

Wiesław Pudlik

TERMODYNAMIKA

Gdańsk 2021

PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO
WYDAWNICTWA POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ
Dariusz Mikielwicz

REDAKTOR
Zdzisław Puhaczewski

RECENZENT
Wiesław Jasiński

PRZYGOTOWANIE DO DRUKU I PROJEKT OKŁADKI
Ireneusz Jelonek

Wydanie III – 2020

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Gdańskiej

Oferta wydawnicza Politechniki Gdańskiej jest dostępna pod adresem
<https://www.sklep.pg.edu.pl>

Utwór nie może być powielany i rozpowszechniany, w jakiegokolwiek formie
i w jakikolwiek sposób, bez pisemnej zgody wydawcy.

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2021

ISBN 978-83-7348-798-7

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ

Dodruk III wyd. Ark. wyd. 20,7, ark. druku 26,0, 1255/1173

Druk i oprawa: Volumina.pl Daniel Krzanowski
ul. Księcia Witolda 7-9, 71-063 Szczecin, tel. 91 812 09 08

SPIS TREŚCI

	Str.
PRZEDMOWA DO PIERWSZEGO WYDANIA	5
PRZEDMOWA DO OBECNEGO WYDANIA	6
1. PODSTAWOWE POJĘCIA	7
1.1. Przedmiot i podział termodynamiki	7
1.2. Energia	8
1.3. Substancja	11
1.4. System termodynamiczny	13
1.5. Stan termodynamiczny	14
1.6. Przemiana	19
1.7. Praca	21
1.8. Ciepło	27
1.9. Energia a ciepło i praca	34
2. PIERWSZA ZASADA TERMODYNAMIKI	37
2.1. System zamknięty	38
2.2. System otwarty (przepływowy)	40
3. WŁAŚCIWOŚCI GAZÓW	45
3.1. Modele gazów	45
3.2. Równanie stanu	46
3.3. Prawo Avogadra	55
3.4. Energia cieplna i entalpia	58
3.5. Związek między ciepłami właściwymi	65
3.6. Ciepła molowe gazów doskonałych według teorii kinetycznej	69
3.7. Ciepła molowe gazów półdoskonałych	71
3.8. Mieszanki gazów doskonałych lub półdoskonałych	74
4. PRZEMIANY GAZÓW	83
4.1. Przemiany charakterystyczne	83
4.2. Ogólna przemiana ogólna gazów doskonałych – Politropa	84
4.3. Praca w charakterystycznych przemianach gazów doskonałych	94
4.4. Obiegi termodynamiczne	101
4.5. Dławienie adiabatyczne	118
4.6. Adiabatyczne napełnianie i opróżnianie zbiorników	121
5. DRUGA ZASADA TERMODYNAMIKI I JEJ KONSEKWENCJE	130
5.1. Sformułowania werbalne	130
5.2. Odwracalność i nieodwracalność procesów	131
5.3. Praca w procesach odwracalnych i nieodwracalnych	133
5.4. Sprawności obiegów odwracalnych i nieodwracalnych	138
5.5. Entropia i wykres T-s	141
5.6. Zastosowania fizyczne entropii	163
5.7. Ogólne wyrażenie analityczne II zasady termodynamiki	167
5.8. Termodynamiczna skala temperatury	168
5.9. Warunki stabilności systemów termodynamicznych	173
5.10. Równania termodynamiczne Maxwella	180
5.11. Molekularno-statystyczny sens entropii	183

	Str.
6. EGZERGIA	188
6.1. Egzergia substancji i ciepła	188
6.2. Prawo Gouy–Stodoli	192
6.3. Bilans egzergii	194
6.4. Sprawność egzergetyczna	195
7. WŁAŚCIWOŚCI JEDNOSKŁADNIKOWYCH PAR NASYCONYCH	200
7.1. Proces izobarycznego parowania	200
7.2. Energia cieplna i entalpia w procesie parowania	205
7.3. Równanie Clausiusa–Clapeyrona	214
7.4. Stan i funkcje stanu pary mokrej	215
7.5. Przemiany charakterystyczne pary mokrej	220
8. WŁAŚCIWOŚCI PAR PRZEGRZANYCH	228
8.1. Równanie stanu	229
8.2. Energia cieplna, entalpia i ciepła właściwe	238
8.3. Użytkowe wykresy entalpowe	240
9. TERMODYNAMICZNE OBIEGI PAROWE	244
9.1. Prawobieżne obiegi Clausiusa–Rankine’a	245
9.2. Obieg rzeczywistej siłowni parowej	260
9.3. Lewobieżny obieg Lindego	265
9.4. Obieg rzeczywistej pompy ciepła	274
10. ZJAWISKO JOULE’A–THOMSONA	277
10.1. Miary ilościowe zjawiska	277
10.2. Praca przemiany izotermicznej gazów niedoskonałych	285
10.3. Skraplanie gazów	286
11. GAZY WILGOTNE	294
11.1. Podstawowe pojęcia	294
11.2. Równanie stanu	299
11.3. Entalpia i energia cieplna	301
11.4. Wykres entalpia – zawartość wilgoci	304
11.5. Przemiany sprężania i rozprężania	308
11.6. Przemiany izobaryczne	311
11.7. Zmiany temperatury wody zawartej w powietrzu przesyconym wynikające ze zmieszania z powietrzem nienasyconym	325
12. TERMODYNAMIKA SPALANIA	332
12.1. Ogólne wiadomości o spalaniu	332
12.2. Bilans ilości substancji przy spalaniu paliw stałych i ciekłych	334
12.3. Bilans ilości substancji przy spalaniu paliw gazowych	345
12.4. Stechiometryczna kontrola spalania	349
12.5. Efekty energetyczne spalania	355
12.6. Bilans energii urządzeń spalających	366
12.7. Energetyczna kontrola spalania	369
12.8. Temperatura spalania	373
13. TERMODYNAMIKA PRZEPIYWÓW	378
13.1. Podstawowe równania i pojęcia	378
13.2. Adiabatyczny przepływ przez dysze	385
13.3. Analiza przepływu izentropowego w kanale o zmiennym przekroju	403
13.4. Dysze w przypadku zmiany przeciwności	407
13.5. Adiabatyczny przepływ przez kanał o stałym przekroju	410
BIBLIOGRAFIA	414

PRZEDMOWA DO PIERWSZEGO WYDANIA

*Cogito, ergo sum**)

René Descartes (Kartezjusz)

Termodynamika uchodzi, nie bez racji, za jeden z trudniejszych przedmiotów w toku studiów, przygotowujących do zawodu inżyniera–mechanika. Dzieje się tak zapewne dlatego, że relacje termodynamiczne mają charakter bardzo ogólny i stosują się do dowolnych ciał fizycznych niezależnie od rodzaju czy struktury tych ciał. Stąd uniwersytecki podręcznik K. Gumińskiego o objętości 353 stron zawiera tylko jeden schemat unaoczniający rzeczywistość substancjalną oraz kilka wykresów zależności matematycznych. Jednakże inżynier–mechanik ma zawsze do czynienia z obiektami konkretnymi, w których przebiegają interesujące go procesy fizyczne. Dlatego wykład termodynamiki **technicznej** musi wiązać abstrakcyjne pojęcia i zależności termodynamiczne z właściwościami substancji z jednej, a rozlicznymi zastosowaniami technicznymi z drugiej strony.

Tak jest również w niniejszym skrypcie, w którym ogólne koncepcje i prawa termodynamiki wyłożone są z myślą o ich zastosowaniach praktycznych.

Jednakże dopiero po rozwiązaniu szeregu zadań poznaje Studiujący właściwą użyteczność tego przedmiotu. Poza tym cykl nauczania termodynamiki obejmuje jeszcze dwie serie ćwiczeń laboratoryjnych: pierwszą uczącą umiejętności wykonywania pomiarów głównych wielkości termodynamicznych oraz drugą umożliwiającą samodzielne przeprowadzanie i opracowywanie energetycznych pomiarów typowych maszyn i urządzeń.

W skrypcie niniejszym wykorzystano wieloletnie doświadczenie w nauczaniu termodynamiki, jakie autor uzyskał w kontakcie ze studentami Wydziałów Mechanicznych oraz Oceanotechniki i Okrętownictwa PG, i żywi on przekonanie, że z treści skryptu odniosą pożytek następne roczniki studiujących na tych Wydziałach.

Gdańsk, kwiecień 1993 r.

**) Myślę więc jestem (łac.)*

PRZEDMOWA DO OBECNEGO WYDANIA

Obecne wydanie jest piątym z kolei, a trzecim papierowym po edycjach z lat 1993 i 1998 oraz po dwóch wydaniach cyfrowych zamieszczonych w latach 2007 i 2010 najpierw w Wirtualnej Bibliotece Sieci Semantycznej Politechniki Gdańskiej, a następnie w Pomorskiej Bibliotece Cyfrowej, która przejęła zasoby tej pierwszej. Kolejne wydanie papierowe okazało się konieczne wobec licznych zapytań o książkę w księgarni PG, jak i ze względu na dużą liczbę osób zainteresowanych wydaniem cyfrowym w PBC.

Przygotowując kolejne wydania, dokonywano krytycznego przeglądu treści wydań poprzednich, skutkiem czego były zmiany polegające na usuwaniu niedostrzeżonych wcześniej błędów edytorskich. Wnoszono jednak również większe zmiany, eliminując treści o charakterze dygresyjnym, a także poszerzając niektóre fragmenty, tak by ułatwić percepcję przekazywanego materiału.

Obecne wydanie opiera się na treści wydrukowanej w 1998 roku, do której wprowadzono wszystkie zmiany wniesione do obydwu wydań cyfrowych z lat 2007 i 2010.

Gdańsk, marzec 2020

1. PODSTAWOWE POJĘCIA

1.1. Przedmiot i podział termodynamiki

Termodynamika jest gałęzią nauki zajmującą się, ogólnie biorąc, przekształceniami energii z jednej postaci w drugą oraz właściwościami ciał biorących udział w tych procesach. W szczególności **termodynamika techniczna** zajmuje się zależnościami między ciepłem i pracą oraz właściwościami fizykochemicznymi systemów materialnych.

Należy zauważyć że zależności, o których mowa, rozpatrywane są w stanach równowagi, co daje asumpt do używanej czasami nazwy: **termostatyka**.

W zależności od użytej **metody** rozróżnia się:

- termodynamikę **fenomenologiczną***, która posługuje się pojęciami związanymi ze stosunkowo prostymi pomiarami **makroskopowymi**,
- termodynamikę **statystyczną**, która wnika głębiej w budowę substancji, rozpatrując ją jako zbiór atomów i drobin, których ogromne ilości zmuszają do opisywania ich zachowań metodami statystyki matematycznej.

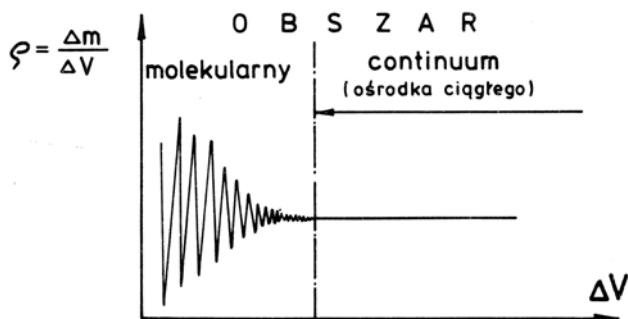
Rozgraniczenie obszaru mikroskopowego od makroskopowego unaocznia rys. 1.1, który podaje zmienność gęstości masy jakiegoś gazu zawartego w elemencie objętości ΔV :

$$\rho = \lim_{\Delta V \rightarrow \delta V} \frac{\Delta m}{\Delta V}$$

w zależności od wielkości tego elementu ΔV , przy czym δV jest najmniejszą objętością otaczającą punkt, przy której średnie statystyczne mają jeszcze sens.

W wyższych szkołach technicznych wykłada się termodynamikę zasadniczo w ujęciu fenomenologicznym. Podejście statystyczne daje w ostateczności te same zależności makroskopowe, co termodynamika fenomenologiczna, ale podbudowuje je głębszym uzasadnieniem opartym na mechanice atomów i molekuł. Dlatego w niniejszym skrypcie, zawierającym fenomenologiczny wykład termodynamiki technicznej, w niektórych przypadkach podana zostanie również interpretacja molekularna, dla lepszego zrozumienia omawianych zjawisk.

*¹⁾ od starogreckiego *φαινόμενον* – zjawiający, widoczny



Rys. 1.1. Dolny kres opisu fenomenologicznego

1.2. Energia

Energia E jest, jak wiadomo, zdolnością do wykonania pracy. Jednostką energii jest jednostka pracy 1 niutonometr, czyli 1 dżul:

$$E [\text{Nm} \equiv \text{J}]$$

Energię ciała fizycznego można podzielić na:

- energię zewnętrzną,
- energię wewnętrzną.

Do najważniejszych energii zewnętrznych zalicza się energię mechaniczną i energię elektryczną (energię ładunku elektrycznego). Każda z nich może wynikać z położenia w polu sił (jest wtedy energią potencjalną wzgl. elektrostatyczną) lub z ruchu (będąc wtedy energią kinetyczną wzgl. elektrodynamiczną).

Ciało o masie m [kg] spoczywające na wysokości y [m] względem poziomu odniesienia ma energię **potencjalną** (grawitacyjną):

$$E_{\text{pot}} = m \cdot g \cdot y \left[\text{kg} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot \text{m} \equiv \text{Nm} \equiv \text{J} \right] \quad (1.1)$$

w czym: g [m/s^2] jest przyspieszeniem grawitacyjnym.

To samo ciało poruszające się z prędkością w [m/s] ma energię kinetyczną ruchu postępowego:

$$E_{\text{kin}} = \frac{mw^2}{2} \left[\text{kg} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \equiv \text{Nm} \equiv \text{J} \right] \quad (1.2)$$

a obracając się z prędkością kątową ω [$1/\text{s}$] względem osi, dla której moment bezwładności wynosi I [kgm^2], ma energię kinetyczną ruchu obrotowego:

$$E_{\text{kin}} = \frac{I\omega^2}{2} \left[\text{kgm}^2 \cdot \frac{1}{\text{s}^2} \equiv \text{Nm} \equiv \text{J} \right] \quad (1.3)$$

Energia wewnętrzna U jest łączną energią wszystkich atomów, drobin i ich fragmentów składających się na ciało fizyczne.

