

Термодинамика смесей и растворов

Лекция 11 (второй час)

Термодинамика смесей и растворов. Смешение газов и паров. Основные случаи смешения. Смешение потоков газов и паров. Энтропия смешения. Минимальная работа разделения смеси.

- смешение в объёме;
- смешение в потоке;
- смешение при заполнении объёма.

Ограничимся рассмотрением адиабатных процессов смешения при отсутствии химических реакций между веществами и без совершения ими технической работы.

При рассмотрении процессов смешения веществ задача сводится к определению параметров состояния получающейся смеси и оценке необратимости этих процессов посредством оценки увеличения энтропии системы и потери возможной работы – эксергии.

Смешение в объёме

Смешение в объёме – это смешение веществ (газов, паров, жидкостей) за счёт их взаимного диффузионного проникновения после удаления (разрушения) разделяющих их непроницаемых перегородок и без изменения суммарного объёма веществ.

$$m_{\text{см}} = m_1 + m_2 \quad V_{\text{см}} = V_1 + V_2$$

$$v_{\text{см}} = \frac{\sum_1^n V_i}{\sum_1^n m_i} = \frac{V_{\text{см}}}{m_{\text{см}}}$$

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta L$$

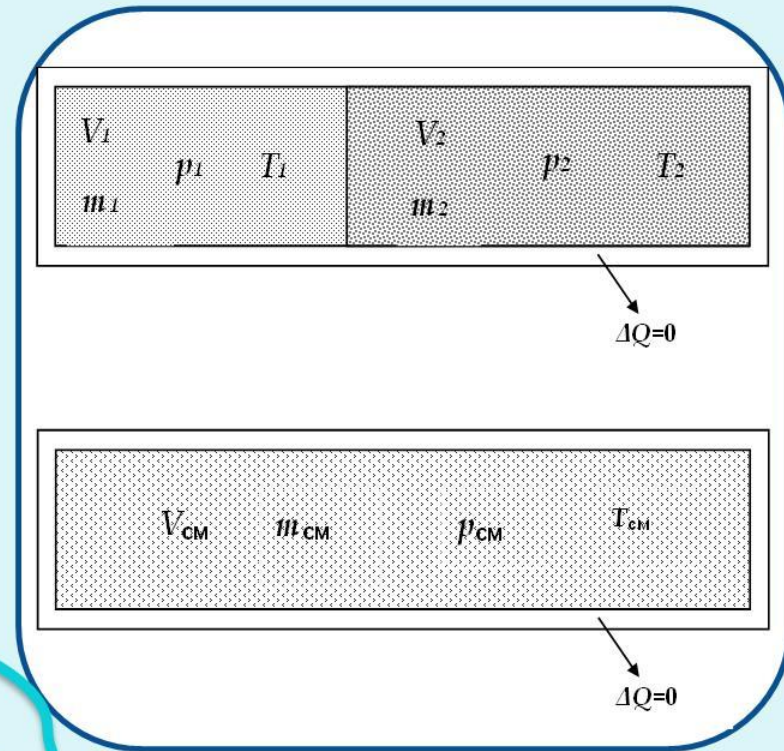
чаще всего ($\Delta Q = 0, \Delta L = 0$)

$$U_{\text{см}} = U_1 + U_2 + \dots + U_n = \sum_1^n U_i$$

$$u_{\text{см}} = \frac{U_{\text{см}}}{m_{\text{см}}} = g_1 u_1 + g_2 u_2 + \dots + g_n u_n = \sum_1^n g_i u_i$$

$$\Delta S_{\text{см}} = g_1 \Delta S_1 + g_2 \Delta S_2 + \dots + g_n \Delta S_n = \sum_1^n g_i \Delta S_i$$

$$\Delta S_i = S_{i\text{см}} - S_i$$



$$+\Delta Q - \Delta L$$

$$+\frac{\Delta Q}{m_{\text{см}}} - \frac{\Delta L}{m_{\text{см}}}$$

Для идеальных газов

$$c_{v\text{CM}} t_{\text{CM}} + u_{o\text{CM}} = g_1(c_{v1}t_1 + u_{o1}) + g_2(c_{v2}t_2 + u_{o2}) + \dots + g_n(c_{vn}t_n + u_{on}) = \sum_1^n g_i(c_{vi}t_i + u_{oi})$$

$$u_{o\text{CM}} = g_1u_{o1} + g_2u_{o2} + \dots + g_nu_{on} = \sum_1^n g_iu_{oi}$$

$$c_{v\text{CM}} t_{\text{CM}} = g_1c_{v1}t_1 + g_2c_{v2}t_2 + \dots + g_nc_{vn}t_n = \sum_1^n g_ic_{vi}t_i$$

$$c_{v\text{CM}} = g_1c_{v1} + g_2c_{v2} + \dots + g_nc_{vn}$$

$$t_{\text{CM}} = \frac{g_1c_{v1}t_1 + g_2c_{v2}t_2 + \dots + g_nc_{vn}t_n}{g_1c_{v1} + g_2c_{v2} + \dots + g_nc_{vn}} = \frac{\sum_1^n g_ic_{vi}t_i}{\sum_1^n g_ic_{vi}}$$

$$\Delta S_{\text{CM}} = g_1\Delta S_1 + g_2\Delta S_2 + \dots + g_n\Delta S_n = \sum_1^n g_i\Delta S_i$$

$$\Delta S_i = c_{pi} \ln \frac{T_{\text{CM}}}{T_i} - R_i \ln \frac{p_{\text{CM}i}}{p_i} \quad p_{\text{CM}i} = \frac{m_i R_i T_{\text{CM}}}{V_{\text{CM}}}$$

