

Wykład 3

1. Substancje proste i czyste

2. Przemiany w systemie dwufazowym ciecz – para

2.1. Izobaryczne wytwarzanie pary wodnej; diagram T-v przy stałym ciśnieniu

2.2. Temperatura wrzenia cieczy, a ciśnienie pary nasyconej

2.3. Zależności T-v przy różnych ciśnieniach dla zmian fazy wody; punkt krytyczny

2.4. Wykresy fazowe T-v i P-v dla wody (dwa stany skupienia)

3. Wykres fazowy P-T dla substancji czystej dla trzech stanów skupienia; punkt potrójny, sublimacja

3.1. Wykresy fazowe T-v i P-v dla wody (trzy stany skupienia)

1. Substancje proste i czyste

W przemianach termodynamicznych zachodzących w urządzeniach cieplnych będących przedmiotem zainteresowania termodynamiki technicznej bierze udział czynnik termodynamiczny (roboczy). Czynnikami tym mogą być bardzo różne substancje, często występujące w różnych stanach skupienia.

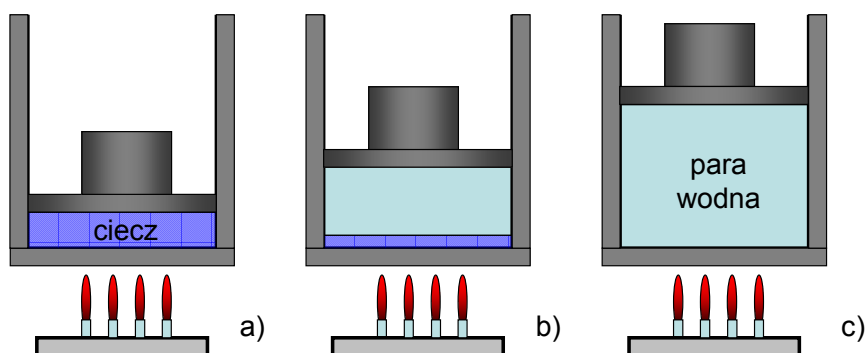
Substancja w jednym stanie skupienia, dla której możemy zaniedbać wkład do energii wewnętrznej pochodzący od efektów magnetycznych, elektrycznych, powierzchniowych, to substancja prosta.

Substancja jednorodna o ustalonym składzie chemicznym to substancja czysta lub jednoskładnikowa. Substancje czyste mogą istnieć w różnych stanach skupienia (fazach) takich jak stan skupienia lotny, ciekły i stały. Skład chemiczny substancji jest w każdym stanie skupienia taki sam. Gazy i pary to substancje w lotnym stanie skupienia. Charakteryzują się one tym, że są ściśliwe, w odróżnieniu od cieczy i ciał stałych, które uważane są za nieściśliwe. Przykładem substancji czystej o dużym znaczeniu jest woda, która występuje w trzech stanach skupienia (ciecz, lód i para wodna). Inne przykłady substancji czystych to gazy takie jak azot N_2 , czy tlen O_2 . Gazy i mieszaniny różnych gazów, jak np. powietrze, mogą być traktowane jak substancje czyste i proste pod warunkiem, że w układzie nie zachodzi zmiana fazy. Tak więc np. mieszanina ciekłej wody i pary wodnej w równowadze to będzie substancja czysta, ale nie prosta, ze względu na występowanie dwóch faz (stanów skupienia). Interesujące dla nas będą substancje ważne dla techniki i urządzeń cieplnych, a do tych należą substancje, które, przynajmniej w jednym stanie skupienia, są substancjami prostymi i czystymi, a w stanie lotnym także ściśliwymi.

2. Przemiany w systemie dwufazowym ciecz – para

2.1. Izobaryczne wytwarzanie pary wodnej; diagram T-v przy stałym ciśnieniu

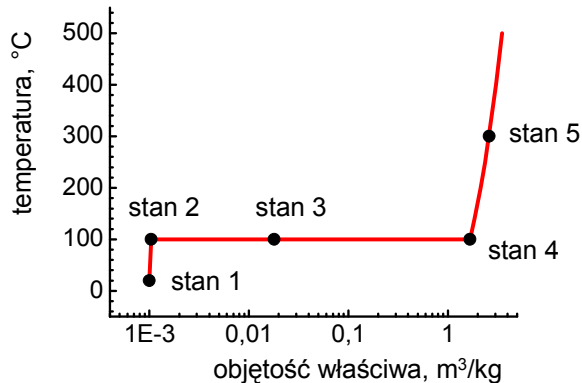
Rozważmy przemiany w systemie dwufazowym (ciecz-para) na przykładzie izobarycznego wytwarzania pary wodnej. Na Rys. 3.1 pokazano układ w trzech kolejnych stanach termodynamicznych ilustrujących zmiany zachodzące w trakcie przemiany izobarycznej, w trakcie której, wskutek dostarczania ciepła z grzejnika, woda (ciecz) jest przetwarzana na parę wodną.