Ze względu na potrzeby energetyczne człowieka należy zwrócić uwagę na:

- energię jądrową,
- energię chemiczną,
- energię termiczną czyli ciepłą*).

Energia jądrowa jest energią wiązania nukleonów w jądro atomowe. Wydziela się ona podczas rozpadu jąder pierwiastków ciężkich (np. uranu) na jądra lżejsze o mniejszej (łącznej) energii wiązań, w ilości równej tej różnicy oraz podczas syntezy jąder pierwiastków najlżejszych (np. helu z atomów wodoru) w reakcjach **termojądrowych**, ale praktyczne wykorzystanie energii termojądrowej jest jeszcze odległe.

Energia chemiczna jest energią wiązania atomów w cząsteczce (drobinie). Te wiązania urzeczywistniane są przez elektrony zewnętrznej powłoki. Poszczególne połączenia atomów mają różne energie wiązań i podczas przekształceń chemicznych ta różnica ujawnia się jako zmiana innej energii – najczęściej energii termicznej reagentów.

Energia termiczna czyli ciepła jest sumą energii kinetycznych cząsteczek pozostających w ruchach postępowych (translacji), obrotowych (rotacji) i drgających (oscylacji) oraz energii potencjalnych tych cząsteczek w polu sił wzajemnego oddziaływania. Jest to właściwie energia mechaniczna ogromnej ilości drobin ciała fizycznego.

Schematyczną interpretację energii wewnętrznej w odniesieniu do pojedynczej molekuly podaje rys. 1.2.

W **gazach** ruchy mikrocząsteczek są chaotyczne (brak jakiegokolwiek uporządkowania), a odległości tak duże, że praktycznie biorąc, cząsteczki (poza chwilami zderzeń) słabo oddziałują na siebie – energia termiczna gazów wynika więc prawie w całości z energii kinetycznej poruszających się mikrocząsteczek.

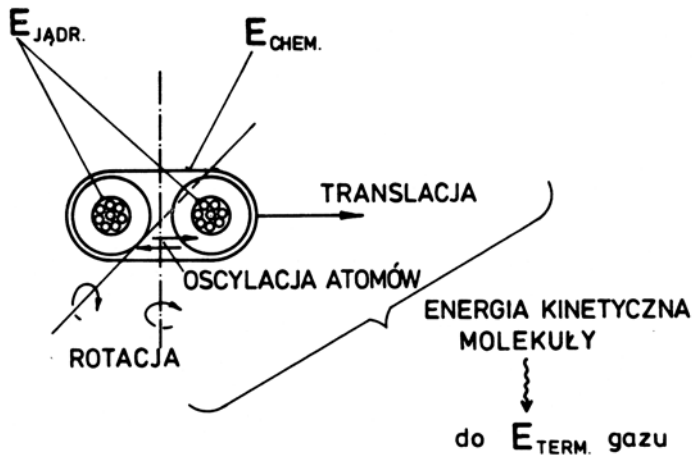
W **ciałach stałych**, za jakie uważać można tylko kryształy (ciała bezpostaciowe tzw. szkliste – to silnie przechłodzone ciecze), występuje dalekie uporządkowanie cząsteczek przez sieć krystaliczną, co wyklucza translacje i rotacje, tak że występują tu tylko ruchy drgające, a oddziaływanie wzajemne cząsteczek jest bardzo silne. Na energię termiczną ciał stałych składa się więc energia kinetyczna oscylacji cząstek wokół położen równowagi i energia potencjalna oddziaływania tych cząstek na siebie.

Ciecze mają pośrednie właściwości: odznaczają się jedynie tzw. bliskim uporządkowaniem silnie oddziałujących na siebie cząsteczek tworzących stałe zgrupowania, które poruszają się chaotycznie względem siebie. Same cząsteczki mają energie kinetyczne translacji, rotacji i oscylacji.

W pobliżu tzw. punktu krytycznego (rozdz. 7.1) struktura cieczy zbliżona jest do struktury gazu.

Ciepło jest częścią energii termicznej (cieplnej) przenoszącej się samorzutnie, bez przenoszenia substancji, od jednego ciała do drugiego na skutek istniejącego między nimi spadku temperatury.

*1) Bardzo często, m.i. w wielu podręcznikach termodynamiki, używa się bardziej ogólnego terminu „energia wewnętrzna” również wtedy, gdy istota rozważań dotyczy samej tylko energii cieplnej, traktując ten termin jako synonim energii cieplnej.



Rys. 1.2. Poglądowa prezentacja składników energii wewnętrznej na przykładzie pojedynczej molekuły

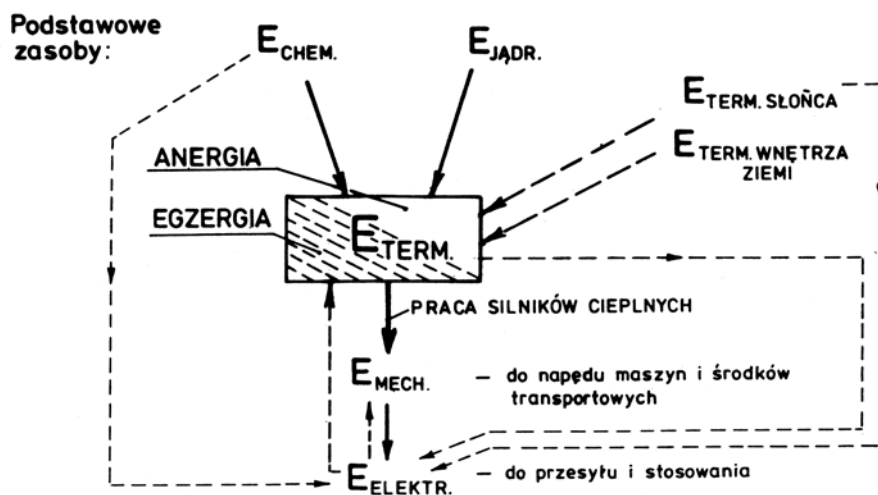
Ciepło jest energią termiczną w przejściu i różni się od energii cieplnej tak, jak różni się deszcz od wody deszczowej zgromadzonej w beczce.*)

Ciepło przenosi się przez **przewodzenie** za pośrednictwem drobin ciała lub przez **promieniowanie** za pośrednictwem fal elektromagnetycznych. W płynach (cieczach i gazach) występuje **unoszenie** czyli **konwekcja** polegająca na jednoczesnym przewodzeniu i przenoszeniu energii termicznej z wraz substancją przemieszczającą się makroskopowo wewnątrz płynu.

Dla zaspokojenia potrzeb ludzkich realizowany jest łańcuch przemian energetycznych pokazany schematycznie na rys. 1.3. Istniejące na ziemi zasoby energetyczne dostępne dziś człowiekowi to: energia chemiczna paliw E_{ch} , energia jądrowa uranu E_{jad} i energia termiczna wnętrza ziemi czyli energia geotermiczna E_{geo} . Ponadto na ziemię pada promieniowanie elektromagnetyczne słońca jako tzw. energia słoneczna E_{sol} (pada ona na powierzchnię ziemi w dużym rozproszeniu) oraz występują energie mechaniczne: potencjalna spadku wód i kinetyczna ruchu wód i powietrza (wiatru).

Energię chemiczną i energię jądrową przekształca się w odpowiednich reaktorach w energię termiczną E_{term} , z której w **silnikach cieplnych** uzyskuje się energię mechaniczną E_{mech} , potrzebną do napędu maszyn i środków transportu. Przy scentralizowanym wytwarzaniu energii mechanicznej E_{mech} w **siłowniach cieplnych** przekształca się ją następnie w energię elektryczną E_{el} , co czyni z siłowni elektrownię. Energia elektryczna jest postacią energii najwygodniejszą do przesyłania na największe nawet odległości, a także najwygodniejszą do stosowania w napędach i grzejnictwie.

*) Tribus M. *Thermostatcs and Thermodynamics*. Princeton (N.J.): D. van Norstrand 1961.



Rys. 1.3. Łańcuch przemian energetycznych realizowanych dla pokrycia potrzeb cywilizacyjnych człowieka

Należy jednak zauważyć, że tylko część energii termicznej zwana **egzergią** nadaje się do przekształcenia w energie zewnętrzne: mechaniczną lub elektryczną, pozostała jej część – to bierna **anergia**. Z tego powodu energii cieplnej przypisuje się mniejszą wartość niż energii mechanicznej lub elektrycznej.

Poza opisanym głównym łańcuchem przekształceń energii istnieją metody **bezpośredniego** przekształcania energii chemicznej w elektryczną wykorzystujące ogniwa galwaniczne i ogniwa paliwowe oraz bezpośredniego przekształcania energii termicznej w elektryczną w urządzeniach magneto-hydrodynamicznych (MHD) lub magneto-gazodynamicznych (MGD) oraz w urządzeniach termoelektrycznych i termionicznych, a energii słonecznej w ogniwach fotoelektrycznych (bateriach słonecznych).

1.3. Substancja

Substancją nazywa się materię o masie spoczynkowej różnej od zera, mającą budowę korpuskularną czyli cząsteczkową (molekuły i ich fragmenty).

Materia o masie spoczynkowej równej zero – to materia polowa. Są nią np. pole grawitacyjne, elektryczne, lub magnetyczne ale również fotony, które mają masę przy bardzo dużych prędkościach, ale nie mają masy spoczynkowej – są materią polową.

Przedmiotem dalszych rozważań będzie jedynie **materia substancjalna**. Jej masa jest sumą mas molekuł, a za masę molekuły uważa się masę nukleonów, tj. protonów i neutronów, zawartych w jądrach poszczególnych atomów składających się na tę molekułę (masa elektronów jest pomijalnie mała, bo prawie

2000 razy mniejsza od masy nukleonów). Masy obydwu rodzajów nukleonów są prawie identyczne:

$$\mu_{\text{prot}} = 1,008 \text{ jednostki masy atomowej} \quad (1.4)$$

$$\mu_{\text{neutr}} = 1,009 \text{ jednostki masy atomowej}$$

Tak więc **masa molekuly** (drobiny) może być wyznaczona jako iloczyn liczby nukleonów \underline{M} i średniej masy nukleonu μ_0 [kg]:

$$\mu = \mu_0 M = 1,66044 \cdot 10^{-27} M \quad [\text{kg}] \quad (1.5)$$

Średnia masa nukleonu jest w przybliżeniu równa 1/12 masy atomu węgla C12 (najbardziej jednorodny w zbiorowisku makroskopowym pierwiastek) uznanej oficjalnie za jednostkę masy atomowej (j.m.a). Przybliżenie spowodowane jest defektem masy występującym przy wiązaniu w jądro pojedynczych nukleonów, tak że masa jądra staje się mniejsza od sumy mas swobodnych nukleonów. Ten defekt masy jest proporcjonalny do pochłoniętej energii wiązania nukleonów, zgodnie z prawem Einsteina:

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2}$$

w którym $c = 300 \cdot 10^6$ m/s jest prędkością światła w próżni.

Ilość substancji można mierzyć liczbą molekuł i posługiwać się wtedy **naturalną** jednostką ilości substancji czyli **kilomolem**. Oznacza on **liczbę molekuł** równą

$$v_A = 6,0225 \times 10^{26} \text{ (sztuk)}$$

Mnożąc tę tzw. **liczbę Avogadry** przez masę pojedynczej molekuly (1.5) otrzymuje się **masę 1 kilomola**:

$$v_a \cdot \mu = v_A \cdot \mu_0 \cdot M = M \quad [\text{kg}] \quad (1.6)$$

bowiem jak łatwo można sprawdzić

$$v_A \cdot \mu_0 = 1 \quad \text{czyli} \quad v_A = \frac{1}{\mu_0}$$

Kilomol jest to więc taka ilość substancji, której masa spoczynkowa wyrażona w kilogramach jest równa liczbie M określającej liczbę nukleonów w molekule tej substancji.

Poza naturalnym są jeszcze w użyciu **wtórne** sposoby określania ilości substancji. Pierwszym z nich jest **masa substancji** m [kg]. Przy liczbie kilomoli wynoszącej \underline{n} masa tej substancji wynosi

$$m = n [\text{kmol}] \cdot M \left[\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right] \rightarrow [\text{kg}] \quad (1.7)$$

W odniesieniu do płynów a zwłaszcza gazów używa się często jako miary ilości substancji (tj. liczby molekuł) **objętości** zajmowanej przez tę substancję w warunkach umownych (np. 1 bar = 100 kPa i 0°C czasami 15°C, lub 20°C).

Prawo zachowania ilości substancji mówi, że w procesach fizycznych i chemicznych ilość substancji, mierzona masą lub liczbą atomów, nie ulega zmianie. Można to wyrazić równaniem bilansu masy:

$$m_d = m_2 - m_1 + m_w = \Delta m + m_w \quad (1.8)$$

gdzie: m_d – masa doprowadzona w czasie procesu do objętości kontrolnej,
 m_1, m_2 – masy zawarte w objętości kontrolnej przed i po procesie,
 m_w – masa wyprowadzona w czasie procesu.

Wspomniane wyżej prawo Einsteina niczego tu nie zmienia, bowiem zmiany energii są w omawianych procesach stosunkowo małe w przeciwieństwie do ogromnych energii wyzwanych w procesach jądrowych. Np. spalanie 1 kg węgla daje ok. 36 MJ, a rozpad 1 kg uranu ponad milion razy więcej, bo 86 TJ. Dzieliąc te liczby przez kwadrat prędkości światła, otrzymuje się w pierwszym przypadku liczbę znikomo małą, a w drugim:

$$\Delta m = \frac{86 \cdot 10^{12}}{(300 \cdot 10^6)^2} = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ kg} = 0,4 \text{ g}$$

a więc wielkość już mierzalną na wadze.