$$+ \frac{\Delta Q}{m_{\text{CM}}} - \frac{\Delta L}{m_{\text{CM}}}$$

$$R_{\text{CM}} = \sum_1^n g_i R_i$$

$$p_{\text{CM}} = \frac{R_{\text{CM}} T_{\text{CM}}}{v_{\text{CM}}}$$

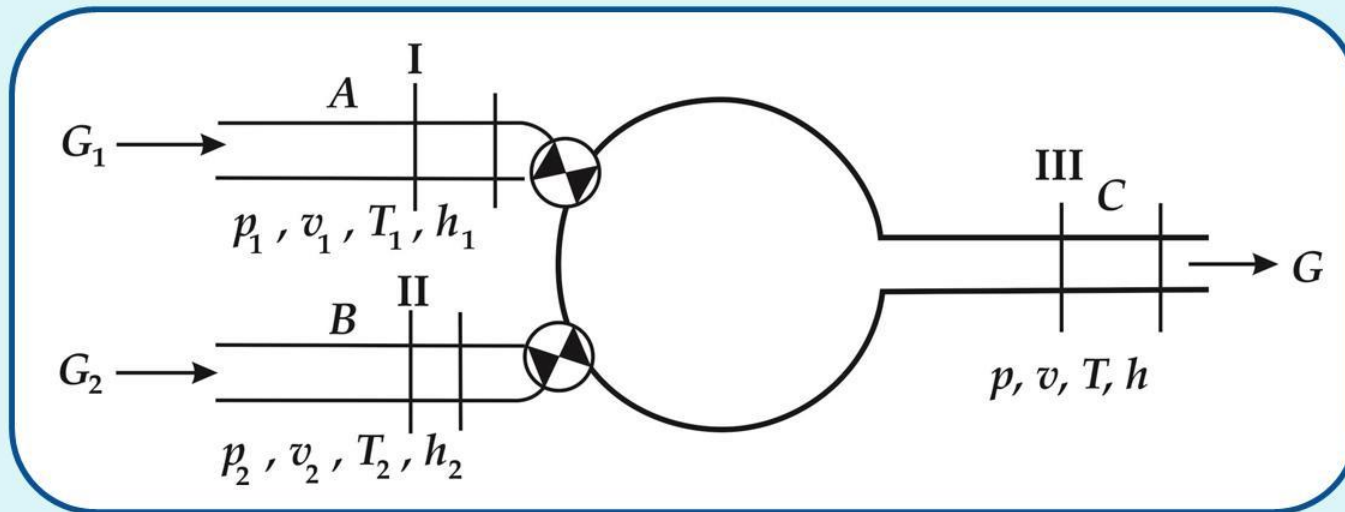
Потери эксергии традиционно - по теореме Гюи-Стодолы:

$$\Delta ex = T_{\text{oc}} \Delta S_{\text{CM}}$$

Изменение изобарно-изотермического потенциала -
минимальная работа разделения смесей

$$W_{\text{min}} = \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Смешение в потоке



Смешение в потоке – это слияние нескольких потоков веществ в общий поток. **Давление вещества** в месте смешения должно быть **ниже минимального** или равно минимальному давлению смешивающихся потоков, т.е. в расчетах оно должно быть задано.

$$+\Delta Q - \Delta L$$

$$G_{\text{см}} \left(h_{\text{см}} + \frac{c_{\text{см}}^2}{2} \right) = G_1 \left(h_1 + \frac{c_1^2}{2} \right) + G_2 \left(h_2 + \frac{c_2^2}{2} \right) + \dots + G_n \left(h_n + \frac{c_n^2}{2} \right)$$

В технических устройствах кинетическая энергия потоков, а соответственно и её изменение в процессе смешения, очень малы по отношению к энтальпиям смешиваемых веществ, поэтому обычно условно принимают, что:

$$c_1 = c_2 = \dots = c_n = c_{\text{см}}$$

, а так как

$$G_{\text{см}} = G_1 + G_2 + \dots + G_n$$

, то уравнение первого закона термодинамики для потока будет иметь вид

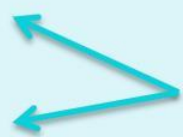
$$G_{\text{см}} h_{\text{см}} = G_1 h_1 + G_2 h_2 + \dots + G_n h_n$$
$$h_{\text{см}} = g_1 h_1 + g_2 h_2 + \dots + g_n h_n = \sum_1^n g_i h_i$$

$$+\Delta Q - \Delta L$$
$$+\frac{\Delta Q}{m_{\text{см}}} - \frac{\Delta L}{m_{\text{см}}}$$

Для идеальных газов

$$c_{p_{\text{см}}} t_{\text{см}} = g_1 c_{p_1} t_1 + g_2 c_{p_2} t_2 + \dots + g_n c_{p_n} t_n = \sum_1^n g_i c_{p_i} t_i$$

$$t_{\text{см}} = \frac{g_1 c_{p_1} t_1 + g_2 c_{p_2} t_2 + \dots + g_n c_{p_n} t_n}{g_1 c_{p_1} + g_2 c_{p_2} + \dots + g_n c_{p_n}} = \frac{\sum_1^n g_i c_{p_i} t_i}{\sum_1^n g_i c_{p_i}}$$



$$+ \frac{\Delta Q}{m_{\text{см}}} - \frac{\Delta L}{m_{\text{см}}}$$

$$v_{\text{см}} = \frac{R_{\text{см}} T_{\text{см}}}{p_{\text{см}}} \quad R_{\text{см}} = \sum_1^n g_i R_i$$

$$\Delta s_i = c_{p_i} \ln \frac{T_{\text{см}}}{T_i} - R_i \ln \frac{p_{\text{см}i}}{p_i}$$

$$p_{\text{см}i} = r_i \cdot p_{\text{см}}$$

$$r_i = g_i \frac{R_i}{R_{\text{см}}}$$

Потеря эксергии при смешении в потоке определяется, как во всех случаях, по формуле Гюи-Стодолы.

Смешение при заполнении объёма

$$m_{\text{CM}} = m_1 + m_2 \qquad v_{\text{CM}} = \frac{V}{m_{\text{CM}}}$$

$$\Delta Q = U_{\text{CM}} - (U_1 + U_2) + \Delta L$$

$$\Delta Q = 0 \qquad \Delta L = p_2(0 - V_2) = -p_2 V_2$$

$$0 = U_{\text{CM}} - (U_1 + U_2) - p_2 V_2$$

$$U_{\text{CM}} = U_1 + U_2 + p_2 V_2 = U_1 + H_2$$

$$u_{\text{CM}} = g_1 u_1 + g_2 h_2$$

$$\begin{aligned} & +\Delta Q - \Delta L \\ & + \frac{\Delta Q}{m_{\text{CM}}} - \frac{\Delta L}{m_{\text{CM}}} \end{aligned}$$

$$c_{v_{\text{CM}}} T_{\text{CM}} = g_1 c_{v_1} T_1 + g_2 c_{p_2} T_2 \qquad T_{\text{CM}} = \frac{g_1 c_{v_1} T_1 + g_2 c_{p_2} T_2}{g_1 c_{v_1} + g_2 c_{v_2}}$$

