідчастого поршневого компресора /рис.12.1/, теоретичний робочий цикл якого зображується у вигляді індикаторної діаграми, побудованої в $P-V$ координатах. Компресор складається з циліндра 1, поршня 2 діаметром

D , який може переміщуватись на хід S .

На кришці циліндра змонтовані всмоктувальний 5 і нагнітальний 6 клапани, які автоматично відкриваються при певних тисках.

Зворотнопоступальний рух поршня відбувається за допомогою шатуна 3 від кришки 4.

Робочий цикл компресора здійснюється за два ходи поршня. При переміщенні поршня праворуч /від точки 0 до точки 1/ тиск газу в циліндрі зменшується, відкривається клапан 5 і відбувається заповнення циліндра газом при сталих параметрах P_1 і T_1 .

В реальному компресорі

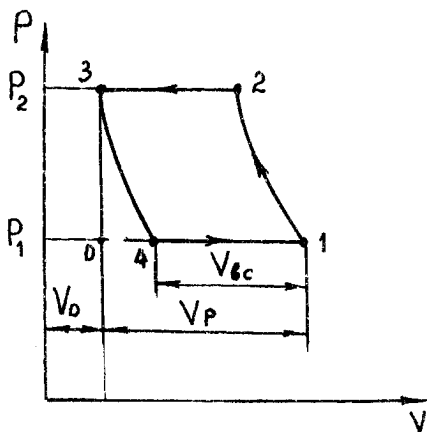
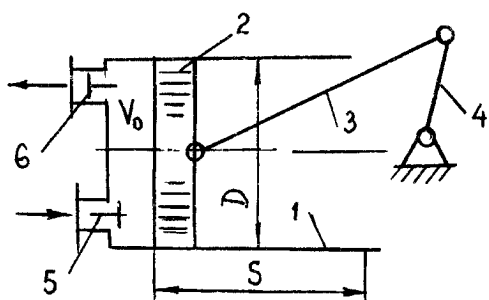


Рис.12.1. Схема та індикаторна діаграма односхідчастого поршневого компресора

поршень ніколи не підступає впритул до кришки циліндра. Тому між ними залишається простір, об'єм якого V_0 називається шкідливим об'ємом. В результаті цього в циліндрі завжди залишається певний об'єм газу, V_0 , який розширюється по лінії 3-4 в процесі заповнення циліндра газом. Процес всмоктування газу в циліндр через клапан 5 починається лише від точки 4. При зворотному русі поршня тиск газу під поршнем підвищується і клапан 5 закривається. При досягненні певного тиску P_2 відкривається клапан 6 і відбувається виштовхування газу при $P_2 = const$.

Відношення об'єму всмоктування $V_{вс} = V_1 - V_4$ до робочого об'єму циліндра $V_p = V_1 - V_3$ називають об'ємним ККД поршневого компресора

$$\eta_0 = V_{вс} / V_p = 1 - \epsilon (\lambda^{-1/n} - 1), \quad /12.1/$$

де $\epsilon = V_0 / V_p$ - відносний об'єм шкідливого простору; $\lambda = P_2 / P_1$ - міра підвищення тиску в східці; n - показник політропи при розширенні газу, який залишається в шкідливому просторі.

Чим більше величина $V_0 (\epsilon)$, тим менше значення об'ємного ККД компресора, оскільки поршень повинен періодично стискувати певну кількість газу без нагнітання. Чим більше кінцевий тиск газу P_2 , тим більша маса газу залишається в шкідливому просторі, тому, відповідно до рівняння стану $P_2 V_0 = m R T_2$. Тому при зростанні λ зменшується значення η_0 . Крім того, при збільшенні P_2 зростає температура газу T_2 , яка може перевищувати температуру самозаймання мастила. В зв'язку з цим міра підвищення тиску в односхідчастих поршневих компресорах не повинна перевищувати семи, тобто $\lambda \leq 7$.

Теоретична об'ємна видатність компресора визначається за формулою:

$$V_T = \pi D^2 S n_6 / 4 = 0,785 D^2 S n_6. \quad /12.2/$$

Тут частота обертання вала n_B , об/с зв'язана з швидкістю поршня W_n співвідношенням

$$n_B = W_n / (2S) \quad /12.3/$$

Теоретична потужність компресора дорівнює

$$N_T = \rho V_T \ell_{TK} = G_T \ell_{TK}, \quad /12.4/$$

де ρ - густина газу; G_T - масова теоретична видатність компресора; ℓ_{TK} - питома технічна робота компресора, яка залежить від обраного процесу стиску /значення показника політропи/.

Ідеалізуючи умови здійснення процесів стиску, можна уявити два граничних випадка. В першому будемо вважати, що стінки циліндра зовсім теплоізоляційні /ідеально теплоізолювані/ і процес стиску відбувається адіабатно ($n = k$). Тоді робота адіабатного компресора за /7.40/ складатиме

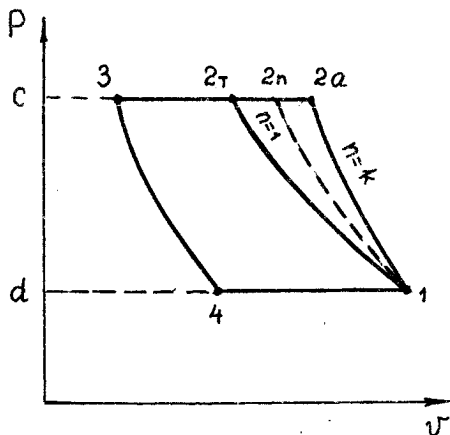
$$\ell_{mk}^a = -\bar{c}_p \int_1^2 dT = -\int_1^2 v dP = h_1 - h_2 = P_1 v_1 (1 - \lambda^m) / m \quad /12.5/$$

де $m = (k-1)/k$.

В другому випадку будемо вважати стінки циліндра ідеально теплопровідними, а охолодження газу настільки інтенсивним, що його температура залишається сталою в процесі стиску. Тоді процес стиску можна вважати ізотермічним / $n = 1$ /, для якого робота дорівнює

$$\ell_{mk}^i = q = RT_1 \ln(v_2/v_1) = RT_1 \ln(1/\lambda). \quad /12.6/$$

Порівнюючи ці роботи на $P-v$ діаграмі /рис.12.2/, неважко побачити, що робота адіабатного компресора, яка еквівалентна площі $d-4-I-2a-3-C$, буде більша, ніж робота ізотермічного компресора, яка еквівалентна площі $d-4-I-2r-3-C$. Це свідчить про доцільність охолодження циліндра в процесі стиску. Однак практично здійснити ізотермічний процес стиску неможливо. Для того, щоб наблизити стиск до ізотермічного застосовують багато-



східчастий стиск з проміжним охолодженням газу, який буде розглянуто далі. Політропні процеси стиску розташовані між ізотермою і адіабатою /процес 1-2_п на рис.12.2/ і найчастіше здійснюються з показником політропи $n = 1, 2, \dots, 1, 25$. Питома робота політропного компресора визначається за формулою:

Рис.12.2.

$$\ell_{mk}^n = P_1 v_1 \left(1 - \lambda^{(n-1)/n} \right) n / (n-1). \quad /12.7/$$

В компресорах з охолодженням відвожувана теплота складає

$$Q_B = \rho V_T \gamma_0 c_V (n-k) (T_1 - T_2) / (n-1) \quad /12.8/$$

Дійсні процеси в поршневому компресорі відрізняються від теоретичних /ідеалізованих/ наявністю втрат тиску в клапанах, витіком частки газу через нещільності в клапанах і теплообміном з навколишнім середовищем. Тому робота і потужність, яка витрачається на стиск газу, в реальних компресорах завжди більше, ніж в ідеальних. Ефективність роботи компресора оцінюється за допомогою відносного внутрішнього ККД η_{oi} . Досконалість компресорів з охолодженням оцінюється ізотермічним ККД

$$\eta^i = \ell_{mk}^i / \ell_{mk}^n, \quad /12.9/$$

а компресорів без охолодження - адіабатним ККД

$$\eta^a = \ell_{mk}^n / \ell_{mk}^a. \quad /12.10/$$

Відносний внутрішній ККД компресора дорівнює

$$\eta_{oi} = H_0 / (H_0 + \Delta H_{em}), \quad /12.11/$$

де H_0 - теплоперепад в адіабатно оборотному процесі стиску;

$\Delta H_{\theta m}$ - величина необоротних втрат.

Індикаторна /внутрішня/ потужність поршневого компресора

$$N_i = G \ell_{mk} / \eta_{oi} = P_i V_p n_v, \quad /12.12/$$

де P_i - середній індикаторний тиск, який дорівнює відношенню роботи до одиниці робочого об'єму циліндра; G - дійсна масова видатність.

Ефективна /на валу/ потужність компресора

$$N_e = N_i / \eta_m, \quad /12.13/$$

де η_m - механічний ККД, який враховує зовнішні механічні втрати.

12.1.2. Багатосхідчастий компресор

Як було встановлено, в односхідчастих компресорах міра підвищення тиску обмежена / $\lambda \leq 7$ /. Для досягнення більш високих тисків застосовують багатосхідчасті компресори, які являють собою сукупність кількох послідовно працюючих односхідчастих компресорів з проміжним охолодженням газу після кожного східця. Використання проміжного охолодження зменшує витрати енергії на привід компресора, наближаючи робочий процес стиску до ізотермічного. На рис.12.3 наведена схема двосхідчастого компресора і його індикаторна діаграма. В процесі 4-1 газ з тиском P_1 всмоктується в циліндр низького тиску /ЦНТ/, де здійснюється його стиск до тиску P_2 /процес 1-2/. Стиснений газ через нагнітальний клапан надходить в охолодник, де ізобарно охолоджується до початкової температури T_1 в процесі 2-2'. Охолоджений газ всмоктується /процес 7-2 / в циліндр високого тиску /ЦВТ/, де відбувається його стиск до тиску P_3 в процесі 2' - 5. Стиснений газ із ЦВТ виштовкується через нагнітальний клапан в магістральну лінію /процес 5-6/. Робота

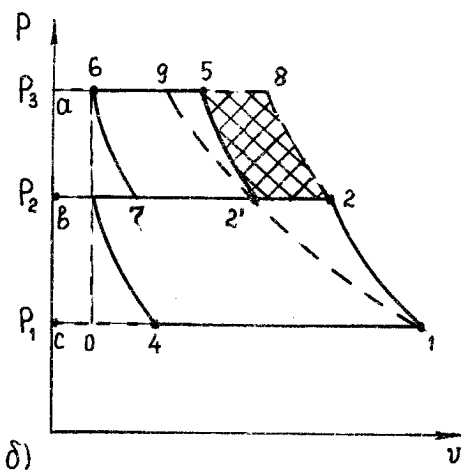
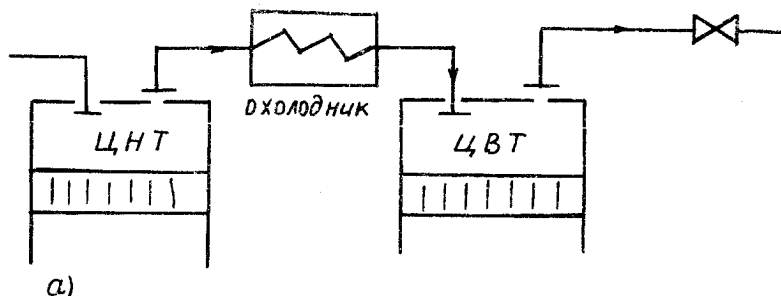


Рис.12.3. Двосхідчастий компресор:
а/ схема; б/ індикаторна
діаграма

щується на величину, що еквівалентна площі $2' - 2 - 8 - 5$. Охолодження газу в процесі $2 - 2'$ трохи наближає процеси стиску до ізо-терми $1 - 9$.

Задача оптимального розподілу тиску між східцями вирішується при умові мінімальної затрати роботи на процес повного стиску за співвідношенням:

$$\lambda_{opt} = (P_k / P_1)^{1/Z}, \quad /12.14/$$

де λ_{opt} - оптимальна міра підвищення тиску в кожному східці;
 P_k - кінцевий тиск; Z - кількість східців.

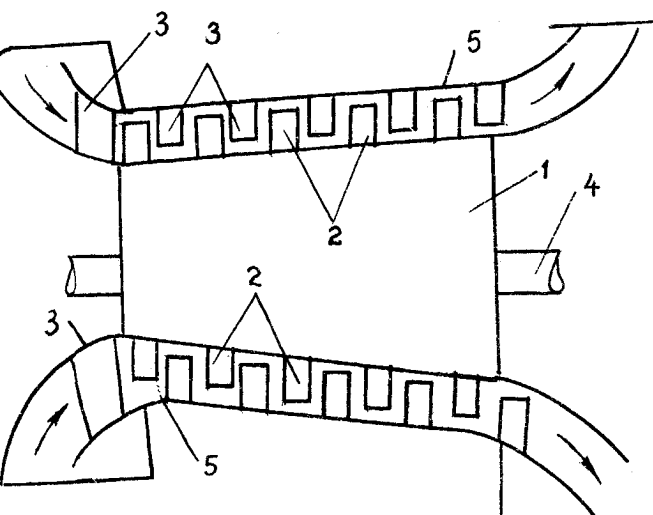
стиску, яку виконує ЦНТ еквівалентна площі $с-1-2-в$ а робота ЦВТ - площі $в-2'-5-с$.