Ciało fizyczne jest to substancja o ściśle określonych granicach.

1.4. System termodynamiczny

Systemem albo układem termodynamicznym nazywa się dowolny zbiór ciał fizycznych wyodrębniony z otoczenia za pomocą **umownie** poprowadzonej granicy (osłony). Granica ta może być rzeczywista lub wymaginowana, stała lub ruchoma (w całości lub części).



Rys. 1.4. Schemat systemu termodynamicznego

System stanowi obiekt rozważań termodynamicznych i może obejmować jakieś ciało fizyczne lub zbiór ciał, całość lub część urządzenia technicznego albo cały zakład energetyczny czy przemysłowy.

Granice systemu może przekraczać energia lub substancja (ze swoją energią) albo oba rodzaje materii jednocześnie. W związku z tym rozróżnia się:

- **system otwarty**, którego granicę może przekraczać energia i substancja;
- **system zamknięty**, którego granicę może przekraczać tylko energia (jest zamknięty dla substancji); w szczególnym przypadku, gdy granica nie przepuszcza również ciepła (ale inne rodzaje energii tak), to system ten jest **adiabatywny**;
- **system odosobniony** (izolowany), którego granicę nie przekracza ani substancja, ani energia.

Ze względu na **zawartość** rozróżniamy:

- **systemy jednorodne** mające te same właściwości fizyczne i chemiczne w całej objętości,
- **systemy niejednorodne**, które dzielą się na:
 - dyskretne o skokowych zmianach właściwości, np. wskutek istnienia kilku faz, jak ciec i gaz lub ciec i ciało stałe,
 - ciągłe o bezstopniowych zmianach właściwości, jak np. zmiana gęstości powietrza atmosferycznego ze wzrastającą wysokością.

1.5. Stan termodynamiczny

Stan ciała fizycznego jest zespołem chwilowych wartości wszystkich znamion.

Znamiona są to cechy odróżniające dane ciało od innych. Identyčnym znamionom odpowiadają identyczne stany i na odwrót.

Znamiona dzielą się na:

- **jakościowe**, które określa się słownie: kształt, stan skupienia, smak itp.
- **ilościowe** wyrażane liczbami, jak np.: masa, temperatura, ciśnienie itp.

Związki między znamionami ilościowymi można wyrazić przy pomocy **funkcji matematycznych**.

Ponadto znamiona mogą być:

- **ekstensywne**, gdy ich wartość zmienia się z ilością substancji i są tym samym **addytywne**, jak np. objętość czy energia ciała;
- **intensywne**, gdy ich wartość nie zależy od ilości substancji, jak np.: temperatura, gęstość, a także znamiona ekstensywne, gdy są odniesione do jednostki ilości substancji, tak jak objętość przypadająca na 1 kg czy energia przypadająca na 1 kg substancji – są to wtedy wielkości jednostkowe, czyli właściwe; znamiona intensywne nie są addytywne.

Znamiona ilościowe mające charakter pierwotny (jako łatwo mierzalne), gdy są traktowane w zależnościach matematycznych jako **zmiennie niezależne**, nazywa się **parametrami**.

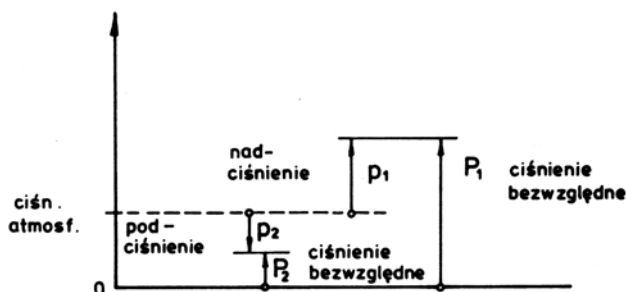
Parametrami są zazwyczaj:

- **ciśnienie bezwzględne** (absolutne) tj. liczone względem próżni:

$$P = \frac{F}{A} \left[\frac{N}{m^2} \equiv Pa \right]$$

otrzymuje się je z pomiaru nadciśnienia lub podciśnienia i uwzględnienia ciśnienia atmosferycznego (barometrycznego), jak to pokazano na rys. 1.5.

Ciśnienie bezwzględne jest makroskopowym efektem uderzania mikrocząstek gazu o ścianki zbiornika, w którym gaz się znajduje;



Rys. 1.5. Przejście z ciśnień mierzonych na ciśnienia absolutne

- **temperatura bezwzględna** (absolutna)

$$T [K] = 273,15 + t [^{\circ}C]$$

jest miarą intensywności energii termicznej ciała fizycznego; np. w przypadku niezbyt gęstych gazów jest ona proporcjonalna do średniej energii kinetycznej cząstek wg zależności (obowiązującej dla gazów jednoatomowych, jak hel, argon ii):

$$\frac{3}{2} kT = \frac{\mu \bar{w}^2}{2}$$

gdzie: k – jest stałą Boltzmanna a \bar{w} średnią prędkością cząstek gazu między zderzeniami;

- **objętość właściwa** czyli objętość substancji V odniesiona do jej masy m :

$$v = \frac{V}{m} \left[\frac{m^3}{kg} \right]$$

Jest ona odwrotnością gęstości masy:

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\frac{m}{V}} = \frac{1}{\rho} \quad (1.9)$$

Zupełny zestaw parametrów stanowi taka ich ilość, która wystarcza do jednoznacznego określenia stanu ciała fizycznego. Pozostałe parametry można obliczyć z równań wyrażających prawa fizyczne, w szczególności z równań stanu.

Ciało proste jest takim ciałem fizycznym, którego stan jest w zupełności określony przez 2 parametry. Przykładem ciała prostego jest gaz jednorodny; jego stan określają dwa spośród wyliczonych wyżej parametrów: P, T lub P, v ewent. T, v.

Funkcja stanu – jest to znamię ilościowe wtórne, obliczone z parametrów stanu, **zależne** od stanu ciała i zachowujące swą wartość tak długo, jak długo trwa dany stan.

Funkcję stanu nazywa się również parametrem **kalorycznym** w odróżnieniu od parametrów **termicznych** podanych wyżej.

Zmiana stanu ma miejsce wtedy, gdy przynajmniej jeden parametr ulegnie zmianie. Pociąga to za sobą zmianę wartości wszystkich funkcji stanu. Zmiany stanu powodowane są zmianami na granicy ciała (systemu ciał); w szczególności przez kontaktowanie danego ciała z innymi.

Funkcje stanu mają te same właściwości matematyczne co **potencjał** pola wektorowego. W szczególności całkowita **zmiana funkcji stanu** spowodowana zmianą stanu jest w zupełności określona przez stany krańcowe i nie zależy od stanów pośrednich (drogi przejścia czy historii procesu). Na przykład dla ciała prostego o parametrach x i y funkcja stanu z określona jest równaniem:

$$z = f(x, y)$$

a całkowita zmiana między stanami 1 i 2 wynosi

$$\Delta z = \int_1^2 dz = z_2 - z_1 \quad (1.10)$$

Dzieje się tak dlatego, że dz jest **różniczką zupełną** funkcji $z = f(x, y)$.

Stwierdzenie, czy jakaś funkcja termodynamiczna jest funkcją stanu, wymaga więc zbadania, czy różniczka tej funkcji jest różniczką zupełną. Dokonuje się tego przez znany z matematyki warunek Schwarz'a, oparty na równości drugich pochodnych mieszanych. Jeżeli bowiem funkcja $z = f(x, y)$ ma różniczkę

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \cdot dy \quad (1.11)$$

to pochodne mieszane są sobie równe

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \quad (1.12)$$

Oznaczając bardziej ogólnie pierwsze pochodne przez $P(x, y)$ i $Q(x, y)$, otrzymuje się wyrażenie różniczkowe (zilustrowane na rys. 1.6):

$$dz = P(x, y) \cdot dx + Q(x, y) \cdot dy \quad (1.13)$$

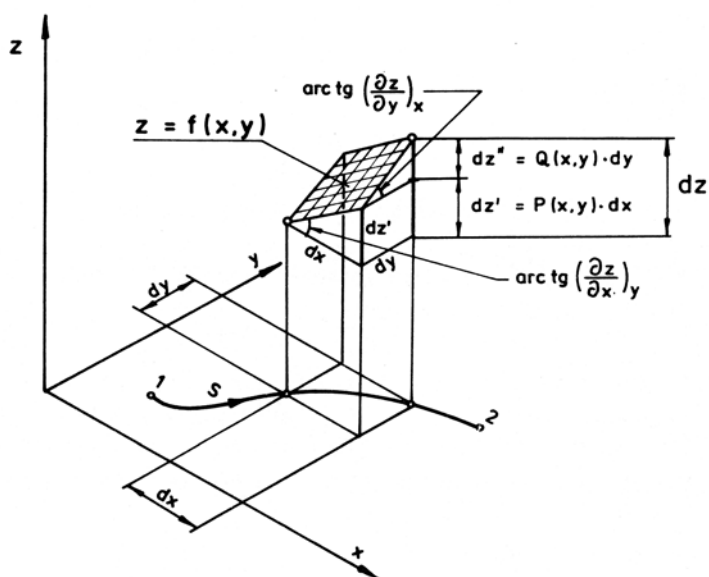
które jest wtedy różniczką zupełną, gdy

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y \quad (1.14)$$

Jest to warunek konieczny i wystarczający na to, by całka krzywoliniowa

$$\int_1^2 [P(x, y) dx + Q(x, y) dy]$$

nie zależała od drogi całkowania, tzn. żeby wyrażenie podcałkowe było różniczką zupełną jakiejś funkcji $z(x, y)$, a funkcja ta była w sensie termodynamicznym funkcją stanu.



Rys. 1.6. Geometryczna interpretacja dowolnej funkcji stanu $z = f(x, y)$ i jej przyrostu δz

W szczególności dla krzywej zamkniętej, tj. wtedy gdy $1 \equiv 2$, zachodzi:

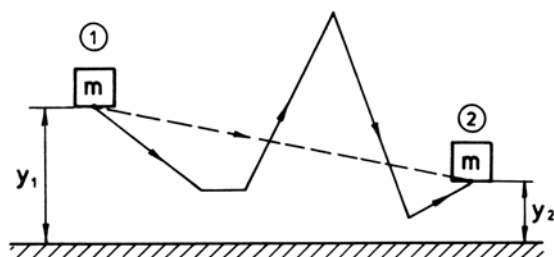
$$\oint [P(x, y) dx + Q(x, y) dy] = 0 \quad (1.15)$$

Jest to inny warunek na to, by $z(x, y)$ było funkcją stanu.

Prostym przykładem funkcji stanu jest energia potencjalna E_p , której zmiana wynikająca ze zmiany położenia na rys. 1.7 wynosi:

$$\Delta E_p = E_{p_2} - E_{p_1} = mgy_2 - mgy_1 = mg(y_2 - y_1)$$

Zależy ona tylko od stanów (położen) 1 i 2, a nie zależy od drogi, jaką przebyło ciało o masie m .



i przeka-

Rys. 1.7. Niezależność zmiany energii potencjalnej ΔE_p , jako funkcji stanu, od drogi przejścia

Ze względu na powyższe właściwości funkcję stanu nazywa się czasami **potencjałem termodynamicznym**.

Stan równowagi jest takim stanem ciała fizycznego lub systemu ciał, w którym każdy z parametrów tworzących zestaw zupełny ma we wszystkich punktach ciała, niezależnie od czasu, jednakową wartość reprezentowaną **jedną** liczbą (a nie zbiorem liczb lub funkcją rozkładu parametrów).

Stan równowagi ustala się **samorzutnie** (w okresie czasu zwanym czasem relaksacji) w wyniku działania samorzutnych procesów wyrównawczych i utrzymuje się tak długo, jak długo warunki na granicy systemu nie ulegają zmianie (tzn. warunki kontaktu z innymi ciałami nie ulegają zmianie).

Pojęcie równowagi pochodzi z mechaniki ciała stałego i polega na zrównaniu sił przeciwnie działających, gdzie za siłę uważa się przyczynę ruchu lub zmiany ruchu. Termodynamika ujmuje równowagę w szerokim aspekcie badając zrównanie przyczyn („sił napędowych”) wielu zjawisk, jak np.:

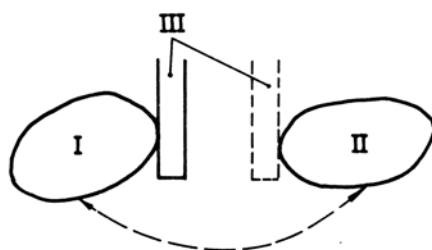
- temperatur (ruch ciepła) — równowaga termiczna
- ciśnien (ruch substancji) — równowaga mechaniczna
- potencjałów chemicznych
- („ruch” stężeń składników w reakcjach chemicznych) — równowaga chemiczna
- potencjałów elektrycznych
- (ruch ładunku elektrycznego) — równowaga elektryczna

Równowaga termodynamiczna jest równowagą **zupełną** – system będący w równowadze termodynamicznej jest niezdolny do żadnych zmian samorzutnych, nawet po wprowadzeniu zaburzeń czy katalizatorów. Mówiąc obrazowo system taki jest martwy.

Z pojęciem równowagi wiąże się podstawowa dla termometrii tzw. **zerowa zasada** (1931 r.): jeżeli dwa ciała w równowadze termicznej z trzecim, to są one również w równowadze między sobą.

To trzecie ciało jest przyrządem (termometrem) do badania czy dwa ciała są w równowadze termicznej ze sobą. W ten sposób dokonuje się pomiaru tzw. temperatury **empirycznej**, jak to ilustruje rys. 1.8.

Że zerowa zasada nie jest taką oczywistością, jaką się z pozoru wydaje, świadczy anegdotyczny przypadek dwóch panów będących w równowadze z pewną panią, z czego jednak nie wynika, że są oni również w równowadze między sobą.



Rys. 1.8. Dwa ciała w równowadze termicznej z trzecim

1.6. Przemiana

Przemiana albo droga przejścia jest zbiorem kolejno po sobie następujących **zmian** stanu ciała fizycznego.