$$p_{\text{CM}} = \frac{m_{\text{CM}} R_{\text{CM}} T_{\text{CM}}}{V}$$

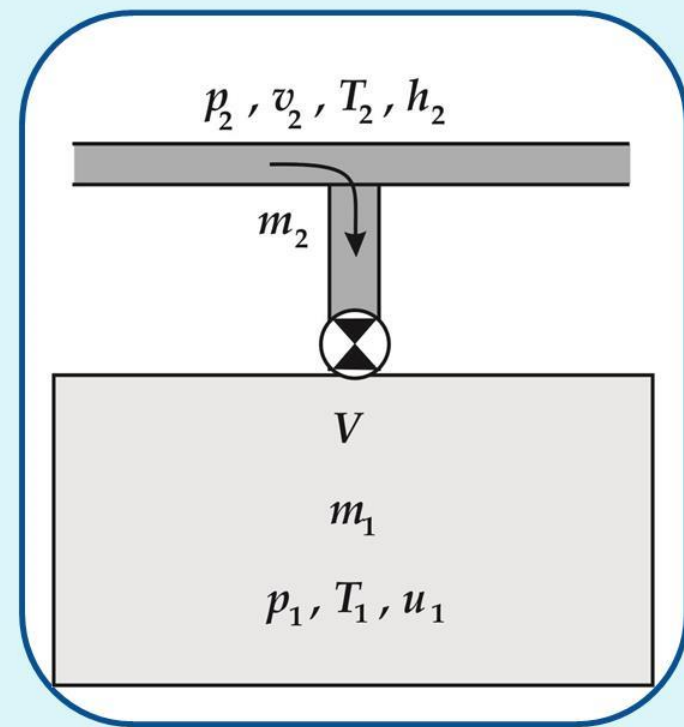
$$R_{\text{CM}} = g_1 R_1 + g_2 R_2$$

Оценка необратимости процесса через увеличение энтропии системы рассчитывается аналогично двум предыдущим процессам.

$$p_{\text{CM}} = \frac{m_{\text{CM}} R_{\text{CM}} T_{\text{CM}}}{V} \qquad m_{\text{CM}} = m_1 + m_2 \qquad 1 = g_1 + g_2$$

$$R_{\text{CM}} = g_1 R_1 + g_2 R_2$$

g_1, g_2 и T_{CM}



Термодинамика смесей и растворов

Лекция 12

Влажный воздух

Парогазовые смеси. Влажный воздух. Абсолютная и относительная влажность. Температура точки росы. Влагосодержание. h_d - диаграмма влажного воздуха. Термодинамические процессы с влажным воздухом (охлаждение и нагрев, смешение, сушка).

Влажным воздухом - смесь сухого воздуха и водяного пара.

Атмосферный воздух - механическая смесь различных газов (азота, кислорода, аргона и др.), составляющих сухую его часть, и небольшую часть водяных паров.

Состав сухой части атмосферного воздуха

Наименование компонента Химическое обозначение Содержание по объему, %

Азот	N_2	78,084
Кислород	O_2	20,9476
Аргон	Ar	0,934
Углекислый газ	CO_2	0,0314
Неон	Ne	0,001818
Гелий	He	0,000524
Метан	CH_4	0,00015
Водород	H_2	0,00005
Двуокись серы	SO_2	от 0 до 0,0001
Озон	O_3	$1 \cdot 10^{-6}$
Криптон	Kr	$1 \cdot 10^{-4}$
Ксенон	Xe	$8 \cdot 10^{-6}$
Радон	Rn	$6 \cdot 10^{-18}$

μ сухого воздуха по шкале углерода-12 = **28,9645** КГ/КМОЛЬ.

μ воды и водяного пара по шкале углерода-12 = **18,01528** КГ/КМОЛЬ.

В практике - влажный воздух при давлении близком к атмосферному в интервале температур, ограниченном снизу не слишком низкими температурами (не ниже -50°C).

При этих параметрах **сухой воздух** может находиться только в газообразном состоянии, тогда как **вода** может находиться в **паровой, жидкой** или **твердой** фазе в зависимости от температуры смеси.

Влажный воздух - смесь газов, один из которых — водяной пар при снижении температуры может переходить в другую фазу (жидкую или твердую) и вследствие этого выпадать из смеси (образовывать **водяной туман** в виде капелек или **ледяной туман** в виде кристалликов).

Поэтому количество водяного пара в рассматриваемой смеси не может быть произвольным; в зависимости от температуры и полного давления смеси количество водяного пара во влажном воздухе, как мы увидим ниже, не может превышать определенного значения.

Это - принципиальное отличие влажного воздуха от обычных газовых смесей.

Если давление водяного пара, находящегося в воздухе $p_{\text{п}}$, меньше давления насыщения при данной температуре p'' , то водяной пар является перегретым.

Влажный воздух, содержащий перегретый пар, называется **ненасыщенным** ($p_{\text{п}} > p''$).

Если давление водяного пара в воздухе равно давлению насыщения при данной температуре, то водяной пар находится в воздухе в состоянии насыщения.

Влажный воздух, содержащий сухой насыщенный пар, называется **насыщенным** ($p_{\text{п}} = p''$).

При дальнейшем изложении мы будем исходить из первого представления и относить понятие “пар” к газообразному состоянию водяного пара в воздухе, т.е. к перегретому и сухому насыщенному пару.

При охлаждении ниже температуры насыщения $t_s(p_{\text{п}})$ пар частично конденсируется, переходя в жидкую (капельки воды) или твердую (кристаллики льда) фазу.

Количество сухого воздуха в рассматриваемых далее процессах остается **постоянным**, количество воды – обычно меняется.

Поэтому удобно в качестве единицы, к которой относятся все остальные величины, выбрать 1 кг массы сухого воздуха.

$$B = p_{\text{с.в.}} + p_{\text{п}}$$

$$p_{\text{п}} \leq p_s$$

Величина p_s водяного пара во влажном воздухе определяется только температурой смеси.

Температура, до которой необходимо охлаждать ненасыщенный влажный воздух, чтобы содержащийся в нем перегретый пар стал насыщенным называется температурой точки росы (t_p).

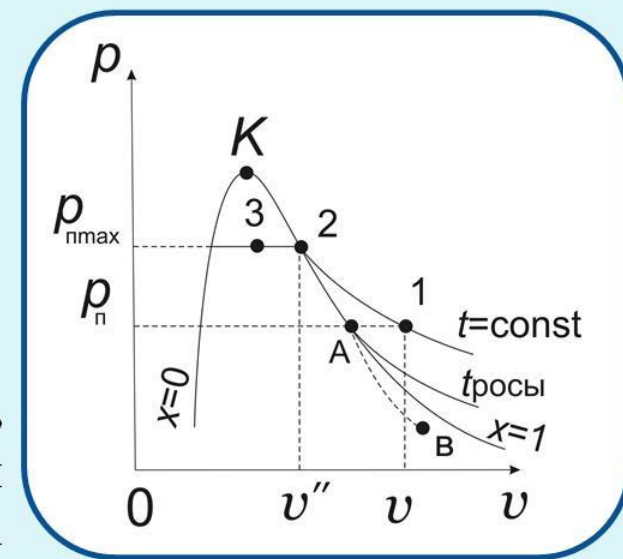
Абсолютной влажностью воздуха называют количество водяного пара (кг), содержащееся в 1 м^3 влажного воздуха.