Rys. 3.1. Układ pozwalający na izobaryczne wytwarzanie pary wodnej. Odpowiednio obciążony tłok utrzymuje w cylindrze stałe ciśnienie. Grzejnik dostarcza do układu ciepło. Początkowo, 3a), woda znajduje się w stanie ciekłym, potem, 3b), mamy mieszaninę wody i pary, a w końcu, 3c), samą parę wodną.

Rozważmy dokładniej zmiany, którym podlega ciecz znajdująca się w cylindrze. Przyjmijmy, że w stanie początkowym w cylindrze znajdował się 1 kg wody o temperaturze 20°C i

pod ciśnieniem 1 atm (101,33 kPa). Wodę w takim stanie nazywamy cieczą chłodną, gdyż jej temperatura jest niższa od temperatury wrzenia pod tym ciśnieniem, lub cieczą sprężoną, gdyż jej ciśnienie jest wyższe od ciśnienia, przy którym temperatura 20°C byłaby temperaturą wrzenia. Objętość właściwa wody w tym stanie wynosi 0,001 m³/kg. Stan ten oznaczmy jako stan 1 (Rys. 3.2)



Rys. 3.2. Wybrane stany termodynamiczne wody podgrzewanej przy stałym ciśnieniu, 101,33 kPa. W stanie 1 temperatura wody wynosi 20°C, w stanach 2, 3 i 4 100°C, w stanie 5, 300°C. Objętość właściwa w stanie 1 wynosi 0,001 m³/kg, w stanie 2, 0,00104 m³/kg, w stanie 3, 0,018 m³/kg (jakość pary 0,01, por. tekst), w stanie 4, 1,674 m³/kg (jakość pary 1, por. tekst) i w stanie 5, 2,604 m³/kg. Pokazane stany wyznaczają krzywą (czerwona linia) T-v procesu zmiany fazy woda-para wodna przy stałym ciśnieniu.

Przez pewien czas ciepło dostarczane do układu powoduje wzrost temperatury wody, obserwuje się także nieznaczny wzrost jej objętości, przy czym ciśnienie pozostaje stałe (Rys. 3.1a, przejście ze stanu 1 do stanu 2 na Rys. 3.2). Gdy temperatura wody osiągnie 100°C (stan 2, Rys. 3.2) woda zaczyna wrzeć w całej objętości. Dalszy dopływ ciepła powoduje zmianę fazy; ubywa wody, przybywa pary wodnej, obserwujemy także znaczny wzrost objętości (Rys. 3.1b), przy czym temperatura i ciśnienie nie zmieniają się; temperatura wynosi 100°C, a ciśnienie 101,33 kPa. Warto zauważyć, że odparowanie zaledwie 10 g wody (1% masy całej wody, stan 3 na Rys. 3.2) powoduje aż osiemnastokrotny wzrost objętości układu, do 0,018 m³. Parę w równowadze z cieczą, tak jak w stanie 3, nazywamy parą wilgotną, a stosunek masy pary do masy pary i cieczy, jej jakością. Po wyparowaniu całej wody w cylindrze znajduje się wyłącznie para wodna (Rys. 3.1c) a objętość układu rośnie do 1,674 m³ (stan 4 na Rys. 3.2). Parę wodną w stanie 4 nazywamy parą suchą (nie ma już wody, jakość równa 1). Dalszy dopływ ciepła powoduje wzrost temperatury pary wodnej; ale ciśnienie pozostaje w dalszym ciągu stałe (101,33 kPa). Parę wodną o temperaturze wyższej niż temperatura wrzenia przy danym ciśnieniu nazywamy parą przegrzaną. Gdy temperatura pary osiągnie wartość 300°C, objętość właściwa (czyli objętość całkowita 1 kg wody) osiągnie wartość 2,604 m³/kg (stan 5 na Rys. 3.2). Warto zwrócić uwagę, że przedstawiony na Rys. 3.2 proces, przebiegający od stanu 1 do stanu 5, można byłoby odwrócić, przy czym proces przebiegałby po tej samej drodze. Uwolnione (pobrane) z układu ciepło przy procesie odwrotnym, byłoby przy tym dokładnie równe ciepłu dostarczonemu do układu przez grzejnik w procesie prostym.