Przemiana quasi-statyczna (równowagowa) składa się z kolejnych stanów równowagi trwałej. Znaczy to, że w każdym kolejnym stanie poszczególne parametry są **liczbami** i nie wykazują rozkładu przestrzennego. Przemiana taka jest więc tworem wymaginowanym, ale bardzo pożytecznym, gdyż może być przedstawiona jako zależność funkcyjna między parametrami tworzącymi zestaw zupełny.

Dla ciała prostego można taką przemianę przedstawić w postaci wzoru:

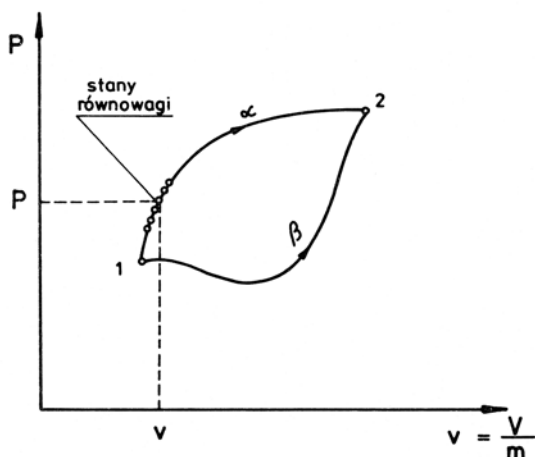
$$P = f(v)$$

lub w postaci krzywej na wykresie o współrzędnych $P - v$ (rys. 1.9). Punkty na tym wykresie reprezentują **stany** równowagi ciała podlegającego przemianie.

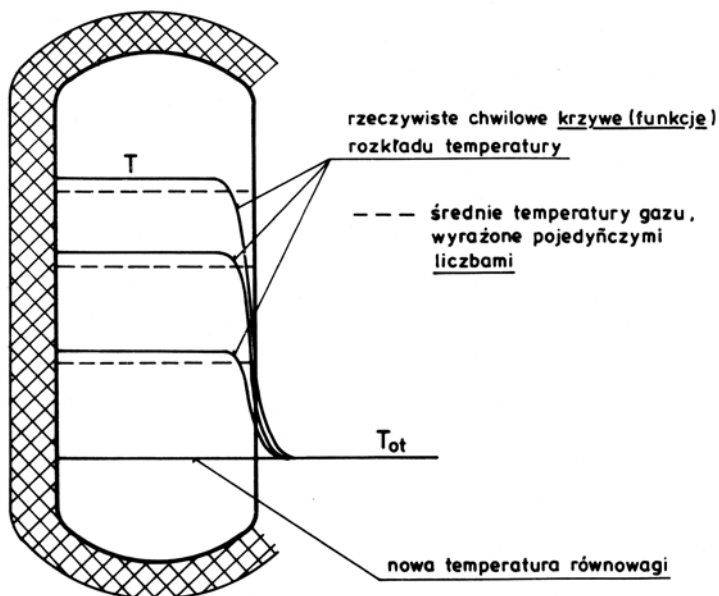
Przemiany rzeczywiste nie są oczywiście quasi-statyczne: np. przenoszenie energii termicznej na sposób ciepła Q z jednego ciała do drugiego (rys. 1.10) pod wpływem początkowej różnicy temperatur $T - T_{ot}$ wytwarza, w obszarach przysięennych ciał, ciągłe (nieskokowe) **rozkłady** temperatury, które dopiero dalej są wyrównane i mogą być reprezentowane pojedynczymi liczbami. Chcąc temu procesowi **przyporządkować** przemianę quasi-statyczną należy uśrednić dla poszczególnych chwil temperaturę w objętości ciała:

$$T_i = \frac{1}{V} \iiint_V T(x, y, z) dx dy dz$$

uzyskując dla kolejnych chwil zbiór liczb (a nie funkcji) charakteryzujących przemianę.



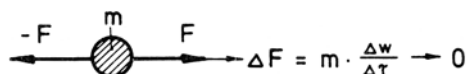
Rys. 1.9. Graficzna prezentacja orzemiań quasi-statycznych w układzie współrzędnych: ciśnienia \underline{P} – objętość właściwa \underline{v}



Rys. 1.10. Zastąpienie rzeczywistych rozkładów temperatury przez wartości średnie, reprezentujące stany quasi-równowagi

Przemiany rzeczywiste stają się tym bliższe quasi-statycznym, im wolniej się odbywają. Szybkie zmiany wywołują bowiem stany zbyt złożone, by je można było zidentyfikować, lub zbyt krótkotrwałe, by można było zmierzyć parametry. Natomiast przy powolnym przebiegu jest czas na daleko idące wyrównywanie parametrów. W skrajnym przypadku: przy dążących do zera sił napędowych procesu (spadków tempertury, ciśnienia, potencjału) prędkość procesu też dąży do zera, a kolejne stany stają się stanami równowagi.

Ilustruje to rys. 1.11, w którym punkt materialny o masie m doznaje tym mniejszego przyspieszenia, im mniejsza jest nadwyżka siły ΔF , a dla $\Delta F \rightarrow 0$ poruszać się będzie nieskończenie wolno w warunkach równowagi sił działających na to ciało.



Rys. 1.11. Quasi-statyczna zmiana stanu (położenia) punktu materialnego

Proces termodynamiczny jest określony przez:

- 1) przemianę (quasi-statyczną, którą przyporządkowuje się rzeczywistej przemianie będącej zawsze nierównowagową),
- 2) krańcowe stany równowagi: początkowy i końcowy,
- 3) oddziaływania między systemem a otoczeniem obserwowane na granicy systemu (termiczne, mechaniczne i inne).

Funkcje przemiany – są to wielkości fizyczne zależne od rodzaju przemiany i występujące tylko w czasie jej trwania.

Funkcjami przemiany są **ciepło** i **praca**. Ich elementarnie małe wielkości nie są różniczkami zupełnymi (nie spełniają warunku Schwarz'a) – są to wyrażenia różniczkowe Pfaff'a: dQ , dL .

Praca jakiegś przemiany 1–2 jest całką krzywoliniową:

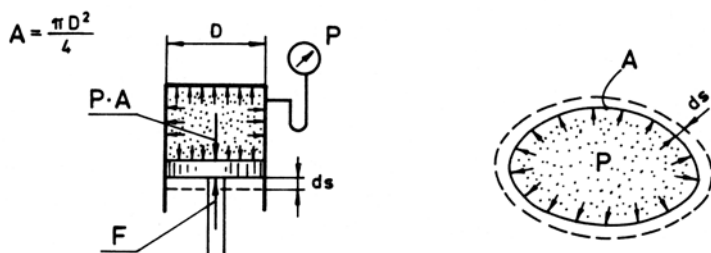
$$\int_{\cup_{1,2}} dL = L_{1-2} \neq \int_1^2 dL = L_2 - L_1$$

1.7. Praca

Praca mechaniczna jest iloczynem skalarnym siły i przesunięcia, wzdłuż którego ta siła działa:

$$L = \vec{F} \cdot \vec{s} \quad [\text{Nm} \equiv \text{J}] \quad (1.16)$$

Jednostką pracy jest w praktyce wielokrotność dżula [J], przeważnie kilodżul: kJ – wtedy gdy siła wyrażona jest w kiloniutonach: kN.



Rys. 1.12. Praca wykonywana przez ekspandujący gaz

Elementarnie mała praca:

$$dL = \vec{F} \cdot d\vec{s} = F \cdot ds \quad (1.17)$$

w przypadku rozszerzania się quasi-statycznego gazu, kiedy w każdym położeniu tłoka jest równowaga między F i $P \cdot A$ (rys. 1.12):

$$dL = F \cdot ds = (P \cdot A) \cdot ds = P(A \cdot ds) = P \cdot dV \quad (1.18)$$

pozwała obliczyć pracę całkowitą wykonaną przez gaz podczas tej przemiany (rys. 1.13) jako:

$$L_{1-2} = \int_1^2 P dV \quad [\text{kJ}] \quad (1.19)$$

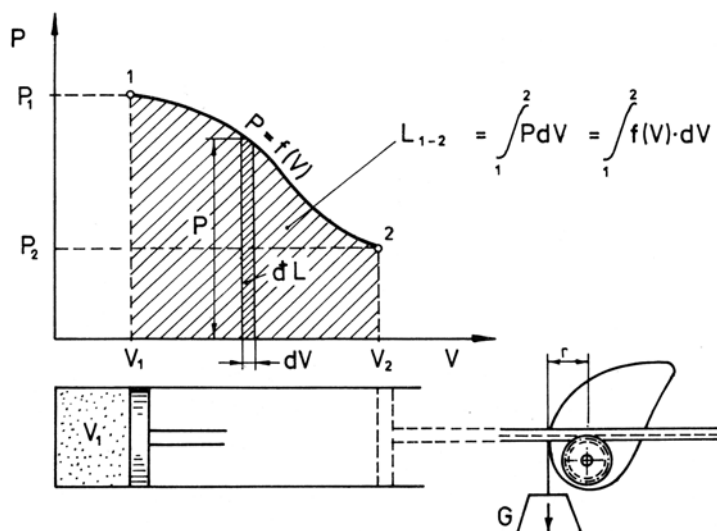
Jest to tzw. **praca absolutna** (bezwzględna), bo wykonana w warunkach zerowego ciśnienia (próżni) po zewnętrznej stronie tłoka. Ciśnienie wyrażone w $\text{kN/m}^2 \equiv \text{kPa}$ daje tu pracę wyrażoną w kJ.

Bardzo pożyteczne jest odniesienie pracy do masy gazu wykonującego tę pracę. Otrzymuje się wtedy pracę jednostkową:

$$l_{1-2} = \frac{L_{1-2}}{m} = \frac{1}{m} \int_1^2 P \cdot dV = \int_1^2 P \cdot d\left(\frac{V}{m}\right) = \int_1^2 P \cdot dv \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] \quad (1.20)$$

Aby obliczyć pracę absolutną wzorami (1.19) lub (1.20), trzeba znać równanie przemiany

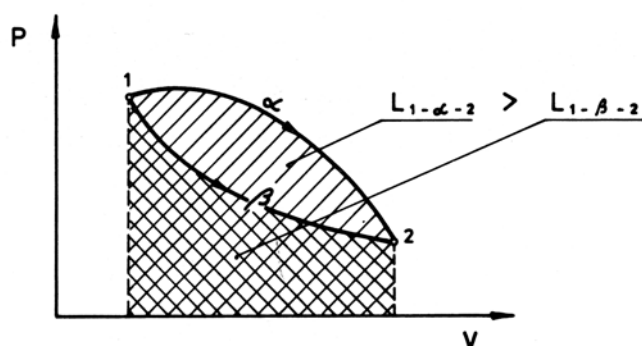
$$P = f(V) \quad \text{lub} \quad P = f(v)$$



Rys. 1.13. Praca absolutna jako pole pod krzywą przemiany w układzie współrzędnych P–v

Pracę uważa się za **dodatnią**, gdy wykonywana jest przez system i przekazuje energię do otoczenia, natomiast praca **ujemna** wykonywana jest przez otoczenie i przekazuje energię do systemu. Na wykresie praca dodatnia znajduje się po **prawej** stronie linii przemiany, (traktowanej jako droga na mapie, po której porusza się obserwator), a praca ujemna po **lewej** stronie.

Praca jest funkcją przemiany, co wynika ewidentnie z rys. 1.14, na którym dwie różne przemiany α i β między tymi samymi stanami 1 i 2, o identycznych energiach V_1 i V_2 , dają różne prace. Dowód analityczny opiera się na zbadaniu, czy dla funkcji $L(P, V)$ spełniony jest warunek Schwarzera.



Rys. 1.14. Wielkość wykonanej pracy jako funkcja rodzaju przemiany

W tym celu weźmy ogólne wyrażenie na różniczkę zupełną tej funkcji dwu zmiennych:

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial L}{\partial P}\right)_v dP$$

Porównanie go z wyrażeniem różniczkowym (1.18):

$$dL = PdV + 0 \cdot dP$$

daje

$$\left(\frac{\partial L}{\partial V}\right)_p = P \quad \text{i} \quad \left(\frac{\partial L}{\partial P}\right)_v = 0$$

Drugie pochodne mieszane:

$$\frac{\partial^2 L}{\partial V \partial P} = 1 \quad \text{i} \quad \frac{\partial^2 L}{\partial P \partial V} = 0$$

nie są sobie równe, warunek Schwarz'a nie jest spełniony, dL nie jest więc różniczką zupełną, a całka krzywoliniowa

$$\int_1^2 PdV = L_{1-2}$$

nie jest niezależna od drogi całkowania, tzn. że zależy od tej drogi — praca jest funkcją przemiany.

Praca techniczna

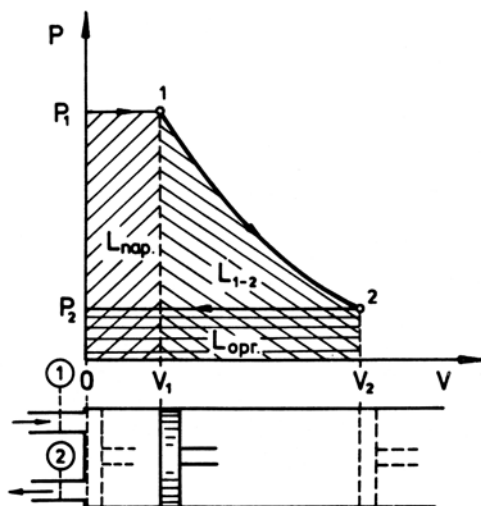
Praca techniczna jest łączną pracą wykonaną przez **idealny** silnik tłokowy w czasie jednego cyklu roboczego składającego się z:

- napełniania cylindra substancją roboczą,
- przemiany w systemie zamkniętym,
- opróżniania cylindra z substancji roboczej.