$$D = \frac{m_{\text{п}}}{V} = \frac{1}{v_{\text{п}}} = \rho_{\text{п}}$$

Относительной влажностью воздуха φ называется отношение действительной абсолютной влажности воздуха $\rho_{\text{п}}$ к максимально возможной абсолютной влажности ρ_s при той же температуре

$$\varphi = \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_s} = \frac{D}{\rho_s}$$

$$\varphi = \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_s} = \frac{p_{\text{п}}}{p_s}$$



Влагосодержание влажного воздуха d - отношение массы водяного пара $m_{\text{п}}$, содержащегося во влажном воздухе, к массе сухого воздуха $m_{\text{с.в.}}$:

$$d = \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{с.в.}}} = \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{с.в.}}} = \frac{\mu_{\text{п}}}{\mu_{\text{с.в.}}} \frac{p_{\text{п}}}{p_{\text{с.в.}}} = \frac{\mu_{\text{п}}}{\mu_{\text{с.в.}}} \frac{p_{\text{п}}}{B - p_{\text{п}}}$$

$$\rho_{\text{п}} = \frac{p_{\text{п}}}{R_{\text{п}} T} = \mu_{\text{п}} \frac{p_{\text{п}}}{R_{\mu} T}$$

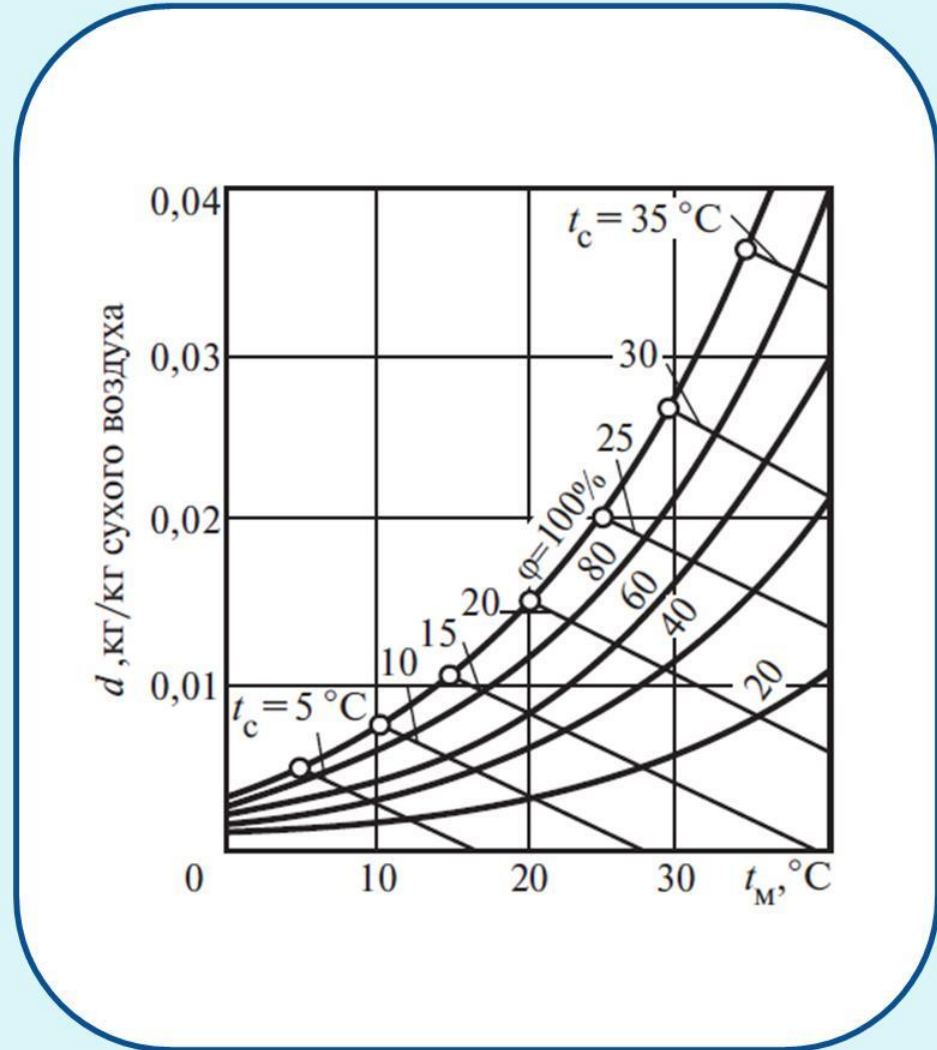
$$\rho_{\text{с.в.}} = \frac{p_{\text{с.в.}}}{R_{\text{с.в.}} T} = \mu_{\text{с.в.}} \frac{p_{\text{с.в.}}}{R_{\mu} T}$$

$$d = \frac{\mu_{\text{п}}}{\mu_{\text{с.в.}}} \frac{p_{\text{п}}}{B - p_{\text{п}}} = \frac{18,01528}{28,9645} \frac{p_{\text{п}}}{B - p_{\text{п}}}$$

$$d = 0.622 \frac{p_{\text{п}}}{B - p_{\text{п}}} = 0.622 \frac{\varphi \cdot p_s}{B - \varphi \cdot p_s}$$

$$d_s = 0.622 \frac{p_s}{B - p_s}$$

$$\psi = \frac{d}{d_s} = \frac{p_{\text{п}}}{p_s} \frac{B - p_s}{B - p_{\text{п}}} = \varphi \frac{B - p_s}{B - p_{\text{п}}} \text{ - степень насыщения } \psi \text{ влажного воздуха}$$



Плотность влажного воздуха

$$R = \frac{R_{\mu}}{\mu} = \frac{R_{\mu}}{r_{\text{с.в.}} \cdot 28,9645 + r_{\text{п}} \cdot 18,01528} = \frac{R_{\mu}}{\frac{B - p_{\text{п}}}{B} \cdot 28,9645 + \frac{p_{\text{п}}}{B} \cdot 18,01528}$$

$$R = \frac{R_{\mu}}{28,9645 - 10,94922 \cdot \frac{p_{\text{п}}}{B}}$$

$$\frac{B}{\rho} = RT = \frac{R_{\mu} \cdot T}{28,9645 - 10,94922 \cdot \frac{p_{\text{п}}}{B}}$$

$$\rho = \frac{28,9645 \cdot B - 10,94922 \cdot p_{\text{п}}}{R_{\mu} \cdot T}$$

Влажный воздух всегда легче, чем сухой.

$$\rho_{\text{с.в.}} = \frac{28,9645 \cdot B}{R_{\mu} \cdot T}$$

Калорические свойства влажного воздуха.

