

Kilka uwag o parze przesyconej

przez

K. Olearskiego i L. Silbersteina.

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydziału matem.-przyr. dnia 14 czerwca 1897 r.
referował czł. Witkowski.

Doświadczenie własności par przesyconych, ciepła skroplenia i w ogóle warunków oraz ilości będących w związku z jej przejściem w stan ciekły jest trudne, a pod pewnym względem nawet niemożliwe. Wskutek tego pozostaje w niektórych przypadkach jedyna droga: wysnuwanie wniosków z teorii opartej na innych, skądinąd znanych a pewnych faktach, t. j. pośrednie poznawanie własności z ich związku z innymi już znanymi własnościami. Kilka podobnych, łatwo nasuwających się, drobnych uwag podajemy w następujących wierszach.

Wiadomo, że równanie stanu pary może być stosowane poza temi granicami, w których ciało zwykle się w stanie lotnym znajduje. Z takiego zastosowania, pomyślanego przez Maxwella¹⁾ a następnie dokonanego przez Plancka i Clausiusa²⁾ udało się nawet znaleźć teoretycznie związek między ciśnieniem a temperaturą pary w stanie nasycenia.

W części dyagramatu odpowiadającej mieszaninie cieczy i pary może punkt obrany spólrzędniemi swojemi wyrażać również stan cieczy przegrzanej albo pary przesyconej.

¹⁾ Nature 1875.

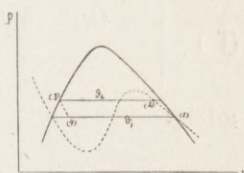
²⁾ Wied. Ann. 9, 15.

Rozważmy w układzie spólrzędnych prostokątnych p, v dwie linie izotermiczne, odpowiadające temperaturom ϑ_1 i ϑ_2 (patrz fig.); niech będzie

$$(1) \quad \vartheta_2 > \vartheta_1$$

Wykonajmy następujący cykl złożony z czterech procesów:

I. Z punktu 1, leżącego na granicy części krzywej i prostej izotermi ϑ_1 i wyobrażającego stan, w którym para zaczyna przechodzić w mieszaninę pary i cieczy, przejdźmy wzdłuż izotermi teoretycznej ϑ_1 do punktu 2, w którym izoterma teoretyczna ϑ_1 przecina się z częścią prostoliniąną izotermi rzeczywistej ϑ_2 . Ilość ciepła jaką należy układowi (zakładamy zawsze masę równą 1 kg.) z zewnątrz doprowadzić na drodze 12 oznaczamy przez Q_{12} ; Q_{12} jest ilością ujemną. Ilość ciepła jaką należy doprowadzić układowi w punkcie 2, aby parę zamienić na odpowiednią mieszaninę cieczy i pary (i jednocześnie przejść od temperatury ϑ_1 do ϑ_2) oznaczmy przez Δ_2 .



II. Z punktu 2 przejdźmy wzdłuż prostoliniąnej części izotermi rzeczywistej ϑ_2 do punktu 3, w którym kończy się część prostoliniąna, a zaczyna część krzywa. Odnośną ilość ciepła oznaczmy przez Q_{23} .

III. Z punktu 3 przejdźmy po linii adyabatycznej mieszaniny cieczy i pary do punktu 4 leżącego na części prostoliniąnej izotermi rzeczywistej ϑ_1 . Odnośna ilość ciepła będzie $Q_{34} = 0$.

IV. Wreszcie przejdźmy z punktu 4 wzdłuż części prostej izotermi rzeczywistej ϑ_1 do punktu początkowego 1. Odnośna ilość ciepła niech będzie równą Q_{41} .

Do cyklu tego, nieodwracalnego, możemy zastosować zasadę zachowania energii, która da nam równanie:

$$Q_{12} + Q_{23} + Q_{41} + \Delta_2 = \int_{(1234)} p dv. \quad (I)$$

Ciśnienie wzdłuż drogi $\overline{41}$ jest stale równe p_1 , wzdłuż $\overline{23}$ stale równe p_2 , tak iż

$$p_2 > p_1. \quad (2)$$

Δ_2 jest ciepłem, które należy doprowadzić układowi w punkcie 2, t. j. przy stałej objętości v_2 i stałym ciśnieniu p_2 , aby układ przeprowadzić z temperatury niższej ϑ_1 do wyższej ϑ_2 , t. j.

$$\Delta_2 = \int_{\vartheta_1, (v_2, p_2)}^{\vartheta_2, (v_2, p_2)} \left[\frac{\partial \Delta_2}{\partial \vartheta} \right] d\vartheta. \quad (3)$$