Silnik idealny ma doskonale dopasowany do cylindra tłok (nie ma przecieków ani martwej przestrzeni) i nie wykazuje oporów przepływu przy napełnianiu i opróżnianiu (prędkość tłoka zbliżona do zera zapewnia zbliżone do zera opory przepływu w kanałach i zaworach).

Praca techniczna przemiany 1–2 jest więc sumą prac absolutnych (rys. 1.15):

$$L_{t_{1-2}} \stackrel{\text{def}}{=} L_{\text{nap}} + L_{1-2} + L_{\text{opr}} \quad (1.21)$$



Rys. 1.15. Pola prac składowych w cyklu działania idealnego silnika tłokowego

przy czym:

$$L_{\text{nap}} = \int_0^{V_1} P_1 \cdot dV = P_1 \cdot \int_0^{V_1} dV = P_1(V_1 - 0) = P_1 \cdot V_1 \quad (1.22)$$

$$L_{\text{opr}} = \int_{V_2}^0 P_2 \cdot dV = P_2 \cdot \int_{V_2}^0 dV = P_2(0 - V_2) = -P_2 V_2 \quad (1.23)$$

Zatem

$$\underline{L_{t_{1-2}} = P_1 V_1 + L_{1-2} - P_2 V_2 = -(P_2 V_2 - P_1 V_1) + L_{1-2}} \quad (1.24)$$

Wobec tożsamości

$$-(P_2 V_2 - P_1 V_1) = -\int_1^2 d(PV)$$

oraz różniczki iloczynu:

$$d(PV) = PdV + VdP$$

otrzymuje się przy użyciu jeszcze wzoru (1.19):

$$L_{t_{1-2}} = -\int_1^2 PdV - \int_1^2 VdP + \int_1^2 PdV = -\int_1^2 VdP$$

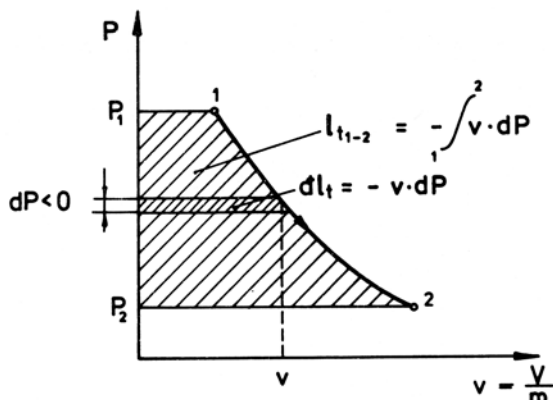
Tak więc pracę techniczną oblicza się przy pomocy równania przemiany $P = f(V)$ korzystając ze wzoru:

$$L_{t_{1-2}} = - \int_1^2 V dP \quad [\text{kJ}] \quad (1.25)$$

a jednostkową pracę techniczną (rys. 1.16.) jako:

$$l_{t_{1-2}} = \frac{L_{t_{1-2}}}{m} = - \int_1^2 v dP \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] \quad (1.26)$$

Ciśnienie podstawia się tu w $\text{kN/m}^2 \equiv \text{kPa}$, tak jak przy obliczaniu pracy absolutnej.



Rys. 1.16. Praca techniczna jako pole między krzywą przemiany a osią ciśnienia P

Praca techniczna jest przedstawiona na wykresie $P-v$ przez pole między krzywą przemiany a osią ciśnienia P. Znak minus przed całką wiąże się z różniczką dP : dodatnia praca występuje przy rozprężaniu, kiedy ciśnienie spada, a jego różniczką jest wtedy ujemna: $dP < 0$. Znak minus zapewnia ostatecznie dodatni rezultat mnożenia:

$$dL = v(-dP) > 0$$

i dodatnią pracę tj. wykonywaną przez system i przekazującą część energii systemu do otoczenia – zgodnie z przyjętą uprzednio umową o znaku pracy.

Praca uogólniona

Uogólniając siłę, będącą przyczyną ruchu lub zmiany ruchu, do przyczyny dowolnego zjawiska fizycznego X , a przesunięcie Y do skutku działania uogólnionej siły w rozpatrywanym zjawisku, można zapisać elementarną pracę uogólnioną jako

$$dL = X \cdot dY \quad (1.27)$$

Przykłady prac wykonanych w różnych zjawiskach fizycznych podaje tabl. 1.1.

Warto zauważyć, że uogólniona siła jest wielkością intensywną, a uogólnione przesunięcie wielkością ekstensywną, doznającą zmiany pod działaniem pierwszej.

W termodynamice najważniejsza jest praca zmiany objętości substancji wyrażona wzorem (1.19). W zjawiskach złożonych całkowita praca jest pracą objętościową powiększoną o prace wszystkich pozostałych zjawisk:

$$L_{1-2} = \int_1^2 PdV + \sum_{i=1}^n \int_1^2 X_i dY_i \quad (1.28)$$

przy czym poszczególne prace mogą być dodatnie, gdy wykonywane są przez system, lub ujemne, gdy są wykonywane przez otoczenie na systemie. Jednak dodatnie prace nie zawsze związane są ze wzrostem uogólnionego przesunięcia – często jest odwrotnie (tabl. 1.1).

1.8. Ciepło

Ciepło jest częścią energii cieplnej (termicznej) przekazywaną przez granicę systemu, bez przenoszenia substancji, na skutek różnicy temperatur systemu (lub jego części) i otoczenia.

Ciepło nie jest osobną formą energii, a jedynie **sposobem przekazywania** energii cieplnej. Jest to energia termiczna w przejściu – jak wspomniana wyżej, analogia z padającą w postaci kropel wodą, nazywaną deszczem.

Ciepło występuje tylko przy zmianie stanu ciała. W systemie będącym w stanie równowagi nie występuje ciepło, a jedynie energia cieplna. Jest więc ciepło **funkcją przemiany** i występuje tylko w czasie trwania przemiany – zależnie od rodzaju przemiany ilość ciepła jest różna.

Ilość ciepła, jaką system pochłonął w trakcie przemiany 1–2, oblicza się ze znanego wzoru:

$$Q_{1-2} = m \cdot c_{sr} (T_2 - T_1) \quad (1.29)$$

Zjawisko	Uogólniona siła	Uogólnione przesunięcie	Wykonana praca
Sprężyste wydłużenie pręta o powierzchni przekroju A i objętości V	siła F [N]	wydłużenie dz [m]	$dL = -F \cdot dz$ [Nm]
	naprężenie $\sigma = \frac{F}{A}$ $\left[\frac{N}{m^2} \right]$	wydłużenie względne $d\varepsilon = dz/z$	$dL = -V \cdot d\varepsilon$ [Nm]
obrót ciała sztywnego	moment obrotowy M [Nm]	kąt obrotu $d\alpha$ [-]	$dL = M \cdot d\alpha$ [Nm]
zmiana objętości gazu	ciśnienie P $\left[\frac{N}{m^2} \right]$	zmiana objętości dV [m ³]	$dV = PdV$ [Nm]
zmiana powierzchni cieczy	naprężenie powierzchniowe σ $\left[\frac{N}{m} \right]$	zmiana powierzchni dA [m ²]	$dL = -\sigma \cdot dA$ [Nm]
przemieszczenie ładunku elektrycznego – w obwodzie elektrycznym – w przewodniku o oporze R	różnica potencjałów (naprężenie) U _e [V]	zmiana ładunku źródła dQ ₀ [C ≡ A·s]	$dL = U_e \cdot dQ_e$ [Ws ≡ J]
		wielkość ładunku przeniesionego z prądem I _e w czasie dτ $dQ_e = I_e \cdot d\tau$ [As]	$dL = -U_e \cdot Id\tau = -RI_e^2 d\tau = - (U_e^2/R) \cdot d\tau$ [Ws ≡ J]
magnesowanie ciała	natężenie pola magnetycznego H $\left[\frac{A}{m} \right]$	zmiana indukcji dB $\left[\frac{Vs}{m^3} \right]$	$dL = -H \cdot dB$ $\left[\frac{Ws}{m^3} \right]$

Ciepło jednostkowe wynosi:

$$q_{1-2} = \frac{Q_{1-2}}{m} = c_{\text{sr}} \cdot (T_2 - T_1) \quad (1.30)$$

Średnie ciepło właściwe:

$$c_{\text{sr}} = \frac{Q_{1-2}}{m(T_2 - T_1)} = \frac{q_{1-2}}{T_2 - T_1} = f(\text{przemiany}, T, P) \quad (1.31)$$

zależne jest od rodzaju przemiany, temperatury i ciśnienia, przy czym zależność od temperatury jest silniejsza niż od ciśnienia.

Ta ogólna zależność może być ograniczona do uzależnienia ciepła właściwego tylko od przemiany, jak to ma miejsce w gazach doskonałych, lub od przemiany i temperatury, co charakteryzuje gazy półdoskonałe.

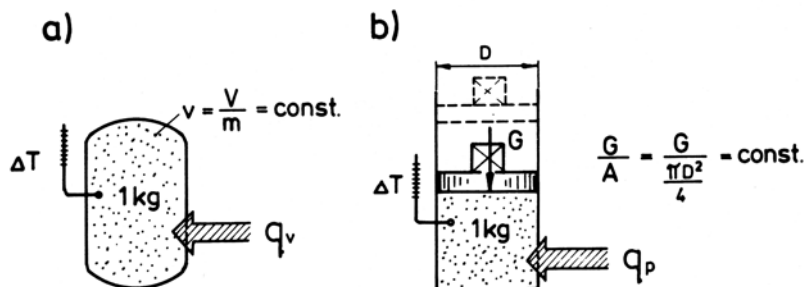
Szczególą rolę w termodynamice odgrywają ciepła właściwe dwu przemian:

- odbywającej się przy stałej objętości, czyli izochorycznej:

$$c_v = \frac{q_v}{\Delta T}$$

- odbywającej się przy stałym ciśnieniu, czyli izobarycznej:

$$c_p = \frac{q_p}{\Delta T}$$



Rys. 1.17. Fizyczne warunki utrzymywania stałej objętości (a) i stałego ciśnienia (b) ogrzewanej substancji lotnej

Elementarna ilość ciepła

$$Q_{\text{elem}} = \delta Q \neq dQ$$

jest wyrażeniem różniczkowym Pfaffa i nie jest różniczką zupełną.

Całkowite ciepło jakiejś przemiany 1–2:

$$\underline{Q_{1-2}} = \int_{\cup_{1,2}} dQ = \int_1^2 dQ \neq \int_1^2 dQ = Q_2 - Q_1$$

jest całką krzywoliniową zależną od drogi całkowania, czyli od rodzaju przemiany.

Za **dodatnie** uważa się w termodynamice technicznej ciepło **doprowadzone** do systemu lub ciała, a za **ujemne** ciepło **odprowadzone** .

Należy zauważyć, że dla pracy wykonanej umowa była odwrotna. Wiąże się to z podstawowym problemem, dzięki któremu powstała termodynamika: rozważaniami nad „poruszającą mocą ognia” w silnikach wykonujących dodatnią (pożądaną) pracę kosztem doprowadzonego ciepła.*)

Ciepło właściwe

Średnie ciepło właściwe wynika z równania (1.29) i określone jest wzorem (1.31):

$$c_{sr} \equiv c \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{Q_{1-2}}{m(T_2 - T_1)} = \frac{q_{1-2}}{T_2 - T_1} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \right] \quad (1.32)$$

Stanowi ono wartość średnią w przedziale temperatur:

$$T_2 - T_1 = \Delta T_{1,2} = t_2 - t_1$$

Przy wyrażeniu ilości substancji przez objętość V_u w warunkach (normalnych) jest:

$$C \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{Q_{1-2}}{V_n(T_2 - T_1)} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{um}^3\text{K}} \right] \quad (1.33)$$

a przy posługiwaniu się liczbą kilomoli n [kmol], otrzymuje się tzw. **ciepło molowe** :

$$\underline{\underline{\hat{c} \Big|_{T_1}^{T_2}} \equiv M \cdot c \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{M \cdot Q_{1-2}}{m(T_2 - T_1)} = \frac{Q_{1-2}}{\frac{m}{M}(T_2 - T_1)} = \frac{Q_{1-2}}{n(T_2 - T_1)} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right]} \quad (1.34)$$

*) Nicolas, Léonard, Sadi Carnot „Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance” Paris 1824.

Zmniejszając różnicę temperatur ΔT do zera, otrzymuje się w granicy **rzeczywiste ciepło właściwe**:

$$c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{q_{1-2}}{\Delta T} \right) = \frac{dq}{dT} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \right] \quad (1.35)$$

zwane też ciepłem właściwym w **danej** temperaturze, które tak jak średnie ciepło właściwe zależne jest od rodzaju przemiany, temperatury i ewent. ciśnienia.

Ciepła właściwe gazów doskonałych

W gazach doskonałych jest

$$c = c_{\text{sr}} = \text{const} \neq f(T, P)$$

W szczególności dla przemiany przy $P = \text{const}$

$$c_p = \frac{q_p}{\Delta T} = \frac{dq_p}{dT} = \text{const}$$

a dla przemiany przy $V = \text{const}$:

$$c_v = \frac{q_v}{\Delta T} = \frac{dq_v}{dT} = \text{const}$$

Takie proste właściwości wykazują gazy szlachetne (hel, argon, neon, krypton, ksenon) oraz wszystkie inne gazy pod niskimi ciśnieniami (tym bardziej, im bardziej jest ono bliższe wartości zerowej).

Ciepła właściwe gazów półdoskonałych

W gazach półdoskonałych jest

$$c_p = f(T) \quad \text{i} \quad c_v = f(T)$$

Zależności te podawane są tabelarycznie lub za pomocą wzorów interpolacyjnych, najczęściej w postaci wielomianów potęgowych:

$$c_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad (1.36)$$

w którym stałe: a, b, c, d są dla poszczególnych gazów ujęte w tablicach*).

*) Ochęduszek S.: Termodynamika stosowana Warszawa WNT: 1970, s. 94.

Bretsznajder S.: Własności gazów i cieczy. Warszawa WNT: 1962.

Myers A. L., Seider W. D.: Obliczenia komputerowe w inżynierii chemicznej. Warszawa WNT: 1979.