Якщо б процес стиску здійснювався в односхідчастому компресорі /1-8/, то робота такого компресора була б еквівалентна площі $а-1-8-с$. На $P-v$ діаграмі наочно видно, що при стиску газу в двосхідчастому компресорі з проміжним охолодженням газу робота, яка витрачається в циклі, змен-

Неважко побачити, що при описаних умовах роботи багатосхідчастого компресора, питома технічна робота в кожному східці буде однаковою, оскільки $\Delta T = \text{const}$, а показники політропи в кожному східці також однакові. Повна робота стиску Z -східчастого компресора визначається за формулою:

$$\begin{aligned} l_{\text{тк}} &= z \cdot n R (T_1 - T_2) / (n-1) = & /12.15/ \\ &= z n P_1 v_1 (1 - \lambda_{\text{опт}}^{(n-1)/n}) / (n-1). \end{aligned}$$

На рис.12.4 показана принципова схема осевого багатосхідчастого компресора. Ряди лопаток 2, закріплених на роторі 1, утворюють



ють робоче колесо. Між ними розташовані ряди нерухомих лопаток 3, які закріплені в корпусі /статорі/ 5 і виконують роль напрямних апаратів. Кожен ряд робочих лопаток із напрямними лопатками скла-

Рис.12.4.

дають один східць підвищення тиску. Профіль робочих лопаток виконується таким, щоб швидкість газу при їх обтіканні значно зростала. При проходженні газу через напрямні апарати швидкість його зменшується, за рахунок чого підвищується тиск. Такі компресори відрізняються від поршневих рівномірною видатністю і великими

швидкостями переміщення газу.

Приклад 12.1. В двохсхідчастому компресорі тиск газу азоту підвищується від 1,2 до 30 бар. Показник політропи в обох східцях дорівнює 1,3. В охолоднику газ охолоджується до початкової температури $t_1 = 17^\circ\text{C}$ водою, яка підігрівається на 10°C . Визначити потужність компресора і економію електроенергії в порівнянні з роботою односхідчастого компресора, якщо теплоємність азоту $C_p = 1 \text{ кДж/(кг К)}$; $\eta_{oi} = 0,85$; $\eta_o = 0,9$; $\eta_m = 0,95$, а витрата охолодної води 2 кг/с.

Оптимальна міра підвищення тиску в східцях

$$\lambda_{opt} = (P_k / P_1)^{1/2} = (30/1,2)^{1/2} = 5.$$

Температура газу після стиску в кожному східці, К

$$T_2 = T_1 \cdot \lambda_{opt}^{(n-1)/n} = 290 \cdot 5^{(0,3/1,3)} = 420.$$

Витрата азоту з теплового балансу охолодника, кг/с

$$G_a = C_{p2} G_g \Delta t_g / [C_{pa} (T_2 - T_1)] = \\ = 2 \cdot 4,19 \cdot 10 / [1 (420 - 290)] = 0,64.$$

Питома технічна робота двохсхідчастого компресора, кДж/кг

$$l_{mk} = z n R (T_1 - T_2) / (n-1) = \\ = 2 \cdot 1,3 \cdot 8,314 (290 - 420) / [28 (1,3 - 1)] = - 355,5.$$

Від'ємний знак вказує на підведену роботу.

Потужність привода компресора, кВт

$$N_k = G_a l_{mk} \cdot \eta_o / (\eta_{oi} \cdot \eta_m) = \\ = 0,64 \cdot 355,5 \cdot 0,9 / (0,85 \cdot 0,95) = 239,4.$$

Температура після стиску в односхідчастому компресорі, К

$$T_2 = T_1 (P_k / P_1)^{(n-1)/n} = 290 (30/1,2)^{0,3/1,3} = 608.$$

Питома технічна робота односхідчастого компресора, кДж/кг

$$l_{1,mk} = 1,3 \cdot 8,314 (608 - 290) / 28 \cdot 0,3 = 409.$$

Потужність привода односхідчастого компресора, кВт

$$N_{1к} = 0,64 \cdot 409 \cdot 0,9 / (0,85 \cdot 0,95) = 275,5.$$

Економія електроенергії за годину, кВт год

$$\Delta E = (N_{1к} - N_k) \cdot t_{год} = (275,5 - 239) \cdot 1 = 36,5,$$

$$\text{або } \Delta E = 36,5 \cdot 3600 = 131400 \text{ кДж.}$$

12.2. Робочі процеси розширення в теплових двигунах

Машини, в яких робота здійснюється за рахунок розширення і охолодження газу /пари/ називаються детандерами. До них належать пневмодвигуни, парові машини, парові та газові турбіни. Основними типами сучасних теплових двигунів в енергетиці є парові та газові турбіни. Робочими тілами в парових турбінах є перегріта водяна пара, а в газових турбінах – продукти згорання палив або нагрітий газ.

Перш за все розглянемо принцип дії простої односхідчастої турбіни /рис.12.5/, яка складається з корпусу 1 /статора/ і ротора, утвореного валом 8 і робочим колесом /диском/ 7. Корпус має вхідний 2 і вихідний 3 патрубков для підведення і відведення робочого тіла. В статорі також закріплені нерухомі лопатки 4, які утворюють соплову решітку. Роль соплових апаратів виконують міжлопаточні канали, які призначені також забезпечити необхідний кут входу α_1 на лопатки 6 робочого колеса 7. Робоче колесо являє собою диск з радіально закріпленими лопатками 6 певного профілю. Газ /пара/ з початковою швидкістю C_0 надходить в соплову решітку 5, розширюється, здобуває швидкість C_1 і прямує на робочі лопатки 6 під заданим кутом α_1 .

Рух робочого тіла на лопатках колеса 7 складається з поступального руху вздовж профілю лопаток з відносною швидкістю W і з обертального /разом з лопатками/ руху з круговою швидкістю u .

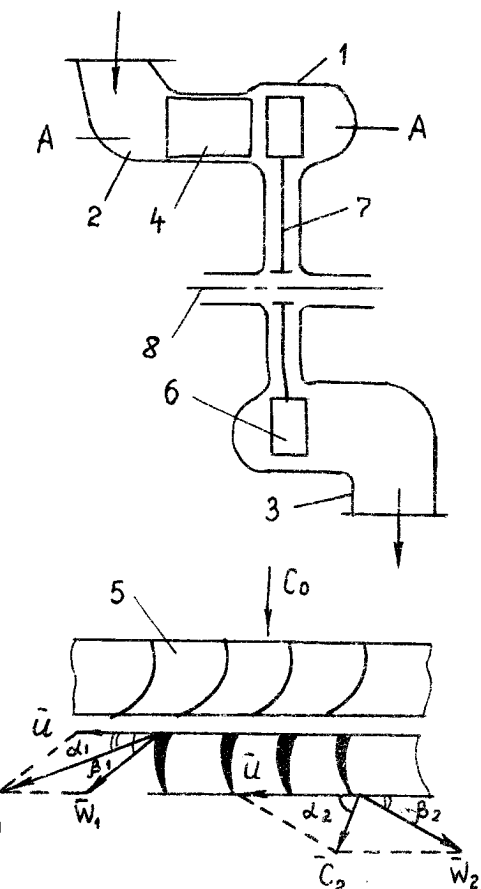


Рис.І2.5. Схема односхідчастої турбіни і трикутники швидкості

турбіни виконуються багатосхідчастими.