Według znanych twierdzeń mamy:

$$(4) \quad Q_{23} = -\vartheta_2(v_2 - v_3) \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_2,$$

$$(5) \quad Q_{41} = -\vartheta_1(v_4 - v_1) \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_1,$$

a więc, według (I):

$$(I') \quad \begin{cases} Q_{12} - \vartheta_2(v_2 - v_3) \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_2 - \vartheta_1(v_4 - v_1) \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_1 + \Delta_2 = \\ = p_2(v_3 - v_2) + p_1(v_1 - v_4) + I_{12} + I_{34}, \end{cases}$$

gdzie:

$$(6) \quad I_{12} = \int_{v_1}^{v_2} p dv, \quad \vartheta = \vartheta_1, \quad \text{izoterma teoret.},$$

$$(7) \quad I_{34} = \int_{v_3}^{v_4} p dv, \quad \text{adyabata.}$$

W równaniu ogólnem (I') możemy zastąpić ilość Q_{12} przez

$$(8) \quad Q_{12} = \int_{v_1}^{v_2} \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right) dv. \\ \text{(z różni. stanu przy } v = \text{const.)}$$

Dla obliczenia wyrazu $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)$ w równaniu (8) możemy zastosować równanie Clausius'a¹⁾:

$$(9) \quad \left(p + \frac{C}{\vartheta(v + \beta)^2} \right) (v - \alpha) = R\vartheta; \quad C, \alpha, \beta, R = \text{const.}$$

Różniczkując równanie to ze względu na ϑ i uważając v jako ilość stałą, otrzymamy:

$$(10) \quad (v - \alpha) \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right) - \frac{C}{\vartheta^2(v + \beta)^2} \right\} = R,$$

a więc:

$$(11) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right) = \frac{R}{v - \alpha} + \frac{C}{\vartheta^2(v + \beta)^2}.$$

Ponieważ zaś na drodze $\bar{12}$ temperatura stale równa się ϑ_1 , mamy:

$$(12) \quad Q_{12} = \vartheta_1 \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right) dv, \\ \vartheta = \vartheta_1$$

¹⁾ Wied. Ann. 14.

a więc, podstawiając dopiero co znaną wartość za $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)$:

$$Q_{12} = \vartheta_1 R [lg(v - \alpha)]_{v_1}^{v_2} - \frac{C}{\vartheta_1} \left[\frac{1}{v + \beta} \right]_{v_1}^{v_2}. \quad (13)$$

Podstawiając Q_{12} z równ. (13) do (I'), mamy:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_2 + \vartheta_1 R [lg(v - \alpha)]_{v_1}^{v_2} - \frac{C}{\vartheta_1} \left[\frac{1}{v + \beta} \right]_{v_1}^{v_2} - \vartheta_2 (v_2 - v_3) \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_2 - \\ - \vartheta_1 (v_4 - v_1) \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_1 = p_2 (v_3 - v_2) + p_1 (v_1 - v_4) + I_{12} + I_{34}, \end{aligned} \right\} \quad (I'')$$

gdzie $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_1$, $\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_2$ mają znaczenie prawych stron równania (11) dla

$\vartheta = \vartheta_1$, względnie dla $\vartheta = \vartheta_2$, I_{12} , I_{34} zaś są określone przez (6) i (7).

Dla ilustracji powyższego twierdzenia (I'') lub (I') przerachowaliśmy przykład szczególny następujący:

Mieszana pary wodnej i wody ciekłej, w granicach temp.

$$\vartheta_1 = 15^\circ \text{C.}, \quad \vartheta_2 = 18^\circ \text{C.}$$

Mamy w tym wypadku:

$$\vartheta_1 = 288; \quad \vartheta_2 = 291 \text{ (abs.)}$$

Dla obliczenia położenia punktu 4 na linii $\overline{14}$ (patrz fig.), gdy punkt 3 jest dany, posługujemy się równaniem Clausius'a:

$$\frac{x_4 r_4}{\vartheta_1} - \frac{x_3 r_3}{\vartheta_2} = c lg \left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} \right),$$

gdzie r_3 , x_3 oznaczają ciepło lotności, względnie ilość pary zawartą w 1 kg. mieszaniny, dla stanu określonego przez punkt 3; podobne znaczenie mają x_4 , r_4 dla punktu 4.