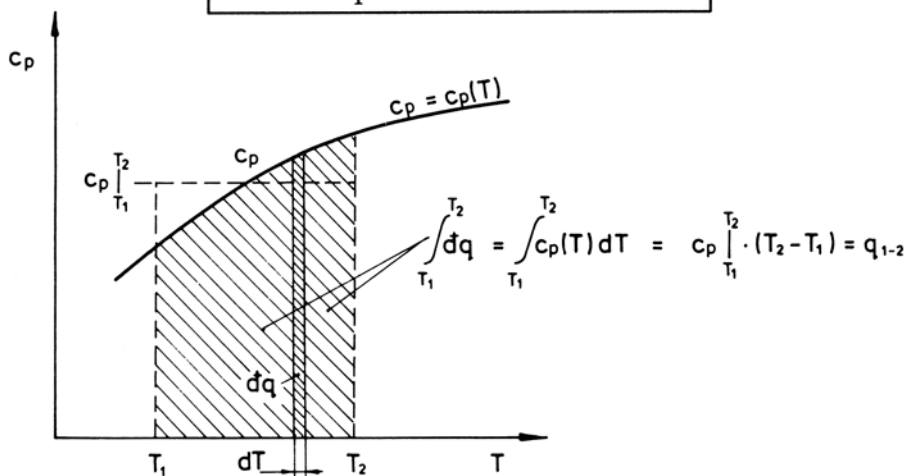
Przykładowo, dla powietrza rzeczywiste ciepła: molowe i właściwe wyrażają wzory (z maksymalnym błędem 0,72% w zakresie 273–1800 K):

$$\tilde{c}_p = 28,106 + 1,967 \frac{T}{1000} + 4,802 \left(\frac{T}{1000} \right)^2 - 1,966 \left(\frac{T}{1000} \right)^3 \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] \quad (1.37)$$

$$c_p = 0,970 + 0,0679 \frac{T}{1000} + 0,1658 \left(\frac{T}{1000} \right)^2 - 0,0679 \left(\frac{T}{1000} \right)^3 \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] \quad (1.38)$$

Do obliczeń technicznych potrzebne jest **średnie ciepło właściwe**:

$$c_{p_{\text{sr}}} \equiv c_p \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{q_{1-2}}{T_2 - T_1} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT}{T_2 - T_1} \quad (1.39)$$



Rys. 1.18. Średnie ciepło właściwe $c_p \Big|_{T_1}^{T_2}$ wyznaczone ze zmienności rzeczywistego ciepła właściwego $c_p(T)$

Jeżeli $c_p(T)$ dane jest wielomianem, takim jak (1.36), to całkowanie przeprowadza się bez większych trudności.

Przeważnie jednak średnie ciepła są dane w postaci tablic^{*)} lub wzorów podających średnie wartości liczone od temperatury odniesienia $T_0 = 273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$ do danej temperatury T [K] lub t [$^\circ\text{C}$]:

$$c_p \Big|_{T_0}^T = a' + b' \cdot T + c' \cdot T^2 + d' \cdot T^3 \quad (1.40)$$

^{*)} Ražnjévić K.: Tablice cieplne z wykresami Warszawa: WNT 1966;
<https://epdf.tips/queue/tablice-cieplne-z-wykresami.html>

Na przykład dla powietrza:

$$c_p \Big|_{273}^T = 1,005 + 0,0628 \frac{T}{1000} + 0,0042 \left(\frac{T}{1000} \right)^2 \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] \quad (1.41)$$

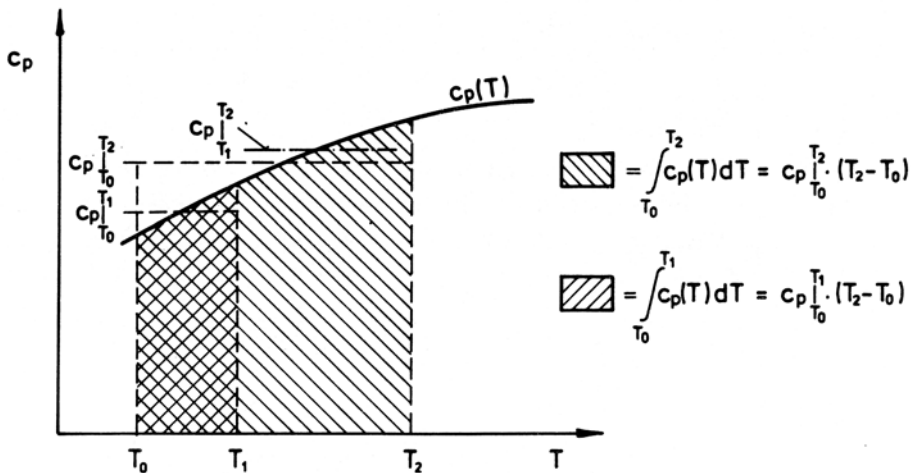
Z reguły do obliczeń potrzebne jest średnie ciepło właściwe w zakresie temperatur T_1 i T_2 , między którymi gaz pobiera lub oddaje ciepło. Oblicza się je przy użyciu wartości odniesionych do temperatury T_0 , korzystając ze wzoru (1.39) przekształconego następująco:

$$c_p \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{q_{1-2}}{T_2 - T_1} = \frac{q_{0-2} - q_{0-1}}{T_2 - T_1} = \frac{\int_{T_0}^{T_2} c(T) dT - \int_{T_0}^{T_1} c(T) dT}{T_2 - T_1}$$

Obie całki w liczniku, będące polami pod krzywą $c = f(T)$ na rys. 1.19, są równe polom prostokątów o wysokościach: pierwsza $c \Big|_{T_0}^{T_2}$, druga $c \Big|_{T_0}^{T_1}$.

Zatem

$$c_p \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{(T_2 - T_0) \cdot c \Big|_{T_0}^{T_2} - (T_1 - T_0) \cdot c \Big|_{T_0}^{T_1}}{T_2 - T_1} \quad (1.42)$$



Rys. 1.19. Średnie ciepło właściwe $c_p \Big|_{T_1}^{T_2}$ wyznaczane z tablicowych wartości odniesionych do temperatury standardowej T_0

Ponieważ dane tablicowe odniesione są zazwyczaj do temperatury $T_0 = 273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$, wzór (1.42) może być zastąpiony prostszym:

$$\boxed{c_p \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{t_2 \cdot c_p \Big|_0^{t_2} - t_1 \cdot c_p \Big|_0^{t_1}}{t_2 - t_1}} \quad (1.43)$$

Ciepła właściwe gazów rzeczywistych

Ciepła właściwe gazów rzeczywistych są funkcjami temperatury i ciśnienia:

$$c_p = f(T, P) \quad \text{i} \quad c_v = f(T, P)$$

i do ich wyznaczenia służą wzory, tablice lub wykresy podawane w literaturze.

Dotyczy to gazów pod wysokimi ciśnieniami oraz gazów o temperaturach zbliżonych do temperatur nasycenia, kiedy gaz staje się parą.

1.9. Energia a ciepło i praca

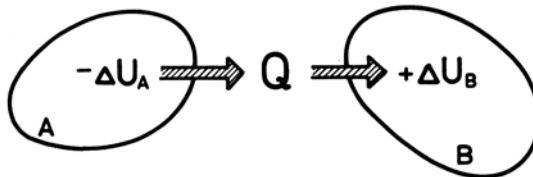
Energia jest **funkcją stanu**, jej wartość zależy od parametrów stanu i zachowuje tę wartość tak długo, jak długo istnieje dany stan. Przy zmianie stanu ciała zmienia się również wartość energii tego ciała; w szczególności całkowita zmiana energii ciała spowodowana przemianą jest równa różnicy:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

między wartościami energii w stanie końcowym i początkowym.

Natomiast ciepło i praca są **funkcjami przemiany**, ich wartości zależą od rodzaju przemiany i występują one tylko w czasie trwania przemiany. Przed i po przemianie, gdy ciało trwa w stanach równowagi, nie ma ani ciepła, ani pracy.

Ciepło i pracę należy uważać za **sposoby przekazywania energii**.



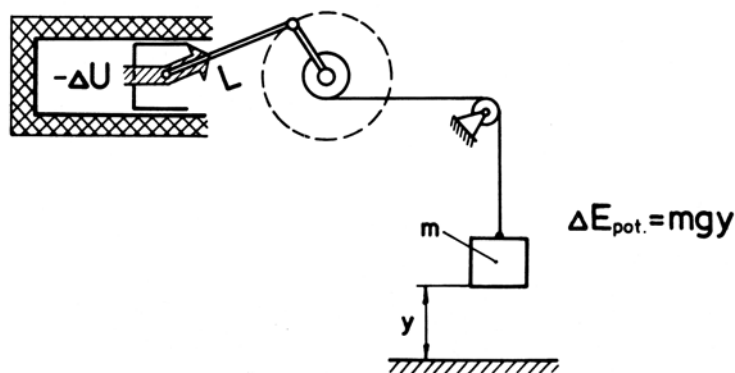
Rys. 20. Przenoszenie energii na sposób ciepła między dwoma ciałami

Część energii wewnętrznej w ilości ΔU przekazywana jest od ciała A do ciała B **przez ciepło** czyli **przez grzanie**, według schematu pokazanego na rys. 1.20. To oddziaływanie termiczne ciała A na ciało B dochodzi do skutku w wyniku **kontaktowania cieplnego** między tymi ciałami.

Część energii wewnętrznej systemu w ilości ΔU przekazywana jest **przez wykonanie pracy** do otoczenia, zwiększając energię mechaniczną otoczenia o wielkość tej pracy (w całości – gdy towarzyszące przesunięciom opory tarcia są pomijalnie małe). Odbywa się to według schematu:

$$-\Delta U \Rightarrow L \Rightarrow \Delta E_{\text{pot}}$$

a ilustruje to rys. 1.21. Ma tu miejsce oddziaływanie mechaniczne, a ciało wykonujące pracę jest w **kontakcie mechanicznym** z pozostałymi ciałami biorącym udział w procesie.



Rys. 1.21. Przenoszenie energii na sposób pracy od ekspandującego gazu do zwiększającej się energii potencjalną ciała stałego o masie m

Poza przekazywaniem energii na sposób ciepła i na sposób pracy jest jeszcze trzeci sposób, stosowany w systemach otwartych: **przekazywanie energii wraz z substancją** doprowadzaną do systemu lub wyprowadzaną z niego.

Należy ponadto zwrócić uwagę na przyjętą konwencję nakazującą energię **oddawanej** przez system na sposób pracy przypisywać znak plus, a **oddawanej** na sposób ciepła znak minus. Jak wskazano uprzednio, wynika to z przyjęcia za podstawową sytuacji, w której urządzenie wykonuje pracę (dodatnią) kosztem doprowadzonego do niego ciepła (dodatniego). Jest to klasyczny problem silnika cieplnego, nadal w pełni aktualny i ważny, ale wobec znacznie szerszego współczesnie pola zastosowań termodynamiki bardziej racjonalna byłaby konwencja, która energie **doprowadzone** na sposób ciepła lub pracy uważałaby za dodatnie, a **odprowadzone** zawsze za ujemne.

Istnieją podręczniki*) które tę drugą konwencję konsekwentnie stosują. Wykonana przez system praca np. ekspansji gazu jest w nich zawsze ujemna, bo jest energią oddaną w taki sposób do otoczenia. Przeważnie jednak stosuje się konwencję pierwszą i ona obowiązuje w niniejszym podręczniku

*) Gumiński K.: Termodynamika. Warszawa: PWN 1982.

Elsner N.: Grundlagen der Technischen Thermodynamik. Berlin: Akademie-Verlag, 1980.

Schmidt E.: Technische Thermodynamik. Berlin-Heidelberg – New York: Springer-Verlag, 1975.

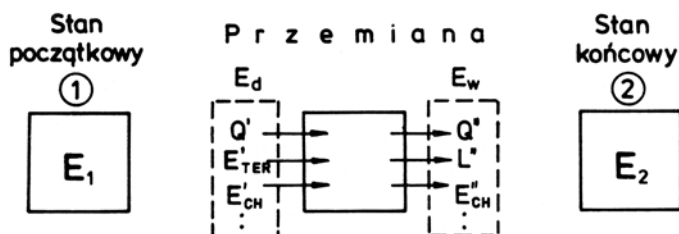
2. PIERWSZA ZASADA TERMODYNAMIKI

Pierwsza zasada termodynamiki jest zastosowaniem ogólnej zasady zachowania energii do procesów, w których występuje energia wewnętrzna oraz sposoby jej przekazywania, tj. ciepło i praca.

Zasada zachowania energii mówi, że energia nie może z niczego powstać ani nie może ulec zniszczeniu – energia zmienia jedynie postać.

W skrajnym przypadku, jak o tym mówi prawo Einsteina, może się ona zmienić w substancję (masę), ale liczące się ilości tej zmiany występują tylko w procesach jądrowych.

Jeżeli więc rozpatrywać jakiś system nieodosobniony (zamknięty lub otwarty) odbywający dowolną przemianę między stanami 1 i 2, w których



Rys. 2.1. Schemat ogólnej przemiany energetycznej systemu nieodosobnionego

energii wynoszą E_1 i E_2 , a w trakcie tej przemiany (rys. 2.1) doprowadzana jest energia w różnych postaciach (na sposób ciepła i pracy oraz z substancją wnoszącą energię termiczną i chemiczną) ale w łącznej ilości E_d i analogicznie wyprowadzana jest energia w łącznej ilości E_w , to **bilans energii** w tym procesie można zapisać następująco:

$$E_d = E_2 - E_1 + E_w \quad (2.1)$$

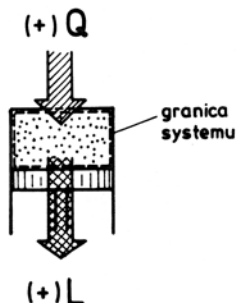
albo

$$E_d = \Delta E_{1,2} + E_w \quad (2.2)$$

Ten ogólny zapis zasady zachowania energii jest podstawą pierwszej zasady termodynamiki (I ZT), która zostanie sformułowana oddzielnie dla systemu zamkniętego i oddzielnie dla systemu otwartego przy wyłączeniu, na razie procesów chemicznych.