2.2. Temperatura wrzenia cieczy, a ciśnienie pary nasyconej

Wspomnieliśmy, że temperatura wrzenia wody pod ciśnieniem 101,33 kPa wynosi 100°C; 99,980°C wg. programu TEST, www.thermofluids.net. Nie przejmujemy się za bardzo tą małą różnicą; obowiązująca konwencja przyjmuje dla skali Celsjusza jeden punkt odniesienia (punkt potrójny wody, 0,01°C) i stopień równy stopniowi skali bezwzględnej (kelwin). W tej skali temperatura wrzenia wody pod ciśnieniem 1 atm jest bardzo bliska 100°C ale jest to wynik doświadczenia, a nie definicji, jak dawniej. Zależność temperatury wrzenia od ciśnienia zewnętrznego, wyliczoną z programu TEST, pokazano na Rys. 3.3 i w Tabeli 1.

O cieczy w stanie wrzenia w równowadze termodynamicznej z własną parą, mówimy, że jest cieczą nasyconą, a temperaturę wrzenia w tych warunkach nazywamy temperaturą nasycenia.

Podobnie, dla danej temperatury, ciśnienie pary nasyconej w równowadze z wrzącą cieczą nazywamy ciśnieniem nasycenia.

TABELA 1

Zależność temperatury wrzenia wody od ciśnienia zewnętrznego.

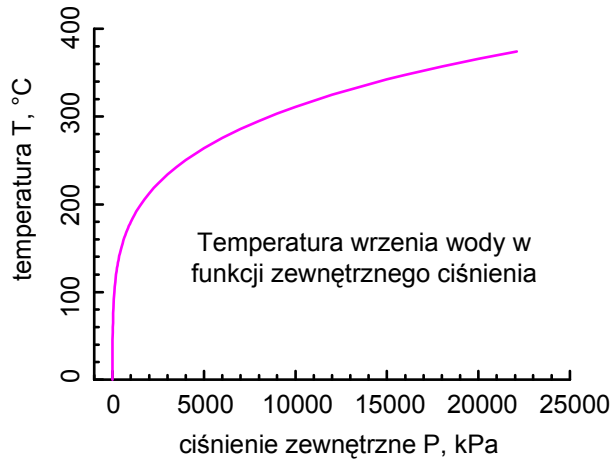
TEMPERATURA WRZENIA WODY (°C)	CIŚNIENIE ZEWNĘTRZNE (kPa)
-10 (sublimacja)	0,2602
0	0,6113
10	1,2276
20	2,339
30	4,246
40	7,384
50	12,35
100	101,3
150	475,9
200	1553,8

Ponieważ zewnętrzne ciśnienie (atmosferyczne) zmienia się z wysokością, można oczekiwać zmiany temperatury wrzenia z wysokością. Zależność taką przedstawiono w Tabeli 2.

TABELA 2

Zmiana ciśnienia atmosferycznego i temperatury wrzenia wody z wysokością nad poziom morza

WYSOKOŚĆ (m)	CIŚNIENIE (kPa)	TEMPERATURA (°C)
0	101,33	100,0
1000	89,55	96,5
2000	79,50	93,3
5000	54,05	83,3
10000	26,50	66,3
20000	5,53	34,7



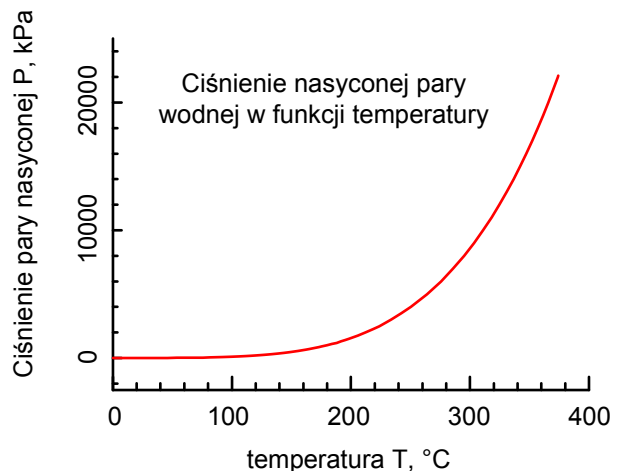
Rys. 3.3. Zależność temperatury wrzenia wody od zewnętrznego ciśnienia.