Dla obliczenia r jako funkcji ϑ przyjmujemy wzór otrzymany przez Clausiusa z obserwacji doświadczalnych:

$$r = 801.7 - 0.72 \vartheta.$$

Daje on:

$$r_3 = 592.18; \quad r_4 = 594.34.$$

Ilość c można przyjąć równą.

$$c = 1.02.$$

Dalej mamy

$$lg \left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} \right) = 0.01035,$$

$$\frac{r_4}{\vartheta_1} = 2.07, \quad \frac{r_3}{\vartheta_2} = 2.04,$$

a więc:

$$2.07 x_4 - 2.04 x_3 = 0.011;$$

ponieważ zaś punkt 3 jest granicznym punktem części prostej izotermy, przeto

$$x_3 = 0,$$

a więc

$$x_4 = 0.005$$

(w przybliżeniu takim samym, jak dla wszystkich innych podobnych tu liczb).

(Ponieważ $x_3 = 0$, rachunek nasz od wartości r_3/ϑ_2 nie zależy; obliczyliśmy ją jednakowoż, aby dać tym sposobem przybliżone pojęcie o stosunku wartości $\left(\frac{r}{\vartheta}\right)$ w punktach 3 i 4).

Aby z x_4 obliczyć wielkość odciętej v_4 punktu 4 posługujemy się równaniem:

$$x_4 = \frac{v_4 - u_{\vartheta_1}}{u'_{\vartheta_1} - u_{\vartheta_1}},$$

czyli:

$$v_4 = x_4 (u'_{\vartheta_1} - u_{\vartheta_1}) + u_{\vartheta_1},$$

gdzie u_{ϑ_1} , u'_{ϑ_1} są objętościami jednostki masy (w tym rachunku 1 kg.) wody ciekłej, względnie pary wodnej, przy temperaturze ϑ_1 , i to na części prostej izotermy ϑ_1 . Kładąc

$$u_{\vartheta_1} = 0.001_{(000868)} \text{ m.}^3,$$

$$u'_{\vartheta_1} = 79.346 \text{ m.}^3,$$

otrzymujemy:

$$v_4 = 0.398 \text{ m.}^3,$$

Dalej mamy:

$$v_3 = 0.001_{(000868)} \text{ m.}^3,$$

$$v_2 = 27.6 \text{ m.}^3,$$

$$v_1 = 79.35 \text{ m.}^3,$$

$$p_1 = 172.37 \text{ cięż. kg./m.}^2,$$

$$p_2 = 201.07 \text{ " " " " ;}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_1 = 11.02 \text{ cięż. kg./m.}^2 \text{ na } 1^\circ\text{C.}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_2 = 12.12 \text{ " " " " " "}$$

Mamy więc dla Δ_2 , t. j.

$$\Delta_2 = I_{12} + I_{34} + p_2(v_3 - v_2) + p_1(v_1 - v_4) - Q_{12} - Q_{23} - Q_{41}:$$

$$\begin{aligned} I_{12} &= -615 \text{ cięż. kg.} \times \text{metr.} \\ p_2(v_3 - v_2) &= -5550 \text{ cięż. kg.} \times \text{m.} \\ -Q_{41} &= -250568 \text{ cięż. kg.} \times \text{m.} \\ &\quad (\text{oblicz. wedł. wzoru (5)}) \\ \hline &= -256733 \text{ cięż. kg.} \times \text{metr.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+ \\ I_{34} &= +75 \text{ cięż. kg.} \times \text{metr.} \\ p_1(v_1 - v_4) &= 13609 \text{ cięż. kg.} \times \text{m.} \\ -Q_{12} &= +543 \text{ " " } \\ &\quad (\text{oblicz. wedł. wzoru (13)}) \\ -Q_{23} &= +97342 \text{ cięż. kg.} \times \text{m.} \\ &\quad (\text{oblicz. wedł. wzoru (4)}) \\ \hline &+ 111569 \text{ cięż. kg.} \times \text{metr.}; \end{aligned}$$

stąd wynika

$$- \Delta_2 = 145164 \text{ cięż. kg.} \times \text{metr.},$$

t. j. $- \Delta_2 = 342.4$ kaloryj kilogramowych.

Jeżeli wykonamy tenże sam cykl, fig., również z wodą i parą wodną, lecz w granicach temperatur:

$$\vartheta_1 = 100^\circ \text{ C.}, \quad \vartheta_2 = 105^\circ \text{ C.},$$

rachunek przeprowadzony w sposób zupełnie podobny da nam

$$- \Delta_2 = 111313 \text{ cięż. kg.} \times \text{metr.},$$

t. j. $- \Delta_2 = 262.5$ kaloryj kilogramowych.