Энтальпия $(1 + d)$ кг влажного воздуха, которую мы обозначим h , равна сумме энтальпии 1 кг сухого воздуха $h_{\text{с.в.}}$ и энтальпии содержащихся в этом воздухе d кг водяного пара:

$$h = h_{\text{с.в.}} + h_{\text{п}} \cdot d$$

Энтальпия воды отсчитывается от 0°C . Энтальпию сухого воздуха также будем отсчитывать от 0°C .

$$h_{\text{п}} = r(0^\circ\text{C}) + \int_0^t c_{p_0}^{\text{п}} dt + \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp$$

Теплоемкость водяного пара - на изобаре $p_0 = 610,8 \text{ Па} = 0,006228 \text{ кгс/см}^2$ (давление насыщения при $t = 0^\circ\text{C}$), а последнее слагаемое представляет собой изменение энтальпии с ростом давления на изотерме t . Поскольку в данном случае водяной пар может рассматриваться как идеальный газ, то, учитывая, что теплоемкость и энтальпия идеальных газов не зависят от давления, а теплоемкость водяного пара в идеальном-газовом состоянии $c_{p_0}^{\text{п}}$ для рассматриваемого малого интервала температур может быть принята постоянной [$c_{p_0}^{\text{п}} = 1,93 \text{ кДж/ (кг}\cdot\text{К)}$]

$$h_{\text{п}} = r(0^\circ\text{C}) + c_{p_0}^{\text{п}} \cdot t$$

Внутренняя энергия воды в тройной точке (0,01 °С) равна нулю. В этом случае энтальпия воды при температуре 0 °С равна – 0,0400 кДж/кг ; это величина, пренебрежимо малая по сравнению с энтальпией водяного пара при этой температуре (2501 кДж/кг), так что для технических расчетов влажного воздуха можно считать, что энтальпия воды равна нулю при 0 °С, т.е. отсчитывается от 0 °С.

$$h_{\text{п}} = 2501 + 1.926 \cdot t$$

$$h_{\text{с.в.}} = c_{p_0}^{\text{с.в.}} \cdot t = 1.004 \cdot t$$

$$h = 1.004 \cdot t + d \cdot (2501 + 1.926 \cdot t)$$

В наиболее общем случае влажный воздух может содержать влагу не только в виде пара, но и в виде жидкости (туман) или льда (снег).

$$d_{\Sigma} = d + d_{\text{ж}} + d_{\text{т}}$$

$$h = h_{\text{с.в.}} + d \cdot h_{\text{п}} + d_{\text{ж}} \cdot h_{\text{ж}} + d_{\text{т}} \cdot h_{\text{т}}$$

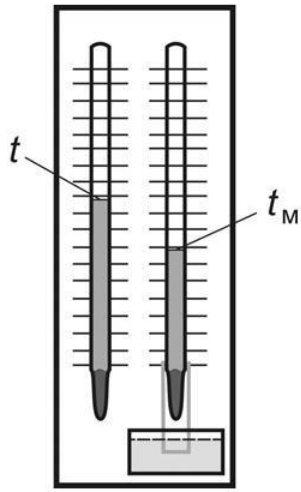
Теплоемкость воды при температурах 0÷100 °С можно принять 4,19 Дж/(кг·К)

Теплоты плавления льда 335 кДж/кг - энтальпия льда при 0 °С = - 335 кДж/кг,

Теплоемкость льда при 0 °С примерно = 2,1 кДж/(кг·К).

$$h = 1.004t + d \cdot (2501 + 1.926 \cdot t) + d_{\text{ж}} \cdot 4.187 \cdot t + d_{\text{т}} \cdot (-335 + 2.1 \cdot t)$$

Психрометр.

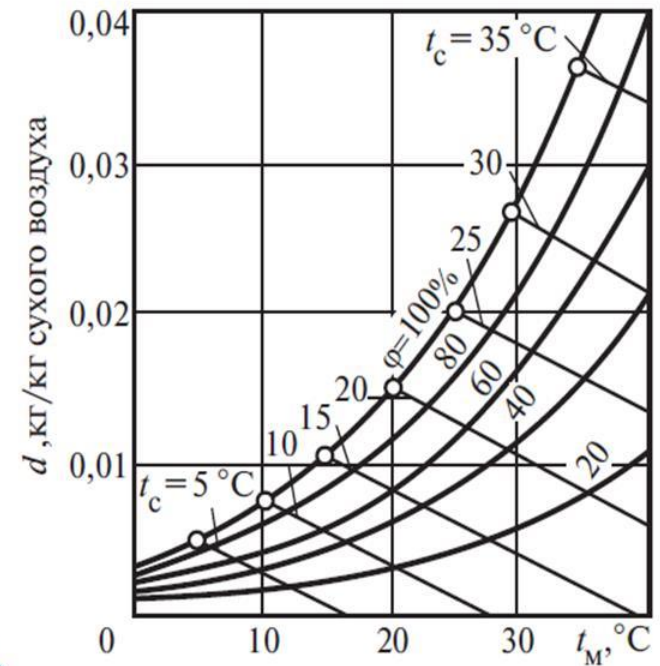


Без притока теплоты к мокрому термометру извне - температура влажной ткани снижалась бы до температуры насыщения воды при давлении, равном парциальному давлению водяного пара в воздухе (температура точки росы).

Неизменность температуры влажной ткани (равновесие) - не при температуре точки росы, а при несколько более высокой температуре. Эта температура носит название температуры мокрого термометра.

Экспериментальным путем - составляются специальные психрометрические диаграммы или таблицы. С их помощью можно по показаниям психрометра легко определить влагосодержание воздуха.

Психрометрическая диаграмма



h, d - диаграмма влажного воздуха 1918 г.



Леонид Константинович Рамзин (1887—1948) — советский инженер-теплотехник, изобретатель прямоточного котла. Лауреат Сталинской премии первой степени (1943).