Розглянемо адіабатну турбіну, в якій робоче тіло з параметрами P_0 , C_0 , h_0 , S_0 розширюється до параметрів P_k , C_k , h_k , S_k . Для усталених адіабатних потоків технічна робота за /ІІ.2/ і /ІІ.6/ дорівнюватиме

$$l_m = h_0 - h_k + (C_0^2 - C_k^2) / 2 = h_0^* - h_k^* \quad /І2.І6/$$

Для здійснення безударної роботи турбіни необхідно, щоб відносна швидкість W була дотична профілю лопаток 6. В процесі обтікання газом лопаток вектор абсолютної швидкості C змінюється як за модулем, так і за напрямом /див. трикутники швидкостей на рис.І2.5/, що зумовлює зміну кількості руху і виникнення крутільного моменту. Зменшення питомої кінетичної енергії потоку $(C_1^2 - C_2^2) / 2$ перетворюється на механічну роботу руху лопаток /роботу обертання вала/. Відпрацьоване робоче тіло видаляється з турбіни через патрубков 3. Східець турбіни складається з однієї решітки нерухомих соплових апаратів і колової решітки лопаток на робочому колесі. В східці турбіни перетворюється лише певна частина загальної енергії потоку. Тому

Якщо процес розширення в турбіні відбувався би ізоентропно /рис.12.6/, то максимальна робота складала б величину

$$l_{Tmax} = (h_0 - h_{ka}) + C_0^2 / 2 = H_0 + C_0^2 / 2 \quad /12.17/$$

Отже найбільш можлива технічна робота турбіни являє собою суму адіабатного теплоперепаду і початкової кінетичної енергії потоку.

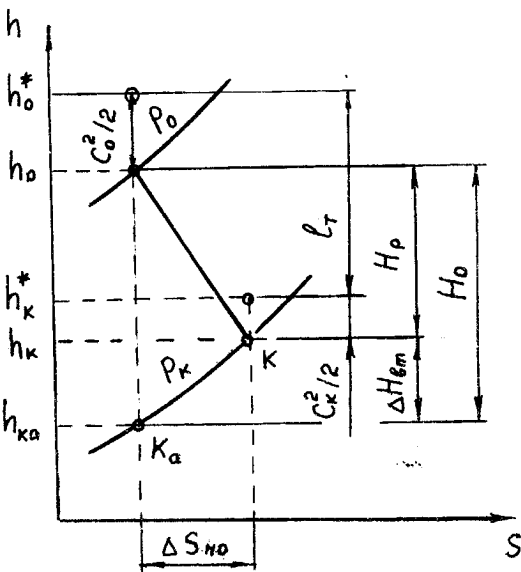


Рис.12.6.

При необоротному адіабатному розширенні згідно з /II.20/ і /II.22/ наявний /робочий/ теплоперепад в турбіні менший за адіабатний на величину теплових втрат $\Delta H_{\epsilon m}$, яка складається з втрат на тертя в соплових апаратах і на лопатках робочого колеса. Крім того, в дійсності кінцева швидкість не може дорівнювати нулю

/ $C_k > 0$ /. Тому технічна робота в турбіні буде дорівнювати

$$l_T = h_0^* - h_k^* = H_p + (C_0^2 - C_k^2) / 2, \quad /12.18/$$

де $H_p = H_0 - \Delta H_{\epsilon m}$ - робочий теплоперепад в турбіні.

З розглянутого видно, що технічна робота, яка виконується в турбіні, дорівнює зменшенню ентальпії робочого тіла незалежно від того оборотно чи необоротно здійснюється процес розширення /робочий процес/.

Ефективність перетворення енергії в турбіні оцінюється внутрішнім ККД, який являє собою відношення дійсної роботи в турбіні до максимально можливої, тобто

$$\eta_i = \ell_T / \ell_{Tmax} = (h_o^* - h_k^*) / (H_o + c_o^2 / 2). \quad /12.19/$$

На практиці, як правило, нема необхідності врахувати початкову кінетичну енергію потоку оскільки $c_o^2 / 2 \ll H_o$. Тому якість перетворення енергії в турбіні характеризується відносним внутрішнім ККД

$$\eta_{oi} = H_p / H_o = (H_o - \Delta H_{em}) / H_o. \quad /12.20/$$

Внутрішня потужність турбіни визначається за формулою:

$$N_i = G H_p = G H_o \cdot \eta_{oi}. \quad /12.21/$$

Приклад 12.2. Для умов роботи адіабатної турбіни в п.8.6.4 визначити витрату пари, якщо внутрішня потужність турбіни 26 МВт, кількість східців $Z = 28$. швидкісні коефіцієнти в соплах і на лопатках 0,975. Початкову швидкість пари знехтувати.

Ізоентропний теплоперенал в східці, кДж/кг

$$H_o^c = H_o / Z = 1120 / 28 = 40.$$

Питомі втрати енергії в соплах і на робочих лопатках за /11.20/, кДж/кг

$$\Delta H_{em}^{cx} = (1 - \varphi^2) H_o^c = (1 - 0,975^2) \cdot 40 = 2,364.$$

Сумарні втрати в турбіні, кДж/кг

$$\Delta H_{em} = Z (\Delta H_{em}^{cn} + \Delta H_{em}^A) = 2 \cdot 2,364 \cdot 28 = 122.$$

Відносний внутрішній ККД турбіни

$$\eta_{oi} = (H_o - \Delta H_{em}) / H_o = (1120 - 122) / 1120 = 0,88.$$

Необхідна витрата пари, кг/с

$$G = N_i / (H_o \cdot \eta_{oi}) = 26 \cdot 10^3 / (1120 \cdot 0,88) = 26.$$

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

До глави 8

1. Як записується правило фаз Гібса?
2. Що розуміють під теплою фазових переходів і як вона визначається?
3. Що називають критичними параметрами пари?
4. Що розуміють під мірою сухості пари?
5. Що називають приведеними параметрами?
6. Як визначаються параметри пари в області $0 < X < 1$?
7. Чи супроводжується процес пароутворення здійснення роботи?
8. Як визначається ізобарна теплоємність в області вологої пари?

До глави 9

1. Що розуміють під абсолютною і відносною вологостями повітря?
2. Чи може бути повітря вологим при температурі 0°C ?
3. Яку температуру показує мокрий термометр?
4. Що уявляє собою тепловолгісні відношення?
5. Якому стану вологого повітря відповідає точка роси?
6. Як впливає вологість на густину повітря?
7. Що характеризує міра насичення?
8. Як визначається стан при змішуванні двох потоків вологого повітря?
9. Як впливає вологість повітря на ефект охолодження його водою?

До глави 10

1. Що розуміють під мірою і швидкістю хімічної реакції?
2. Що розуміють під хімічно оборотними і хімічно необоротними реакціями?
3. Що називають тепловим ефектом реакції?
4. Який з теплових ефектів Q_v або Q_p більший, якщо реакція супроводжується розширенням?