Warto zwrócić uwagę, że z punktu widzenia wrzącej wody nie jest istotne, jaki procent czynnika lotnego stanowi para wodna; jeśli dla danej temperatury para wodna stanowi mniej niż 100% czynnika lotnego, to nie ma stanu równowagi pomiędzy cieczą i jej parą i cieczy będzie ubywać, choć nie obserwujemy wrzenia.

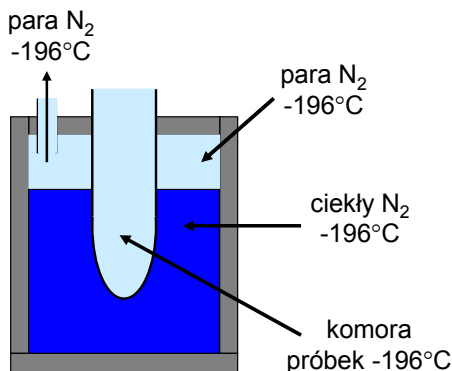
Z sytuacją taką mamy do czynienia wtedy, gdy tzw. wilgotność względna powietrza jest niższa niż 100%. Jeśli temperatura powietrza spadnie do takiej wartości, przy której ciśnienie pary wodnej w powietrzu będzie równe ciśnieniu nasycenia (czyli wrzenia wody przy takim ciśnieniu zewnętrznym) wilgotność względna powietrza wyniesie 100% i temperatura będzie odpowiadała tzw. punktowi rosy. Częstkowe (parcjalne) ciśnienie pary wodnej, a zatem także bezwzględna jej zawartość w powietrzu, mogą przy tym być, zależnie od temperatury, bardzo niskie. Zależność ciśnienia nasycenia pary wodnej od temperatury otoczenia przedstawiono na Rys. 3.4.

Rys. 3.4. Zależność ciśnienia nasyconej pary wodnej od temperatury otoczenia.

Warto zwrócić uwagę, że choć tym samym wartościom np. ciśnienia, odpowiadają na obu wykresach pokazanych na Rys. 3.3 i 3.4, te same wartości temperatur, różnica pomiędzy nimi nie sprowadza się tylko do formalnej zamiany osi X i Y.



Interesujące i ważne praktyczne zastosowanie zależności temperatury wrzenia cieczy od ciśnienia zewnętrznego przedstawiono na Rys. 3.5.

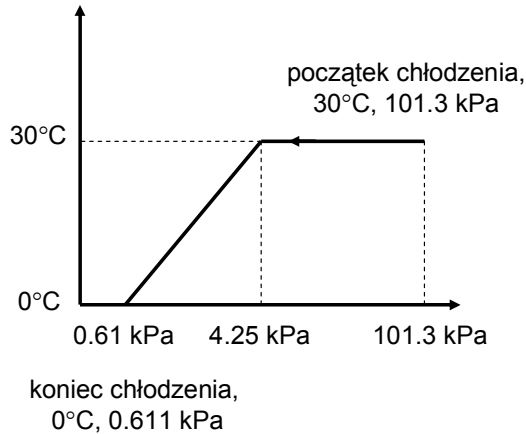


Rys. 3.5. Kriogeniczne zastosowanie ciekłego azotu. Wewnątrz kriostatu znajduje się komora próbek zanurzona w ciekłym azocie. Przestrzeń nad azotem jest wypełniona nasyconą parą azotu, który może wydostać się na zewnątrz przez ujście pokazane na rysunku. Ciśnienie wewnątrz kriostatu jest równe ciśnieniu zewnętrznemu.

Temperatura wrzenia azotu pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi -196°C (77,4 K). W kriostacie ciekły azot jest w równowadze termodynamicznej ze swoją parą nasyconą, która jest w równowadze mechanicznej (równość ciśnień) z powietrzem na zewnątrz kriostatu. Intensywność

parowania ciekłego azotu zależy od ilości ciepła dopływającego z zewnątrz do kriostatu. Temperatura wewnątrz komory próbek wynosi -196°C ($77,4\text{ K}$).

Na Rys. 3.6 przedstawiono praktyczne zastosowanie zależności temperatury nasycenia w układzie woda – para wodna, od ciśnienia pary nasyconej. Zastosowanie to, to tzw. chłodzenie próżniowe.