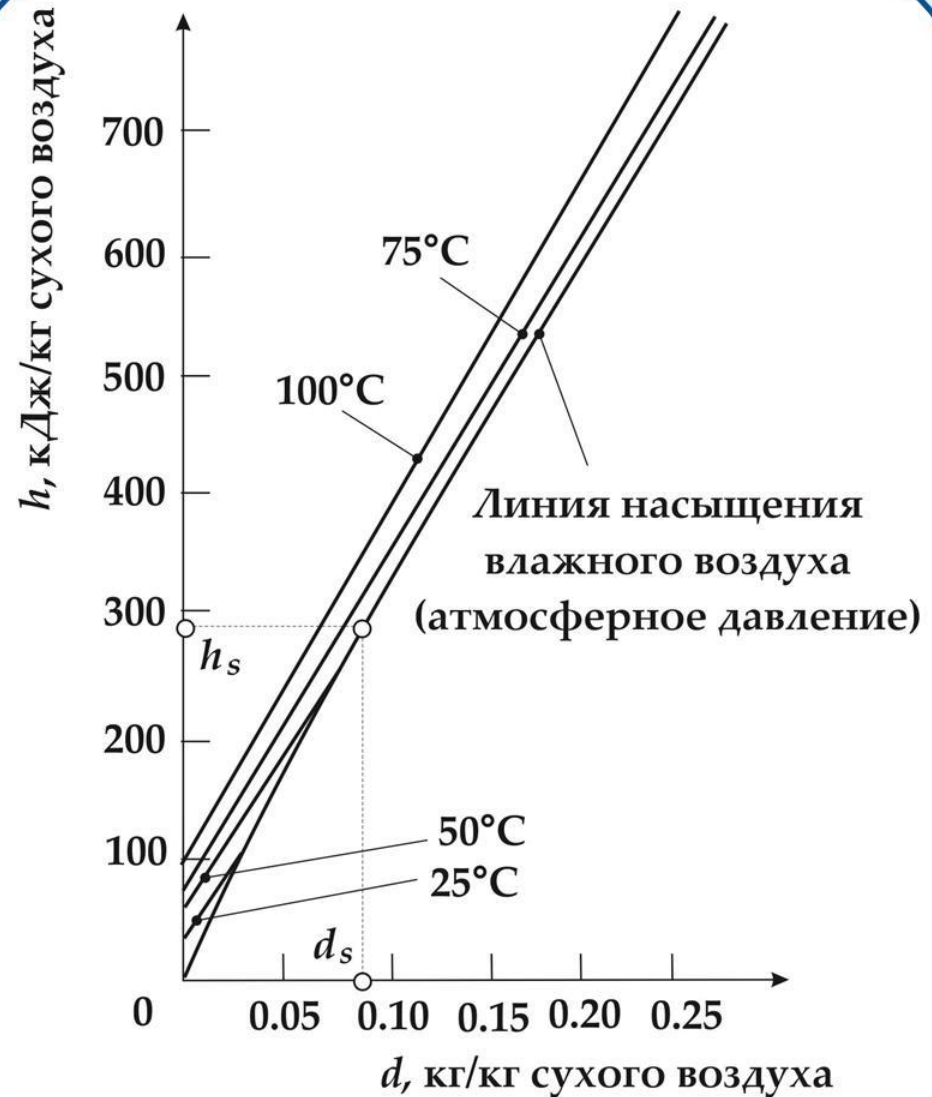
В 1943 году Рамзин вместе с академиком А.В.Щегляевым основал энергомашиностроительный факультет и кафедру котлостроения в Московском энергетическом институте. С 1944 года — заведующий кафедрой котлостроения в МЭИ.

$$\left(\frac{\partial h}{\partial d_{\text{II}}} \right)_t = r(0^\circ \text{C}) + c_{p_0}^{\text{II}} \cdot t$$

Изотермы
(ненасыщенного воздуха) — прямые.

Строится линия насыщения.

Энтальпия влажного воздуха сильно меняется с d_{II} , но сравнительно мало с t .



$$\varphi = \frac{d \cdot B}{(d + 0.622) p_s}$$

Линия $\varphi=100\%$, соответствующая влажному насыщенному воздуху, в h, d - диаграмме при $d=\infty$ стремится к изотерме 100°C , т.к. в этом случае p_s стремится к атмосферному давлению

$$\left(\frac{\partial h}{\partial d_s} \right)_t = c_{p_0}^{\text{ж}} \cdot t = 4.187 \cdot t$$

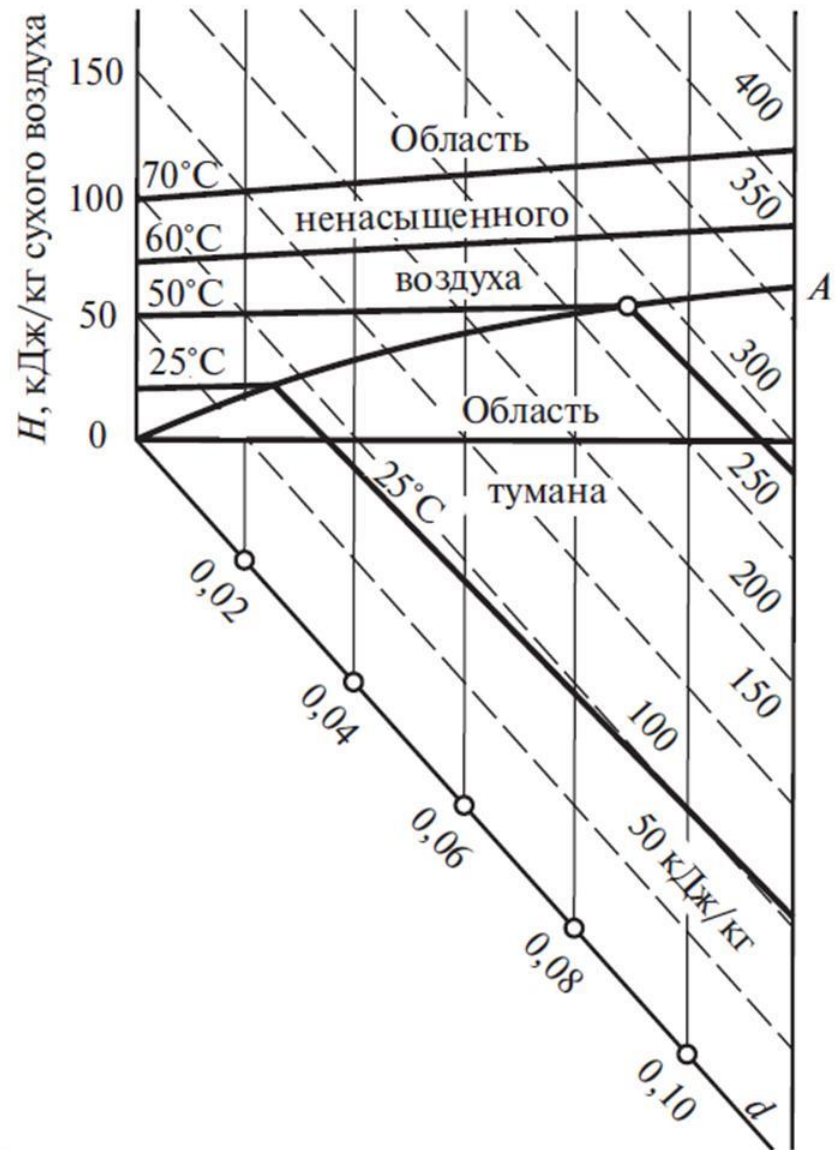


Изотермы в области насыщенного воздуха - прямые линии.