5. В чому полягає суть закону Гесса?
6. Що визначає закон Кірхгофа?
7. Як формулюється умова хімічної рівноваги?
8. Який зміст мають константи рівноваги?
9. Що називають енергією активації?
10. Що розуміють під мірою дисоціації?
11. Що є мірою хімічної спорідненості?
12. Чи можливо шляхом зміни температури змінити напрямок хімічної реакції?
13. Що характеризує закон Вант-Гоффа?
14. Що стверджує третій закон термодинаміки?
15. Що називають повним і неповним згоранням палива?
16. Що характеризує коефіцієнт зайвину повітря?
17. Чим відрізняються вища і нижча теплота згорання палива?
18. Як впливає коефіцієнт зайвину повітря на ентальпію продуктів згорання?

До глави II

1. Що розуміють під повною ентальпією і повним тиском?
2. Чому у звуженому сопловому апараті не можна досягти надзвукові швидкості?
3. Як визначається критична швидкість витікання?
4. Як визначаються необоротні втрати при витіканні?
5. Чим характеризуються процеси дроселювання ідеальних газів і пари?
6. Що характеризує диференціальний та інтегральний дросель-ефект?
7. Що розуміють під точкою інверсії?
8. Як працює парострумний ежектор?
9. Які з необоротних втрат найбільші в ежекторі?

До глави I2

1. Як визначаються об'ємний ККД і видатність компресора?

2. Який процес стиску в компресорі найвигідніший?
3. Як визначається оптимальна міра стиску в багатосхідчастих компресорах?
4. З якою метою в багатосхідчастих компресорах використовують проміжні газоохолодники?
5. Які машини називають детандерами?
6. Що являє собою процес розширення робочого тіла в теплових двигунах?
7. На чому заснований принцип дії турбіни?

ЛІТЕРАТУРА

1. Базаров И.П. Термодинамика. – М.: Высшая школа. 1986. – 272 с.
2. Беляев Н.М. Термодинамика. –К.: Вища школа. 1987. – 336 с.
3. Техническая термодинамика/ Под ред. В.И.Крутова. – М.: Энергоатомиздат. 1991. – 382 с.
4. Задачник по технической термодинамике и теплопередаче/ Под ред. В.И.Крутова. – М.: Энергия. 1986. – 383 с.
5. Ривкин С.А., Александров А.А. Термодинамические свойства воды и водяного пара. – М.: Энергоатомиздат. 1980. – 176 с.

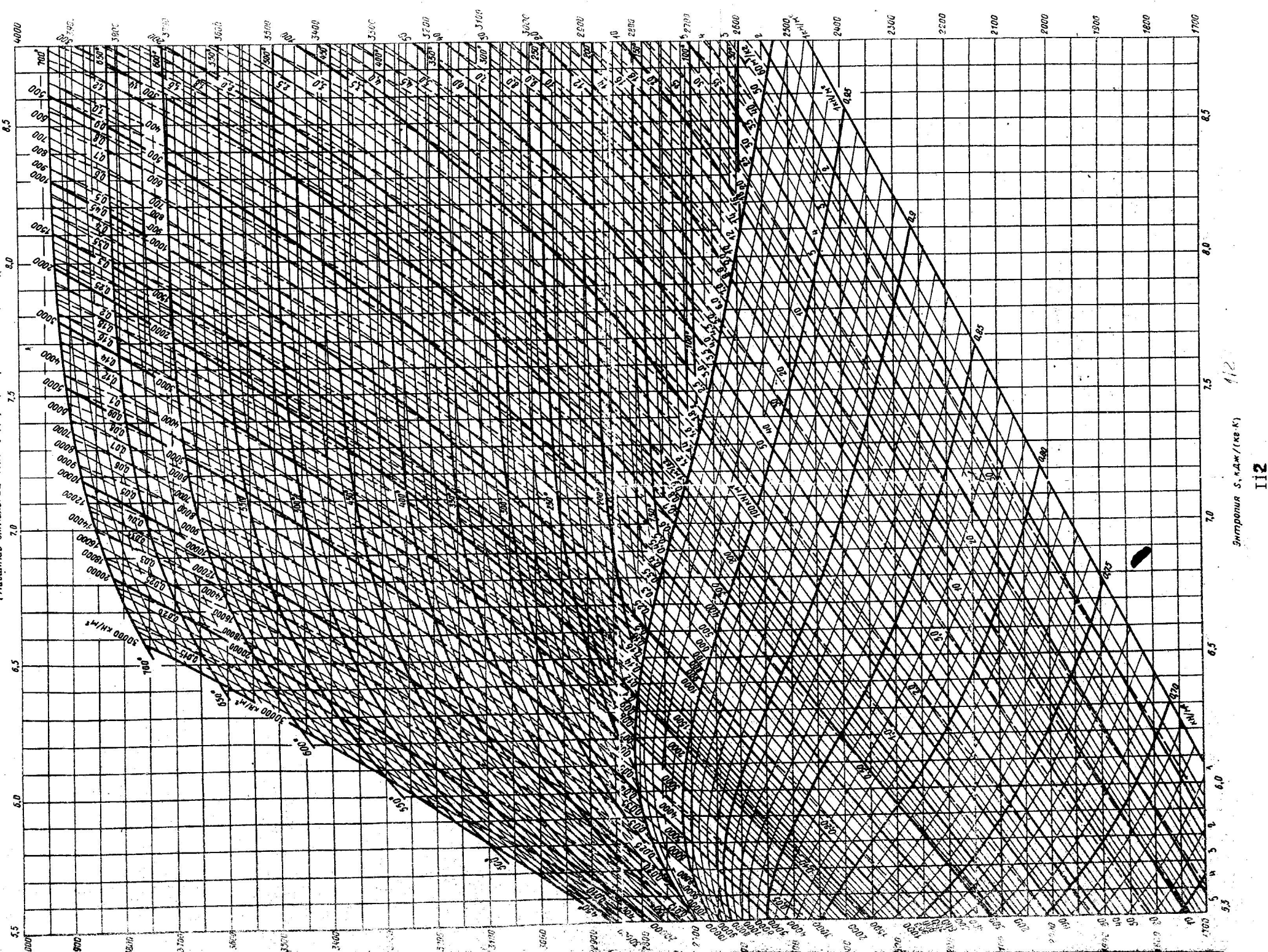
Насичена водяна пара / за температурами/