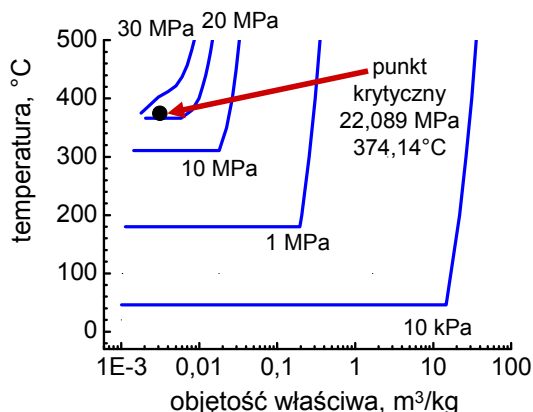


Rys. 3.6. Zależność temperatury nasycenia wody od ciśnienia pary nasyconej. Chłodzenie produktów, przy zewnętrznej temperaturze 30°C rozpoczyna się przy ciśnieniu w komorze $4,25\text{ kPa}$. Żeby uniknąć zamarznięcia wody w produktach nie należy odpompowywać komory do ciśnienia niższego niż $0,61\text{ kPa}$ (punkt potrójny wody).

Produkty, które zamierzamy schłodzić, umieszczamy w komorze, z której odpompowujemy powietrze. Gdy ciśnienie w komorze spadnie poniżej ciśnienia $4,25\text{ kPa}$ (dla temperatury około 30°C) rozpoczyna się intensywne parowanie wody zawartej w produktach. Ze względu na dużą wartość ciepła parowania wody oznacza to także intensywne odprowadzanie ciepła ze schładzanych produktów żywnościowych i, w konsekwencji, obniżenie ich temperatury. Nadają się do tej metody schładzania szczególnie dobrze produkty o dużej powierzchni (jak sałata), ale stosuje się ją także do innych warzyw, owoców itd. Żeby zapobiec dużej utracie wody i przesuszaniu produktów, przed zastosowaniem tej metody stosuje się pryskanie wodą. Po schłodzeniu próżniowym produkty foliuje się i przechowuje w obniżonej temperaturze.

2.3. Zależności T-v przy różnych ciśnieniach dla zmian fazy wody; punkt krytyczny

Pomiary temperatur i objętości właściwych dla nasyconej wody w równowadze z nasyconą, wilgotną lub suchą parą wodną podobne do tych z Rys. 3.2 można wykonać także dla innych ciśnień. Wyniki takich pomiarów wyglądałyby tak, jak to przedstawiono na Rys. 3.7, na podstawie obliczeń wykonanych przy pomocy programu TEST.



Rys. 3.7. Wykresy ilustrujące zmiany wartości parametrów charakteryzujących układ ciecz – para na przykładzie wody towarzyszące zmianie stanu skupienia podczas podgrzewania izobarycznego dla różnych ciśnień.

Na rysunku tym skrajne punkty prostoliniowego poziomego odcinka odpowiadają cieczy nasyconej (dla lewego punktu) i parze nasyconej suchej (dla prawego punktu) podczas gdy sam odcinek odpowiada parze wilgotnej. Długość odcinka, świadcząca o różnicy objętości właściwych charakteryzujących te dwa stany, staje się coraz krótsza w miarę wzrostu ciśnienia. Dla ciśnienia $22,089\text{ MPa}$ (dla wody) odcinek ten redukuje się do jednego punktu co oznacza, że para i woda współistnieją co prawda w równowadze termodynamicznej ale stan pary i cieczy nasyconej są identyczne. Dla ciśnień

wyższych od 22,089 MPa (dla wody) nie istnieje punkt, w którym następuje zmiana fazy ciec-z-para. Ciśnieniu 22,089 MPa odpowiada temperatura 374,14°C, a objętość właściwa wody w tym punkcie wynosi 0,003155 m³/kg.

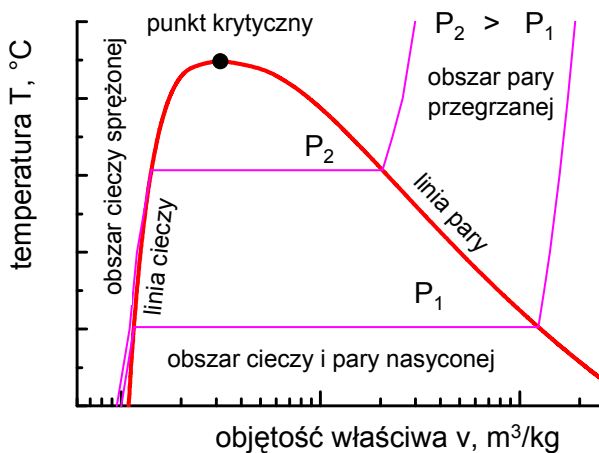
Wartości te definiują tzw. punkt krytyczny. Jeśli ciśnienie substancji czystej jest wyższe niż odpowiednia wartość dla punktu krytycznego, substancja wykazuje ciągłą zmianę gęstości ze zmianą wartości temperatury i nie ma granicy rozdzielającej chłodną ciecz od przegrzanej pary. Nadal jednak używa się nazwy „chłodna ciecz” dla temperatur niższych lub „przegrzana para” dla temperatur wyższych od temperatury krytycznej.