В области тумана изотерма 0°C совпадает с изоэнтальпой.

Для $t < 0^\circ\text{C}$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial d_s} \right)_t = -335 + 2.1 \cdot t \quad - \text{изотермы прямые линии и еще круче.}$$

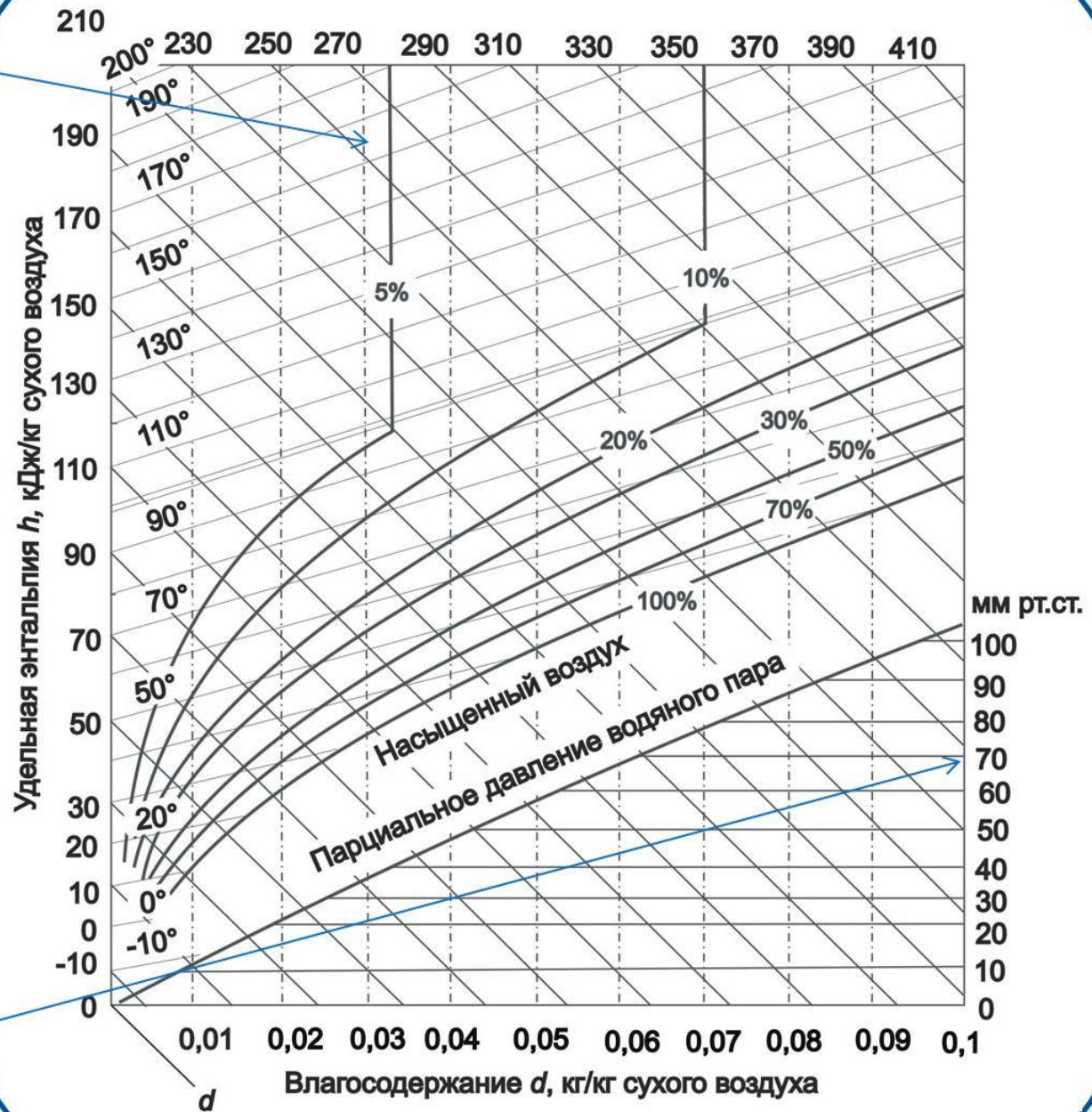


$$p_s = B$$

$$d = 0.622 \frac{\varphi p_s}{B - \varphi p_s} =$$

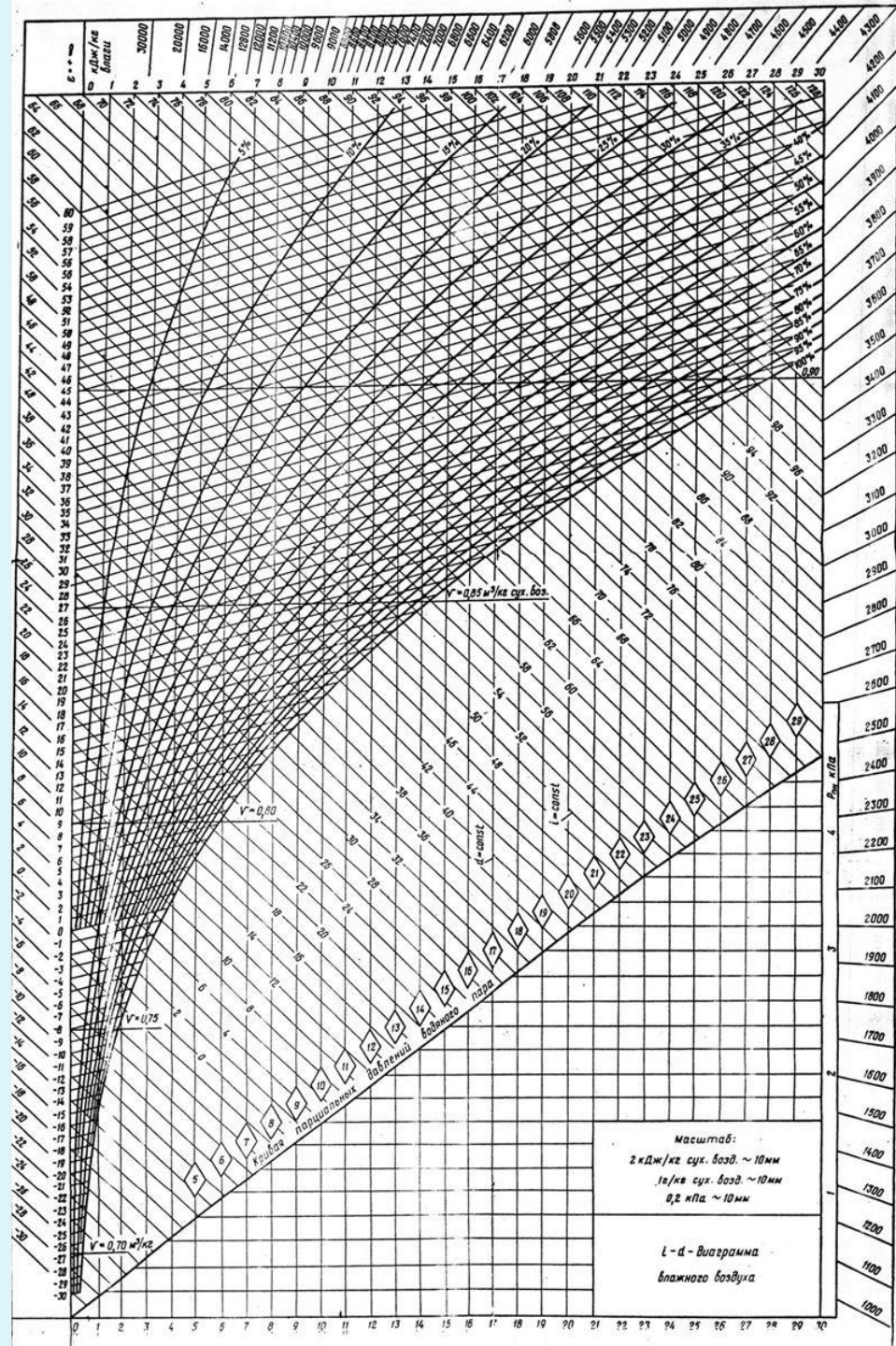
$$= 0.622 \frac{\varphi}{1 - \varphi} = const$$