2.1. System zamknięty

System zamknięty, którym może być np. gaz lub para zamknięta w szczelnym cylindrze z tłokiem (rys. 2.2), znajduje się w spoczynku – tak więc nie ma on energii kinetycznej, a energia potencjalna nie ulega zmianie. Jedynym rodzajem energii, jaki należy tu brać pod uwagę, jest energia wewnętrzna U .



Rys. 2.2. Kierunki przenoszenia energii, przy których ciepło i praca uważane są za dodatnie

Bilans energii sporządza się dla procesu przedstawionego na rys. 2.3, w którym energia jest doprowadzana na sposób ciepła w ilości Q_{1-2} i wyprowadzona na sposób pracy w ilości L_{1-2} .

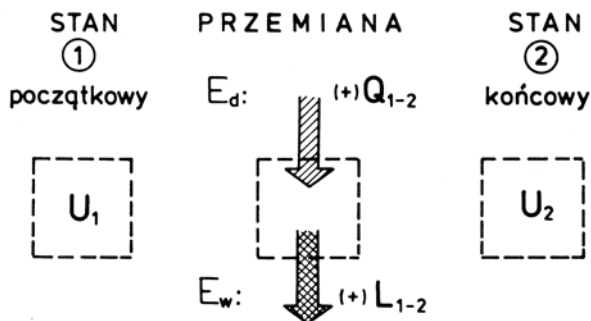
Otrzymuje się zapis:

$$Q_{1-2} = U_2 - U_1 + L_{1-2} = \Delta U_{1,2} + L_{1-2} \text{ [kJ]} \quad (2.3)$$

który zawiera wielkości **ekstensywne**.

Dzieląc obie strony tego równania przez masę m [kg] substancji odbywającej tę przemianę otrzymuje się zapis, w którym występują wielkości **intensywne**:

$$q_{1-2} = \Delta u_{1,2} + l_{1-2} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] \quad (2.4)$$



Rys. 2.3. Schemat procesu energetycznego będący podstawą I zasady termodynamiki dla systemu zamkniętego

Przez zróżniczkowanie obu stron tego równania otrzymuje się zapis różniczkowy:

$$\underline{\underline{d\dot{q} = du + d\dot{l} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right]}} \quad (2.5)$$

w którym elementarnie małe ilości ciepła i pracy są wyrażeniami różniczkowymi Pfaffa, a elementarnie mała zmiana energii wewnętrznej jest różniczką zupełną.

Gdy jedyną pracą wykonaną przez system jest **praca zmiany objętości**, to zapis różniczkowy ma postać:

$$\boxed{d\dot{q} = du + P \cdot dv \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right]} \quad (2.6)$$

Entalpia jest funkcją stanu, którą wprowadził do termodynamiki J. W. Gibbs (1874 r.). Jest ona bardzo użyteczna w analizie procesów technicznych:

$$\boxed{H \stackrel{\text{def}}{=} U + PV \text{ [kJ]}} \quad (2.7)$$

lub

$$\boxed{h \stackrel{\text{def}}{=} u + P \cdot v \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right]} \quad (2.8)$$

Ta tzw. funkcja Gibbsa jest sumą energii wewnętrznej i iloczynu PV wzgl. Pv. Wyznaczając z równania (2.7) energie w stanach 1 i 2:

$$U_1 = H_1 - P_1 V_1$$

$$U_2 = H_2 - P_2 V_2$$

i podstawiając je do (2.3) otrzymuje się

$$Q_{1-2} = H_2 - P_2 V_2 - (H_1 - P_1 V_1) + L_{1-2}$$

albo

$$Q_{1-2} = H_2 - H_1 + (P_1 V_1 + L_{1-2} - P_2 V_2) \quad (2.9)$$

Wyrażenie w nawiasie jest w świetle wzoru (1.24) pracą techniczną przemiany 1-2: $L_{t_{1-2}}$.

Tak więc używając **entalpii** otrzymuje się następujące zapisy I. zasady termodynamiki:

$$\boxed{Q_{1-2} = H_2 - H_1 + L_{t_{1-2}} = \Delta H_{1,2} + L_{t_{1-2}} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right]} \quad (2.10)$$

$$\boxed{q_{1-2} = h_2 - h_1 + l_{t_{1-2}} = \Delta h_{1,2} + l_{t_{1-2}} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right]} \quad (2.11)$$

$$\boxed{\dot{q} = dh + \dot{l}_t \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right]} \quad (2.12)$$

$$\boxed{\dot{q} = dh - v dP \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right]} \quad (2.13)$$

W dalszych rozważaniach stosowana będzie I zasada termodynamiki w tym zapisie, który będzie najbardziej odpowiedni w rozpatrywanym przypadku.

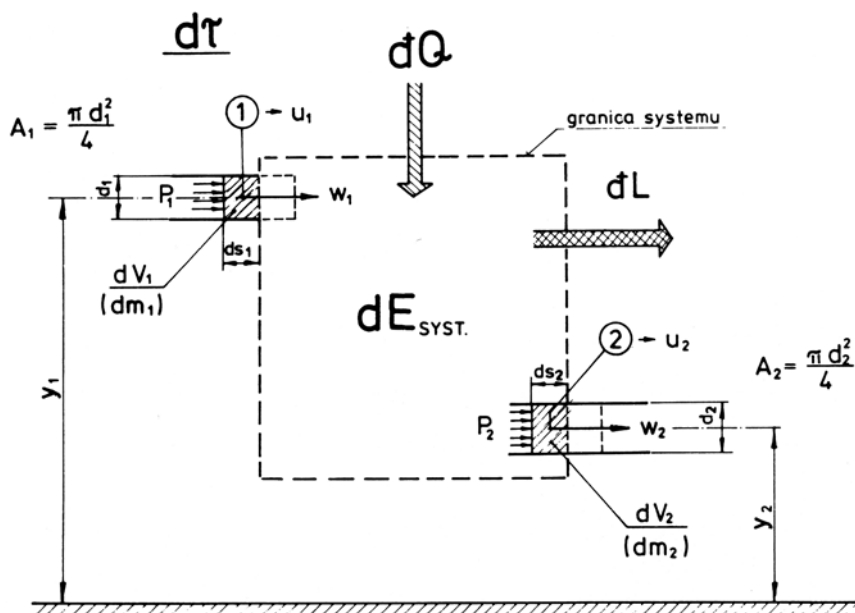
2.2. System otwarty (przepływowy)

Granicę tego systemu przekracza nie tylko energia na sposób ciepła i pracy, tak jak poprzednio, ale również substancja, która w każdym kilogramie niesie energię:

$$e = u + e_{\text{kin}} + e_{\text{pot}} = u + \frac{w^2}{2} + g \cdot y \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] \quad (2.14)$$

Strumienie energii i substancji są w ogólnym przypadku takiego systemu przepływowego funkcjami czasu τ . Dlatego bilans energii przeprowadza się dla elementarnie małego przedziału czasu $d\tau$ (rys. 2.4).

W czasie tym energia dopływa na sposób ciepła w ilości $\dot{q}Q$ i oddawana jest na sposób pracy w ilości $\dot{q}L$, system doznaje zmiany energii całkowitej dE a do systemu dopływa substancja o masie dm_1 wnosząc energie: wewnętrzną, kinetyczną i potencjalną, których ilości jednostkowe podaje wzór (2.14). Analogiczną energię niesie substancja o masie dm_2 opuszczająca system.



Rys. 2.4. Schemat elementarnie krótkiego (czas $d\tau$) procesu energetycznego w systemie otwartym

Dla wtłoczenia substancji dm_1 do systemu konieczne jest wykonanie przez otoczenie pracy:

$$dL_{\text{wtł.}} = F_1 ds_1 = (P_1 A_1) \cdot ds_1 = P_1 \cdot d(A_1 s_1) = P_1 \cdot dV_1 \quad (2.15)$$

Analogicznie dla wytłoczenia substancji dm_2 z systemu musi być wykonana (przez system) praca:

$$dL_{\text{wyt.}} = F_2 ds_2 = (P_2 A_2) \cdot ds_2 = P_2 \cdot d(A_2 s_2) = P_2 \cdot dV_2 \quad (2.16)$$

Zastosowanie do tego procesu, odbywającego się w czasie $d\tau$, zasady zachowania energii (2.2) daje następujące równanie:

$$\begin{aligned} dQ + dL_{\text{wtł.}} + dm_1 \cdot \left(u_1 + \frac{w_1^2}{2} + gy_1 \right) &= \\ = dE_{\text{SYST}} + dL + dL_{\text{wyt.}} + dm_2 \cdot \left(u_2 + \frac{w_2^2}{2} + gy_2 \right) & \end{aligned} \quad (2.17)$$

Wykorzystując związki (2.15) i (2.16) z uwzględnieniem $V = m \cdot v$, czyli

$$dL = PdV = Pd(m \cdot v) = Pv \cdot dm \quad (2.18)$$

gdyż $v = \frac{1}{\rho}$ może być uważane za stałe na drodze ds , otrzymuje się zamiast (2.17):

$$\begin{aligned} dQ + P_1 v_1 \cdot dm_1 + \left(u_1 + \frac{w_1^2}{2} + gy_1 \right) dm_1 = \\ = dE_{\text{SYST}} + dL + P_2 v_2 \cdot dm_2 + \left(u_2 + \frac{w_2^2}{2} + gy_2 \right) \cdot dm_2 \end{aligned} \quad (2.19)$$

a po uwzględnieniu: $u + Pv = h$ ostatecznie:

$$\boxed{dQ + \left(h_1 + \frac{w_1^2}{2} + gy_1 \right) \cdot dm_1 = dE_{\text{SYST}} + dL + \left(h_2 + \frac{w_2^2}{2} + gy_2 \right) \cdot dm_2} \quad (2.20)$$

co jest ogólnym, różniczkowym zapisem równania pierwszej zasady termodynamiki dla systemu otwartego.

Przypadek szczególny, jednak bardzo często w technice występujący, stanowi **stan ustalony w czasie**, zwany też stanem stacjonarnym lub zrównoważonym systemu otwartego. Występuje on wtedy, gdy wszystkie obserwowane wielkości pozostają stałe w czasie, lub jeżeli zmieniają się cyklicznie oscylując wokół ustalonych wartości średnich.

W takim przypadku wszystkie parametry, chociaż różne w różnych punktach systemu, pozostają w czasie nie zmienione. Również strumienie substancji i energii oraz ilości substancji i energii zawarte w systemie nie zmieniają się w czasie i pozostają ustalone.

To ostatecznie oznacza, że

$$\text{dla } E_{\text{SYST}} = \text{const} \quad \text{jest} \quad dE_{\text{SYST}} = 0 \quad (2.21)$$

$$\text{dla } m_{\text{SYST}} = \text{const} \quad \text{jest} \quad dm_{\text{SYST}} = 0 \quad \text{i} \quad dm_1 = dm_2 = dm$$

a ponadto

$$\begin{aligned} \dot{Q} &= \frac{dQ}{d\tau} = \text{const} \neq f(\tau) \\ \dot{L} &= \frac{dL}{d\tau} = \text{const} \neq f(\tau) \\ \dot{m} &= \frac{dm}{d\tau} = \text{const} \neq f(\tau) \end{aligned} \quad (2.22)$$

Wyznaczając z powyższych wyrażeń:

$$\begin{aligned}dQ &= \dot{Q} d\tau \\dL &= \dot{L} d\tau \\dm_1 &= \dot{m} \cdot d\tau \\dm_2 &= \dot{m} \cdot d\tau\end{aligned}\tag{2.23}$$

i podstawiając to wraz z (2.21) do (2.20) otrzymuje się po obustronnym podzieleniu przez $d\tau \neq 0$:

$$\dot{Q} + \dot{m} \left(h_1 + \frac{w_1^2}{2} + g y_1 \right) = \dot{L} + \dot{m} \left(h_2 + \frac{w_2^2}{2} + g y_2 \right)\tag{2.24}$$

albo po prostym przekształceniu:

$$\dot{Q} = \dot{m} \left[(h_2 - h_1) + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g(y_2 - y_1) \right] + \dot{L} \text{ [kW]}\tag{2.25}$$

Równanie to przypomina swoim kształtem równanie (2.10) dla systemu zamkniętego, jednak wielkości ekstensywne są tu odniesione do czasu, są to więc **strumienie** ciepła, pracy i substancji, a zmiana entalpii odbywa się między przekrojami wlotowym i wylotowym. Równanie to odnosi się do **procesu ciągłego**, podczas gdy równanie (2.10) dotyczyło procesu jednorazowego.