Różnym punktom na poziomym odcinku izobary (która jest tutaj jednocześnie izotermą) charakteryzującym się różną objętością właściwą, odpowiada różny stopień suchości (lub stopień jakości) pary, który definiujemy jako stosunek masy pary do masy pary i cieczy.

Warto zauważyć, że objętość układu rośnie z temperaturą przy stałym ciśnieniu (w obszarze pary wilgotnej rośnie nawet przy zerowym wzroście temperatury z dopływem ciepła) i maleje z rosnącym ciśnieniem przy stałej temperaturze.

2.4. Wykresy fazowe T-v i P-v dla wody (dwa stany skupienia)

Wykres fazowy T-v dla wody, stanowiący uogólnienie wykresów pokazanych na Rys. 3.7 pokazano na Rys. 3.8. Warto zwrócić uwagę, że linia cieczy nasyconej przedstawia temperaturę wrzenia cieczy przy danym ciśnieniu zewnętrznym (brak pary), odpowiada zatem krzywej z Rys. 3.3, natomiast linia pary nasyconej przedstawia ciśnienie pary nasyconej przy danej temperaturze zewnętrznej (brak cieczy), odpowiada zatem krzywej z Rys. 3.4.

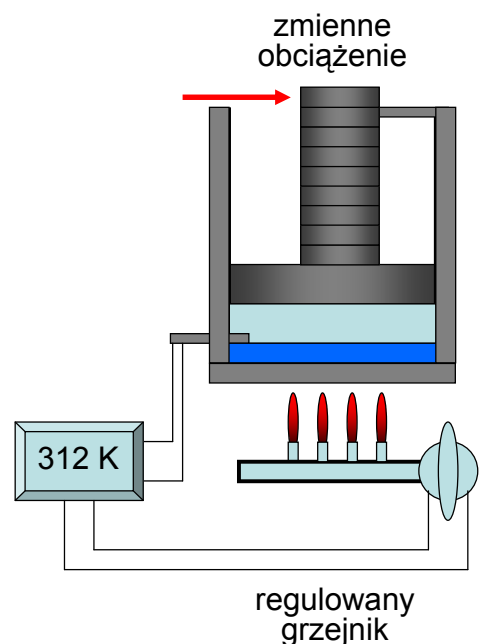


Rys. 3.8. Wykres fazowy T-v dla układu ciecz-para na przykładzie wody. Linia cieczy i linia pary oddzielają obszar cieczy i pary nasyconej od obszaru cieczy sprężonej i pary przegrzanej. Obie linie łączą się w punkcie krytycznym. Na rysunku pokazano dwie izobary przy czym $P_2 > P_1$.

Wykresy T-v nadają się dobrze do śledzenia zmian parametrów termodynamicznych opisujących stan układu (T, v) dla przemiany izobarycznej, kiedy poruszamy się wzdłuż izobar (na Rys. 3.8 pokazano dwie izobary). Czasami, np. dla przemiany izotermicznej, wygodniej jest stosować diagram P-v.

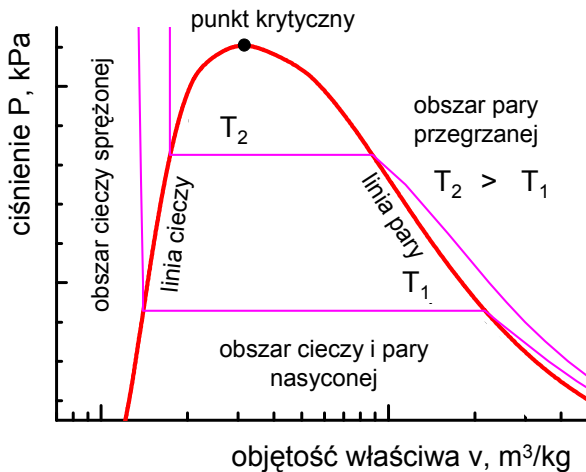
Rys. 3.9. Układ do realizacji przemiany izotermicznej dla systemu ciecz – para.