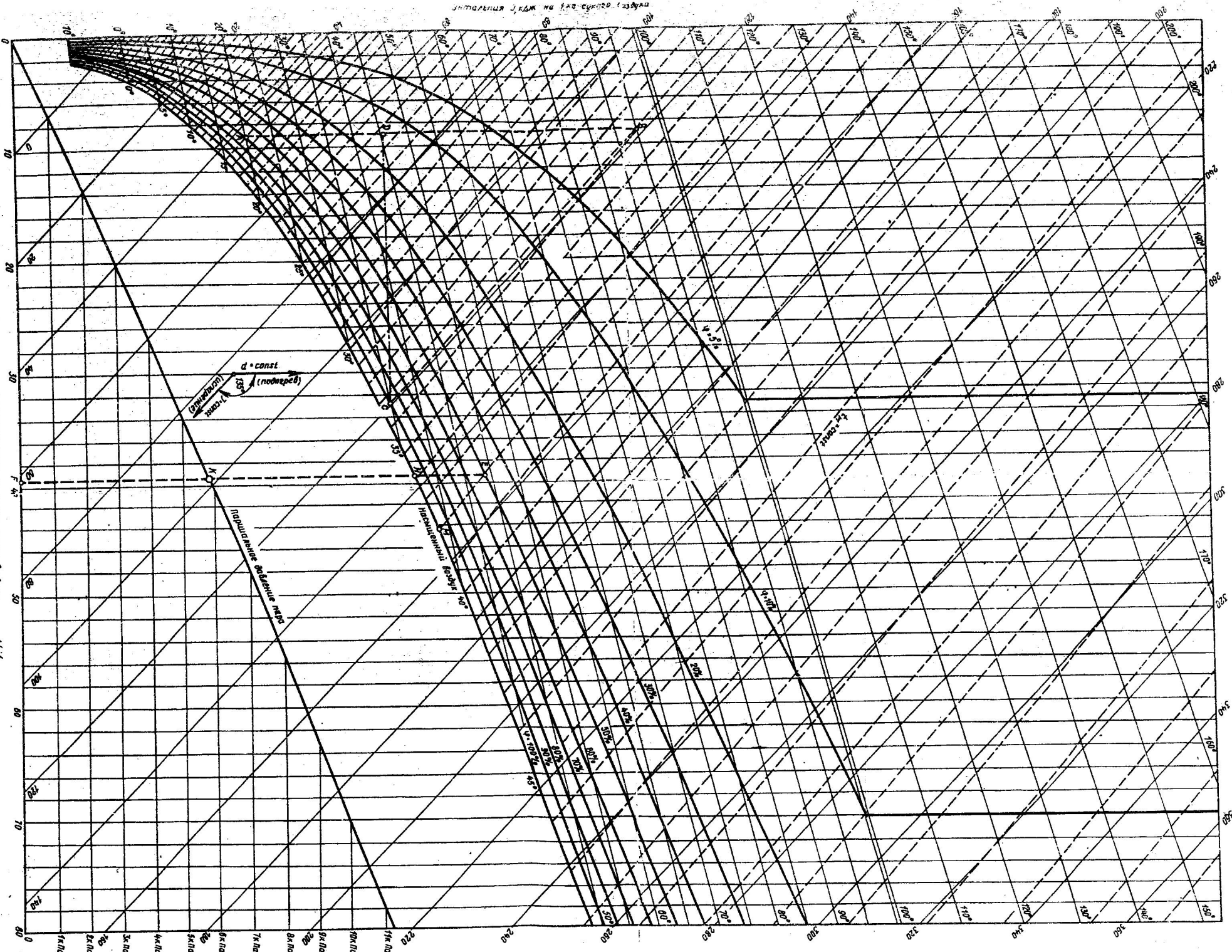
$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ бар}$	$U', \text{ м}^3/\text{кг}$	$U'', \text{ м}^3/\text{кг}$	$h', \text{ кДж/кг}$	$h'', \text{ кДж/кг}$	$z, \text{ кДж/кг}$	$S', \text{ кДж/(кг} \cdot \text{град)}$	$S'', \text{ кДж/(кг} \cdot \text{град)}$
0	0,006107	0,00100021	206,29	0,000	2500,64	2500,64	0,00	9,1545
10	0,008719	0,00100035	106,42	42,0364	2519,24	2477,20	0,1511	8,8996
20	0,023368	0,00100184	57,836	83,9034	2537,58	2453,68	0,2964	8,6662
30	0,042418	0,00100442	39,929	125,706	2555,73	2430,02	0,4366	8,4523
40	0,073750	0,00100789	19,546	167,495	2573,70	2406,21	0,5722	8,2559
50	0,12335	0,0010121	12,045	209,296	2591,48	2382,18	0,7036	8,0752
60	0,19919	0,0010171	7,6776	251,129	2609,03	2357,90	0,8311	7,9085
70	0,31160	0,0010228	5,0453	293,009	2626,29	2333,28	0,9649	7,7543
80	0,47359	0,0010290	3,4083	334,952	2648,22	2308,27	1,0753	7,6815
90	0,70109	0,0010359	2,3609	376,977	2659,76	2282,79	1,1926	7,4785
100	1,01325	0,0010434	1,6730	419,105	2675,84	2256,73	1,3070	7,3546
110	1,4326	0,0010515	1,2101	461,36	2691,38	2230,02	1,4186	7,2387
120	1,9854	0,0010603	0,89167	503,76	2706,31	2202,54	1,5277	7,1298
130	2,7011	0,0010697	0,66837	546,35	2720,45	2174,19	1,6345	7,0273
140	3,6136	0,0010798	0,50865	589,15	2733,99	2144,85	1,7391	6,9304
150	4,7597	0,0010906	0,39259	632,19	2746,57	2114,38	1,8417	6,8384
160	6,1804	0,0011021	0,30685	675,51	2758,18	2082,66	1,9425	6,7506
170	7,9203	0,0011144	0,24262	719,15	2768,72	2049,56	2,0417	6,6666

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ бар}$	$v', \text{ м}^3/\text{кг}$	$u, \text{ м}^3/\text{кг}$	$h', \text{ кДж/кг}$	$h'', \text{ кДж/кг}$	$z, \text{ кДж/кг}$	$s', \text{ кДж/(кг}\cdot\text{град)}$	$s'', \text{ кДж/(кг}\cdot\text{град)}$
180	10,027	0,0011275	0,19385	763,15	2778,09	2014,93	2,1394	6,5858
190	12,552	0,0011415	0,15635	807,55	2786,18	1978,83	2,2356	6,5077
200	15,550	0,0011565	0,12719	852,41	2792,85	1940,44	2,3307	6,4318
210	19,079	0,0011726	0,10427	897,78	2797,98	1900,20	2,4247	6,3576
220	23,201	0,0011900	0,08606	943,72	2801,48	1857,76	2,5179	6,2849
230	27,979	0,0012087	0,7147	990,32	2803,25	1812,93	2,6103	6,2133
245	36,525	0,0012399	0,5463	1061,63	2802,30	1740,66	2,7479	6,1072
250	39,776	0,0012512	0,05006	1085,84	2800,93	1715,10	2,7936	6,0719
260	46,940	0,0012755	0,04215	1134,99	2796,48	1661,49	2,8849	6,0012
270	55,051	0,0013023	0,03560	1185,26	2789,48	1604,22	2,9764	5,9299
280	64,191	0,0013321	0,03013	1236,83	2779,60	1542,77	3,0683	5,8573
290	74,449	0,0013655	0,02554	1289,39	2766,39	1476,45	3,1610	5,7827
300	85,917	0,0014036	0,02164	1344,91	2749,26	1404,36	3,2549	5,7051
310	98,697	0,0014475	0,01832	1402,13	2727,30	1325,17	3,3508	5,6232
320	112,90	0,0014992	0,01545	1462,21	2699,69	1237,48	3,4493	5,5356
330	128,64	0,001562	0,01297	1526,01	2665,51	1139,50	3,5520	4,4412
340	146,08	0,001639	0,01078	1594,88	2622,08	1027,20	3,6606	5,3359
350	165,37	0,001741	0,008805	1671,23	2564,26	893,02	3,7788	5,2119
360	186,74	0,001894	0,006943	1761,54	2481,11	719,56	3,9164	5,0529
370	210,52	0,002225	0,004932	1892,40	2330,78	498,38	4,1137	4,7953
374,15	221,29	0,003200	0,003260	2084,0	0,000	2084,0	4,4062	4,4062