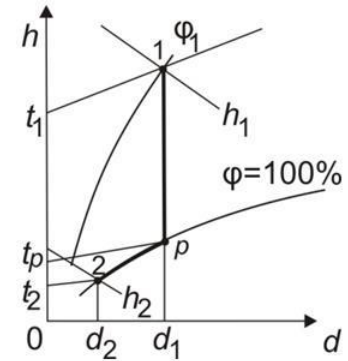
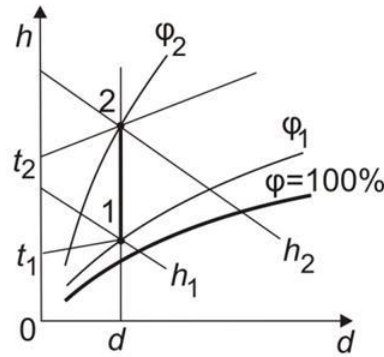
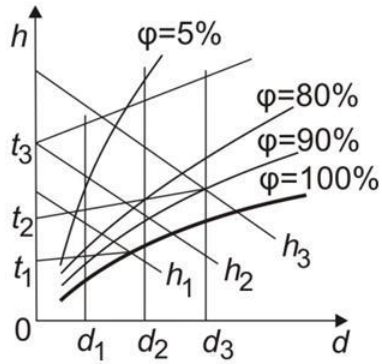
$\varphi = const$, выше $t = 100^\circ\text{C}$ -
вертикальные прямые



прямоугольная
диаграмма
зависимости p_{II} от d

Диаграмма построена для атмосферного давления $p = 745$ мм. рт.ст. (близкого к среднему давлению европейской части РФ), поэтому, если давление влажного воздуха отличается от этого значения, пользоваться $h-d$ - диаграммой для нахождения параметров влажного воздуха ($\varphi, h, d...$) нельзя, их надо рассчитывать по формулам.





$$\Delta q = h_2 - h_1, \frac{\text{кДж}}{\text{кг с.в.}}$$

$$h = 1.004 \cdot t + d \cdot (2501 + 1.926 \cdot t) + d_{\text{ж}} \cdot 4.187 \cdot t + d_{\text{т}} \cdot (-335 + 2.1 \cdot t)$$

$$\Delta Q = G_{\text{с.в.}} \cdot \Delta q = G_{\text{с.в.}} (h_2 - h_1), \frac{\text{кДж}}{\text{с}}$$

$$G_{\text{с.в.}} = \frac{G}{1+d}$$

$$\Delta Q = \frac{G}{1+d} (h_2 - h_1)$$

Смещение в потоке

$$G_{\text{CM}} = G_1 + G_2 + \dots + G_n$$

$$G_{\text{CM}} h_{\text{CM}} = G_1 h_1 + G_2 h_2 + \dots + G_n h_n$$

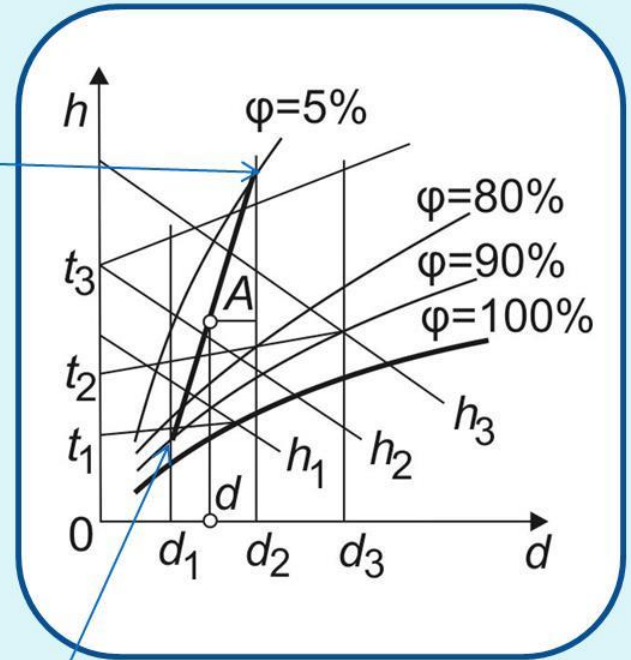
$$G_{\text{CM}} d_{\text{CM}} = G_1 d_1 + G_2 d_2 + \dots + G_n d_n$$

$$G_{\text{CM}} = G_1 + G_2$$

$$h_{\text{CM}} = \frac{G_1}{G_{\text{CM}}} h_1 + \frac{G_2}{G_{\text{CM}}} h_2 \left\{ \frac{G_1}{G_2} = \frac{d_2 - d}{d - d_1} = \frac{A - 2}{1 - 2} \right.$$

$$d_{\text{CM}} = \frac{G_1}{G_{\text{CM}}} d_1 + \frac{G_2}{G_{\text{CM}}} d_2$$

2



1