Zrealizować przemianę izotermiczną można w układzie pokazanym symbolicznie na Rys. 3.9.



Zmniejszając obciążenie tłoka, powodujemy spadek ciśnienia w cylindrze i zwiększenie jego objętości co z kolei musiałoby spowodować obniżenie temperatury. Wówczas czujnik temperatury załączy grzejnik, żeby utrzymać stałą temperaturę. Po ustabilizowaniu się układu (zakładamy, że jesteśmy blisko równowagi, przemiana quasi-równowagowa) znowu zmniejszamy obciążenie tłoka itd, aż do osiągnięcia założonego stanu końcowego.

Wykres fazowy P-v wraz z izotermami dla dwóch temperatur w układzie ciecz – para, pokazano na Rys. 3.10.



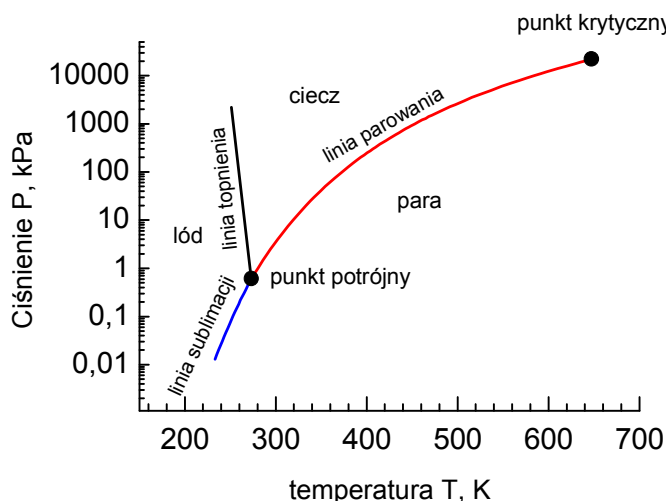
Rys. 3.10. Wykres fazowy P-v dla układu ciecz – para na przykładzie wody. Linie cieczy i pary oddzielają obszar cieczy sprężonej i pary przegrzanej od obszaru cieczy i pary nasyconej (pary wilgotnej). Na rysunku pokazano dwie izotermy dla temperatur $T_2 > T_1$.

W obszarze cieczy i pary nasyconej, izotermy są także izobarami, podobnie jak dla wykresu fazowego T-v, pokazanego na Rys. 3.8, gdzie izobary, w obszarze cieczy i pary nasyconej, są także izotermami. Powyżej punktu krytycznego, tzn.

dla punktów (stanów) leżących powyżej izotermy krytycznej, przechodzącej przez punkt krytyczny, nie ma fazy ciekłej. Warunkiem koniecznym dla skroplenia gazu jest odpowiednie obniżenie temperatury (do temperatury niższej od temperatury krytycznej).

3. Wykres fazowy P-T dla substancji czystej dla trzech stanów skupienia; punkt potrójny, sublimacja

Wiadomo, że woda występuje w trzech stanach skupienia. W temperaturze 0,01°C (273,15 K) ciśnienie nasycenia przy zerowej jakości (nie ma pary) wynosi 0,6113 kPa. Dalszy transfer ciepła z układu spowodowałby zamarzanie wody (przejście fazowe ciekła woda – lód), a więc pojawienie się trzeciego stanu skupienia, fazy stałej. Punkt ten, w którym współistnieją ze sobą trzy stany skupienia, nazywamy punktem potrójnym. Przy wyższym ale stałym ciśnieniu transfer ciepła z układu, po osiągnięciu stanu cieczy nasyconej (nie ma już pary), powoduje obniżenie temperatury i, w końcu, również wystąpi przejście fazowe woda – lód. Wykres fazowy P-T pokazujący zależność ciśnienia od temperatury dla różnych stanów skupienia wody, pokazano na Rys. 3.11.



Rys. 3.11. Wykres fazowy P-T dla wody. Wykres pokazuje w jakich warunkach mogą istnieć (współistnieć) trzy fazy, ciecz, para i lód.