Термодинамічні властивості сухого
повітря при атмосферному тиску / $\mu = 28,97/$

$t, ^\circ\text{C}$	T K	$C_p,$ кДж/ (кг · К)	μC_p кДж/ (кмоль · К)	$C_v,$ кДж/ (кг · К)	μC_v кДж/ (кмоль · К)	R
-50	223,15	1,0019	29,023	0,7147	20,708	1,402
0	273,15	1,0032	29,060	0,7159	20,746	1,401
50	323,15	1,0057	29,136	0,7184	20,821	1,399
100	373,15	1,0096	29,257	0,7226	20,942	1,397
200	473,15	1,0241	29,668	0,7369	21,353	1,389
300	573,15	1,0446	30,262	0,7574	21,947	1,379
400	673,15	1,0680	30,940	0,7808	22,625	1,368
500	773,15	1,0919	31,631	0,8047	23,316	1,357
600	873,15	1,1149	32,301	0,8277	23,986	1,347
700	973,15	1,1355	32,908	0,8487	24,593	1,338
800	1073,15	1,1547	33,452	0,8675	25,138	1,331
900	1173,15	1,1706	33,913	0,8834	25,598	1,325
1000	1273,15	1,1844	34,315	0,8972	26,000	1,320
1100	1373,15	1,1970	34,675	0,9098	26,360	1,315
1200	1473,15	1,2079	34,993	0,9207	26,678	1,312
1300	1573,15	1,2179	35,282	0,9307	26,967	1,308
1400	1673,15	1,2267	35,538	0,9395	27,222	1,305
1500	1773,15	1,2347	35,768	0,9475	27,453	1,304





Исправленные диаметры

$d = const$
(диаметр)

$v = const$
(скорость)