Wzdłuż każdej z linii pokazanych na tym wykresie mogą ze sobą współistnieć w równowadze termodynamicznej dwa stany skupienia. I tak linia parowania to linia równowagi

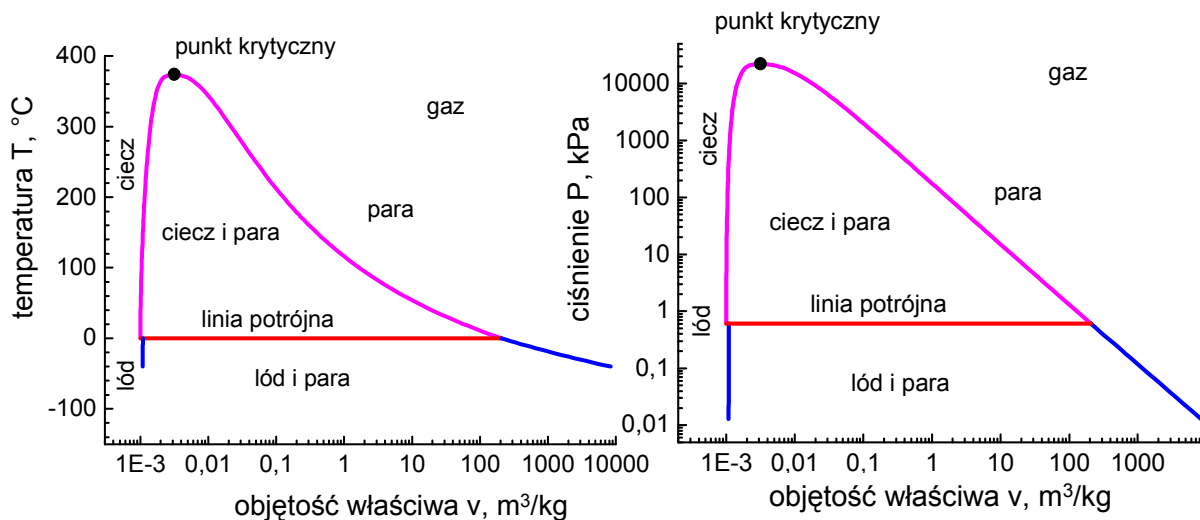
między cieczą i parą, linia topnienia to linia równowagi między lodem i cieczą, i linia sublimacji to linia równowagi między parą i lodem. Linia parowania (albo wrzenia) kończy się z jednej strony punktem krytycznym. Wszystkie trzy linie zbiegają się w punkcie potrójnym, który jest jedynym punktem, w którym współistnieją ze sobą, w warunkach równowagi termodynamicznej, trzy stany skupienia.

Wzdłuż linii sublimacji mamy równowagę termodynamiczną między lodem i parą wodną nasyconą. Ciśnienie pary będzie miało ściśle określoną wartość zależną od temperatury (jak pokazuje Rys. 3.11). Istnienie równowagi termodynamicznej między lodem i parą nasyconą jest możliwe dzięki zjawisku sublimacji, które polega na przejściu lodu w fazę lotną z pominięciem fazy ciekłej jak i istnieniu procesu odwrotnego, czyli resublimacji. Chociaż zmiany objętości właściwej pomiędzy lodem i parą są znacznie większe niż w przypadku cieczy i pary, wykorzystanie techniczne tego faktu nie jest łatwe ze względu na znacznie niższą wydajność procesu sublimacji w porównaniu z zachodzącym w całej objętości procesem wrzenia. (Proces parowania, zachodzący przy niższej niż 100% wilgotności względnej, będzie znacznie mniej wydajny od procesu wrzenia; wrzenie czyli przemiana woda – para zachodząca w całej objętości, jest tutaj powstrzymywana przez ciśnienie zewnętrzne czynnika innego niż para wodna, np. powietrze atmosferyczne. Z sublimacją, jak sobie łatwo wyobrazić, będzie jeszcze gorzej.)

Każdemu punktowi trzech wymienionych linii na wykresie fazowym P-T odpowiadają dwa stany graniczne, pomiędzy którymi występuje nieskończenie wiele różniących się stanów (podobnie jak dla układu ciecz – para), którym odpowiadają różne udziały obu faz. Potrzebny jest trzeci parametr, np. objętość właściwa, żeby te stany rozróżnić.

3.1. Wykresy fazowe T-v i P-v dla wody (trzy stany skupienia)

Na Rys. 3.12 i 3.13 przedstawiono wykresy fazowe T-v i P-v dla wody w trzech stanach skupienia. Na rysunkach pominięto przejście fazowe lód – ciecz w celu zachowania przejrzystości rysunków.



Rys. 3.12. Wykres fazowy T-v dla układu lód-woda-para wodna.

Rys. 3.13. Wykres fazowy P-v dla układu lód-woda-para wodna

Nieciągłość linii cieczy i lodu wynika z różnicy objętości; woda zamarzając, powiększa swoją objętość właściwą (linie niebieskie przesunięte w prawo).