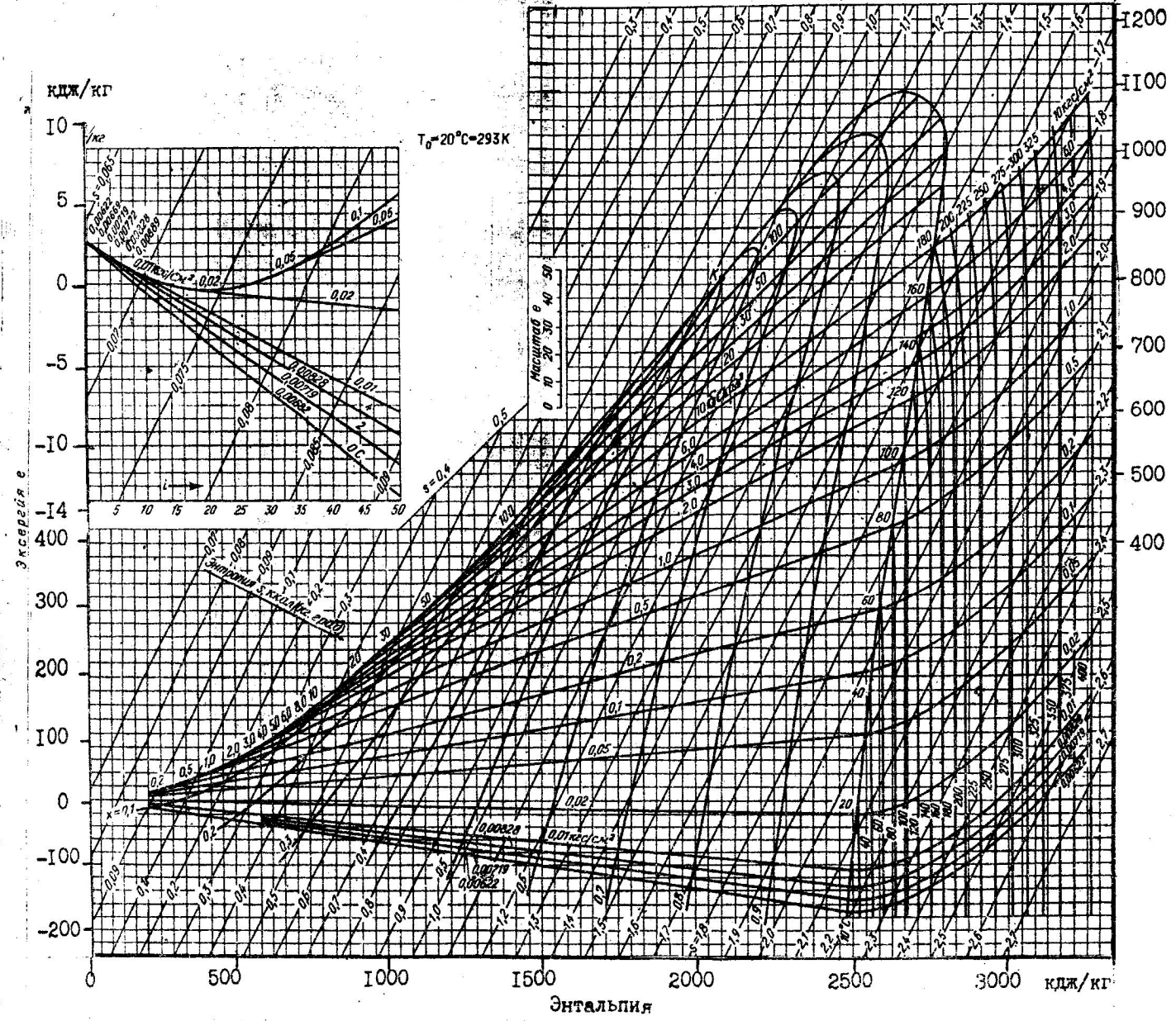
Поправочные коэффициенты

Исправленные скорости

Исправленные диаметры

Исправленные вязкости

Додаток 8
 Діаграма p-h



Значення питомої абсолютної ентропії
для деяких газів, кДж/(кг·К) / $p = 1$ бар/

$t, ^\circ\text{C}$	Ar	По- вітря	N_2	CO	H_2O	CO_2	SO_2
0	3,8304	6,7757	6,7482	6,9652	10,318	4,7840	3,8206
25	3,8760	6,8635	6,8392	7,0563	10,481	4,8566	3,8744
50	3,9179	6,9445	6,9229	7,1401	10,631	4,9256	3,9251
100	3,9928	7,0894	7,0726	6,6184	7,2901	10,902	4,0187
150	4,0582	7,2168	7,2037	7,4218	11,141	5,1716	4,1039
200	4,1163	7,3306	7,3207	7,5396	11,356	5,2806	4,1823
250	4,1687	7,4339	7,4267	7,6464	11,552	5,3823	4,2553
300	4,2162	7,5287	7,5237	7,7444	11,733	5,4776	4,3234
350	4,2597	7,6165	7,6135	7,8352	11,901	5,5674	4,3874
400	4,2999	7,6984	7,6971	7,9201	12,059	5,6523	4,4476
450	4,3370	7,7753	7,7756	7,9998	12,208	5,7329	4,5046
500	4,3718	7,8478	7,8497	8,0750	12,350	5,8096	4,5585
550	4,4045	7,9166	7,9199	8,1463	12,484	5,8828	4,6098
600	4,4351	7,9819	7,9866	8,2142	12,613	5,9527	4,6586
650	4,4641	8,0442	8,0502	8,2789	12,736	6,0197	4,7052
700	4,4916	8,1038	8,111	8,3408	12,855	6,0840	4,7497
750	4,5178	8,1609	8,1694	8,4001	12,970	6,1458	4,7923
800	4,5426	8,2156	8,2254	8,4571	13,081	6,2053	4,8332
850	4,5661	8,2683	8,2793	8,5119	13,188	6,2626	4,8724
900	4,5887	8,3190	8,3313	8,5646	13,292	6,3179	4,9102
950	4,6105	8,3679	8,3814	8,6155	13,394	6,3713	4,9465
1000	4,6314	8,4152	8,4298	8,6647	13,492	6,4230	4,9816
1100	4,6708	8,5051	8,5220	8,7582	13,682	6,5214	5,0482
1200	4,7073	8,5894	8,6086	8,8460	13,683	6,6140	5,1106
1300	4,7415		8,6901	8,9287	14,036	6,7013	5,1692
1400	4,7735		8,7673	9,0069	14,201	6,7839	5,2245
1500	4,8037		8,8405	9,0810	14,360	6,8623	5,2769
1600	4,8323		8,9101	9,1514	14,512	6,9308	5,3266
1700	4,8593		8,9764	9,2185	14,658	7,0079	5,3739
1800	4,8850		9,0397	9,2825	14,800	7,0758	5,4190
1900	4,9096		9,1002	9,3437	14,937	7,1407	5,4622
2000	4,9331		9,1583	9,4024	15,069	7,2030	5,5035
2100	4,9554		9,2140	9,4587	15,197	7,2628	5,5432
2200	4,9768		9,2676	9,5129	15,320	7,3203	5,5813
2300	4,9974		9,3192	9,5550	15,440	7,3757	5,6180
2400	5,0174		9,369	9,6153	15,556	7,4292	5,6534
2500	5,0365		9,417	9,6638	15,669	7,4808	5,6877
2600	5,0548		9,463	9,7107	15,779	7,5307	5,7207
2700	5,0726		9,508	9,7561	15,886	7,5790	5,7528
2800	5,0899		9,552	9,8001	15,990	7,6258	5,7838
2900	5,1065		9,594	9,8427	16,091	7,6711	5,8140
3000	5,1226		9,635	9,8841	16,190	7,7152	5,8432

8. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ПРОЦЕСИ РЕАЛЬНИХ ГАЗІВ.....	3
8.1. Фазові діаграми.....	4
8.2. Умови рівноваги двофазових систем і закономірностей фазових переходів.....	8
8.3. Аналіз рівняння Ван-дер Ваальса.....	II
8.4. Процеси добування пари.....	13
8.5. Діаграми станів реальних речовин.....	17
8.6. Термодинамічні процеси реальних газів.....	19
8.6.1. Ізохорний процес.....	19
8.6.2. Ізобарний процес.....	20
8.6.3. Ізотермічний процес.....	21
8.6.4. Адіабатний процес.....	23
8.6.5. Процес при сталій мірі сухості пари.....	24
9. ПАРОГАЗОВІ СУМІШІ. ВОЛОГЕ ПОВІТРЯ. ПРОЦЕСИ З ВОЛОГИМ ПОВІТРЯМ.....	25
9.1. Властивості парогазових сумішей.....	26
9.2. Вологе повітря.....	28
9.2.1. Основні характеристики вологого повітря.....	28
9.2.2. Калоричні параметри вологого повітря.....	32
9.3. $h-d$ діаграма вологого повітря.....	35
9.4. Термодинамічні процеси з вологим повітрям.....	37
9.4.1. Загальні характеристики.....	37
9.4.2. Процеси в теоретичній сушарці.....	39
9.4.3. Ізобарне охолодження вологого повітря.....	40
9.4.4. Ізобарне змішування двох потоків..... вологого повітря.....	41
9.4.5. Зволоження повітря паром.....	43
9.4.6. Зволоження повітря водою.....	45

10. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ.....	46
10.1. Загальні поняття і визначення.....	47
10.2. Теплові ефекти хімічних реакцій.....	51
10.3. Закони термохімії.....	52
10.4. Умови хімічної рівноваги.....	55
10.5. Основи хімічної кінетики.....	57
10.6. Хімічна спорідненість.....	62
10.7. Третій закон термодинаміки.....	67
10.8. Процеси горіння.....	68
11. ТЕЧІЯ І ДРОСЕЛЮВАННЯ ГАЗІВ.....	75
11.1. Загальні положення процесів течії.....	75
11.2. Адіабатна течія ідеальних газів в каналах.....	77
11.3. Дроселювання газів і пари.....	84
11.4. Процеси в ежекторах.....	88
12. РОБОЧІ ПРОЦЕСИ СТИСКУ І РОЗШИРЕННЯ ГАЗІВ	
В МАШИНАХ.....	94
12.1. Стиск газів в компресорах.....	94
12.1.1. Односхідчастий компресор.....	95
12.1.2. Багатосхідчастий компресор.....	99
12.2. Робочі процеси розширення в теплових двигунах....	103
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ.....	107
ЛІТЕРАТУРА.....	109
ДОДАТКИ.....	110

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ВІННИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Марко Миколайович ЧЕПУРНИЙ, Станіслав Йосипович ТКАЧЕНКО

ТЕХНІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

в трьох частинах

ЧАСТИНА II

Навчальний посібник
Вінниця ВДТУ 1997

Редактор

Т. А. Ягельська

Тир. 40 прим.

ВДТУ, 286021, м.Вінниця, Хмельницьке шосе, 95