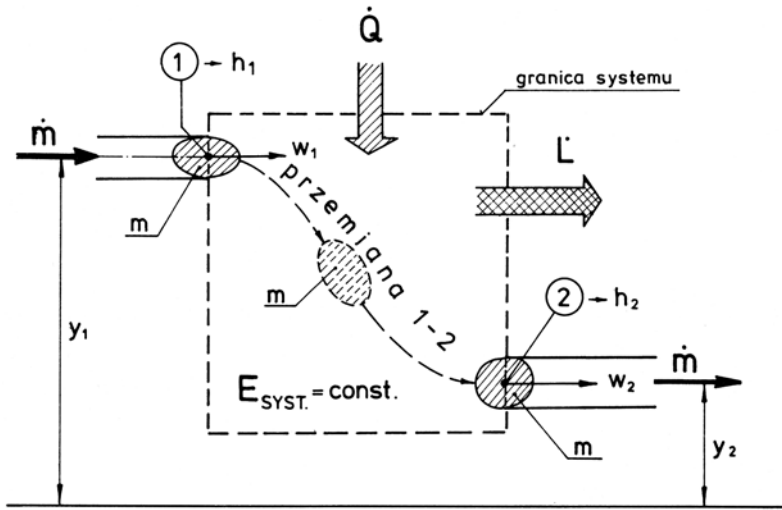
Podobieństwo formalne obu równań jest jeszcze bardziej wyraźne, gdy pominie się zmiany energii kinetycznej i energii potencjalnej. Można to uczynić wtedy, gdy

$$|w_2 - w_1| \leq 40 \text{ m/s}\tag{2.26}$$

$$|y_2 - y_1| \leq 50 \text{ m}$$

wówczas bowiem Δe_{kin} i Δe_{pot} są pomijalnie małe wobec zmiany entalpii Δh . Przy tych założeniach otrzymuje się **uproszczone równanie** pierwszej zasady termodynamiki **dla systemu otwartego w stanie ustalonym w czasie**:

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot (h_2 - h_1) + \dot{L} \text{ [kW]}\tag{2.27}$$



Rys. 2.5. Schemat systemu otwartego w stanie ustalonym i przepływ podsystemu zamkniętego zawierającego sekundową masę płynu \underline{m}

Praca w tym jak i w poprzednich, pełnych równaniach jest pracą wykonaną przez płyn na ruchomych częściach maszyny (na tłoku lub wirniku) i w teorii maszyn cieplnych nazywana jest **pracą wewnętrzną**, mimo że na rys. 2.5 jest to praca oddana na zewnątrz, ale na zewnątrz płynu, który mieści się wewnątrz granicy systemu. Tą granicą są w silnikach i sprężarkach ścianki wewnętrzne, z którymi styka się płyn, co usprawiedliwia taką nazwę pracy.

3. WŁAŚCIWOŚCI GAZÓW

3.1. Modele gazów

W termodynamice występuje modelowe ciało fizyczne: **gaz doskonały**, pełniący podobną rolę jak ciało doskonale sztywne w mechanice technicznej, czy ciało doskonale sprężyste w wytrzymałości materiałów.

Gazy doskonałe odznaczają się tym, że:

- spełniają dokładnie **prawa gazowe**, w szczególności prawa: Clapeyrona, Avogadro i Daltona,
- mają **stałe ciepła właściwe**, zależne jedynie od rodzaju przemiany, a niezależne od temperatury czy ciśnienia.

Cechy te mają charakter makroskopowy. W ujęciu mikroskopowym oznacza to:

- pomijalnie małą objętość samych cząsteczek gazu w porównaniu z całkowitą objętością, w której cząsteczki mogą się swobodnie poruszać,
- pomijalnie małe siły wzajemnego oddziaływania molekuł na siebie, co oznacza pomijalnie małą energię potencjalną oddziaływania cząsteczek,
- równomierne rozłożenie (zasada ekwipartycji) energii kinetycznej cząsteczek, będącej jedyną składową energii termicznej, na wszystkie stopnie swobody ruchów: postępowego (translacji) i obrotowego (rotacji) drobin – drgania (oscylacje) atomów wewnątrz molekuł nie występują.

Pierwsze dwie cechy mikroskopowe implikują silne rozrzedzenie gazu, co ma miejsce przy malejącym do zera ciśnieniu tego gazu i dla takich warunków spełnione są prawa gazowe, natomiast trzecia cecha mikroskopowa powoduje, że ciepło właściwe gazu jest wielkością stałą, niezależną od temperatury, a w połączeniu z drugą cechą również niezależną od ciśnienia.

Gazy półdoskonałe spełniają prawa gazowe tak jak doskonałe, ale wykazują wzrost wartości **ciepła właściwych** z temperaturą (nie wykazują jednak zmiany ciepła właściwych względem ciśnienia).

Ten wzrost ciepła właściwego spowodowany jest rosnącą z temperaturą liczbą molekuł, wewnątrz których drgają atomy (utajona energia drgań wewnątrz molekuł wzrasta). Przy rosnącej nieograniczenie temperaturze liczba pobudzonych do drgań molekuł zmierza do objęcia wszystkich molekuł gazu. **Gazy rzeczywiste** wykazują odchylenia od praw gazowych i mają ciepła właściwe uzależnione od rodzaju przemiany, temperatury i ciśnienia.

W zasadzie wszystkie gazy powinny być traktowane jako rzeczywiste, ale bardzo często stosuje się w obliczeniach **model gazu doskonałego** ze względu na jego proste właściwości, co skutkuje prostymi przekształceniami i łatwymi do stosowania wzorami. Przy niewysokich ciśnieniach wyniki obliczeń wykonanych przy pomocy tego modelu, albo gdy trzeba, przy pomocy **modelu gazu półdoskonałego**, niewiele się różnią od wyników uzyskanych przy użyciu, bardziej złożonych wzorów dla gazu rzeczywistego.

Obligatoryjnie jako gaz **rzeczywisty** musi być traktowany każdy gaz pod wysokim ciśnieniem oraz gaz o temperaturze niższej od temperatury krytycznej, nazywany **parą przegrzaną**.

3.2. Równanie stanu

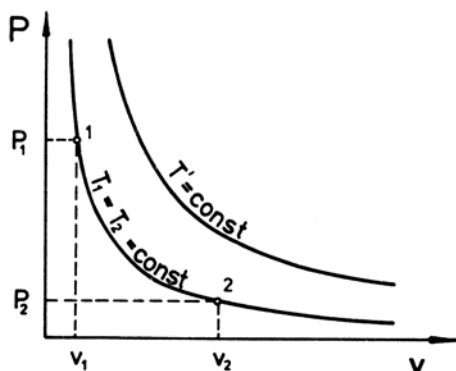
Równaniem stanu nazywa się związek między parametrami określającymi stan ciała fizycznego. Dla ciała prostego jest to zależność funkcyjna między ciśnieniem P , temperaturą T i objętością właściwą v :

$$F(P, T, v) = 0 \quad (3.1)$$

służąca najczęściej do wyznaczania objętości właściwej:

$$v = f(T, P) \quad (3.2)$$

Gazy doskonałe i półdoskonałe



Rys. 3.1. Zmienność ciśnienia P z objętością właściwą v przy stałej temperaturze $T = \text{const}$ wg prawa Boyle'a i Mariotte'a

Do wyprowadzenia równania stanu dla tych gazów użyte zostaną: prawo Boyle'a-Mariotte'a i prawo Gay-Lussaca.

Sformułowane w 1662 r. przez Boyle'a, na podstawie wykonanych eksperymentów, i niezależnie od niego w 1676 r. przez Mariotte'a prawo głosi, że przy **stałej temperaturze** iloczyn ciśnienia i objętości właściwej gazu jest wielkością stałą:

$$P_1 v_1 = P_2 v_2 = Pv = \text{const} = K \quad (3.3)$$

Zależności tej odpowiada na wykresie $P-v$ gałąź hiperboli równobocznej o równaniu

$$P = \frac{K}{v}$$

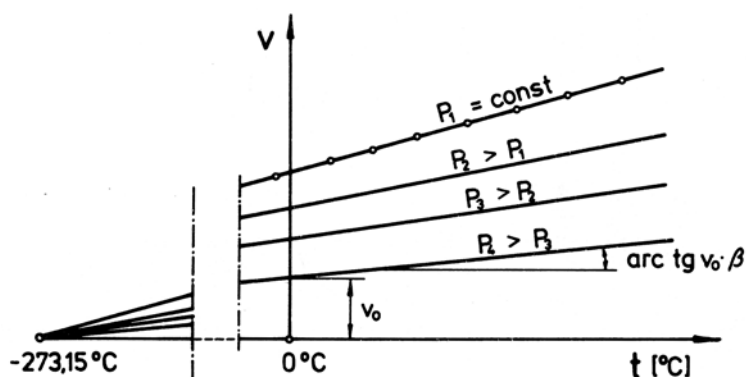
Wartość stałej K zależy od temperatury – przez zmianę K otrzymuje się kolejną krzywą izotermiczną, czyli **izotermę** na wykresie $P-v$ (rys. 3.1). Sformułowane i potwierdzone doświadczalnie przez Gay-Lussaca (1802 r.) prawo orzeka, że przy **stałym ciśnieniu** objętość właściwa jest proporcjonalna do temperatury i wyraża się zależnością:

$$v = v_0 \cdot (1 + \beta t) \quad (3.4)$$

gdzie: β – współczynnik proporcjonalności, zwany współczynnikiem rozszerzalności objętościowej:

$$\beta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p = \frac{1}{273,15} \frac{1}{K} \quad (3.5)$$

t – temperatura w umownej skali Celsjusza [$^{\circ}\text{C}$],
 v_0 – objętość właściwa w temperaturze 0°C [m^3/kg].



Rys. 3.2. Zmienność objętości właściwej v z temperaturą t przy stałych ciśnieniach $P_i = \text{const}$ wg prawa Gay-Lussaca

Wprowadzając (3.5) do (3.4) otrzymuje się:

$$v = v_0 \left(1 + \frac{1}{273,15} \cdot t \right) = v_0 \frac{273,15 + t}{273,15} = v_0 \cdot \frac{T}{T_0}$$

gdzie $T_0 = 273,15 \text{ K} = 0^{\circ}\text{C}$.

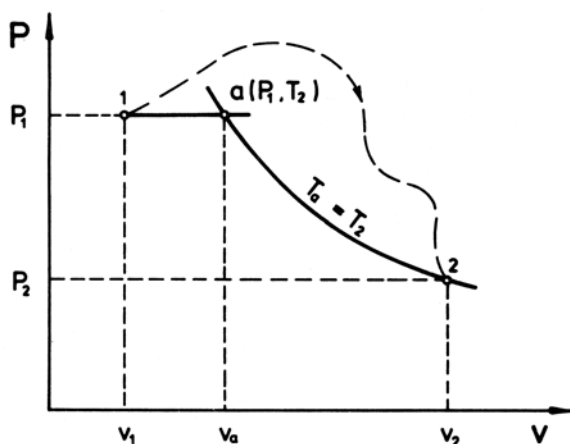
Ostatecznie więc dla przemiany **izobarycznej** jest

$$\underline{\underline{\frac{v}{v_0} = \frac{T}{T_0}}} \quad (3.6)$$

Z zależności tej wynika, że dla $T \rightarrow 0$ K również $v \rightarrow 0$ (rys. 3.2), a więc temperatury poniżej 0 K nie mogą mieć sensu fizycznego.

Należy jednak zauważyć, że na gruncie termodynamiki statystycznej można otrzymać sensowne, ujemne temperatury bezwzględne.

Prawo Clapeyrona będące równaniem stanu gazów doskonałych i półdoskonałych uzyskuje się w wyniku poszukiwania związku między parametrami gazu w dwu różnych stanach. Te dwa stany ciała prostego reprezentowane są przez 2 punkty na płaszczyźnie wykresu $P-v$ (rys. 3.3). Przejście gazu ze stanu 1 do 2 może być urzeczywistnione na drodze dowolnych przemian. Najlepiej oczywiście użyć do tego celu znanych przemian: izobarycznej i izotermicznej, dla których znane są zależności (3.6) i (3.3).



Rys. 3.3. Przejście od stanu 1 do stanu 2 wybraną drogą izobaryczno-izotermiczną

Na przecięciu izobary $P_1 = \text{const}$ wychodzącej z punktu 1 i izotermi $T_2 = \text{const}$ wychodzącej z punktu 2 znajduje się punkt a. Dla izobary $P_1 = \text{const}$ jest:

$$\frac{v_1}{v_a} = \frac{T_1}{T_a} = \frac{T_1}{T_2} \quad (3.7)$$

gdź $T_a = T_2$.

Dla izotermi, $T_2 = \text{const}$, jest:

$$P_a v_a = P_2 v_2$$

albo:

$$v_a = \frac{P_2 v_2}{P_a} = \frac{P_2}{P_1} v_2 \quad (3.8)$$

gdź $P_a = P_1$.

Podstawiając (3.8) do (3.7) otrzymuje się po uporządkowaniu:

$$\frac{P_1 v_1}{T_1} = \frac{P_2 v_2}{T_2} = \frac{Pv}{T} = \text{const} = R \left[\frac{\text{kNm}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] \quad (3.9)$$

czyli że iloraz iloczynu Pv i temperatury T jest wielkością stałą dla wszystkich możliwych stanów gazu doskonałego lub półdoskonałego i równy pewnej liczbie R zwanej **stałą gazową** przy czym liczba ta zależy jedynie od rodzaju gazu.

Ze wzoru (3.9) wynika prawo **Clapeyrona** (sformułowane w 1840 r.) czyli **równanie stanu gazów doskonałych i półdoskonałych**:

$$P \cdot v = RT \quad (3.10)$$

odnoszące się do masy 1 kg gazu.

Wprowadzając

$$v = \frac{V}{m}$$

otrzymuje się równanie stanu gazu doskonałego lub półdoskonałego o masie m [kg]:

$$PV = m \cdot RT \quad (3.11)$$

Powyższe równania stanu noszą też nazwę **termicznych** równań stanu.

Gazy rzeczywiste

Gdy gaz nie może być uważany za doskonały lub półdoskonały, to należy posłużyć się odpowiednim, bardziej złożonym równaniem stanu lub poprawką do równania wyrażającego prawo Clapeyrona:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \neq 1 \quad (3.12)$$

Poprawka ta, nosząca nazwę **stopnia ściślności** gazu, dana jest na ogół w tzw. postaci **wirialnej**:

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots \quad (3.13)$$

albo

$$Z = 1 + B'(T) \cdot P + C'(T) \cdot P^2 + \dots \quad (3.14)$$

Współczynniki wirialne

$$B' = \frac{B}{RT}; \quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad \text{itd.}$$

wyznaczane są empirycznie (pierwszy dokonał tego Kamerling-Onnes w 1901 i 1910 r.) lub metodami fizyki statystycznej (Keesom 1912). Wyrażają one oddziaływanie na siebie odpowiedniej liczby molekuł: B dwóch molekuł, C trzech molekuł itd. Uwzględniają więc efekt oddziaływania na siebie molekuł, świadomie pominięty przy formułowaniu modelu gazu doskonałego wzgl. półdoskonałego. Przykładowe wartości współczynników wirialnych dla azotu w temperaturze $273,15 = 0^\circ\text{C}$ podaje tabl. 3.1.

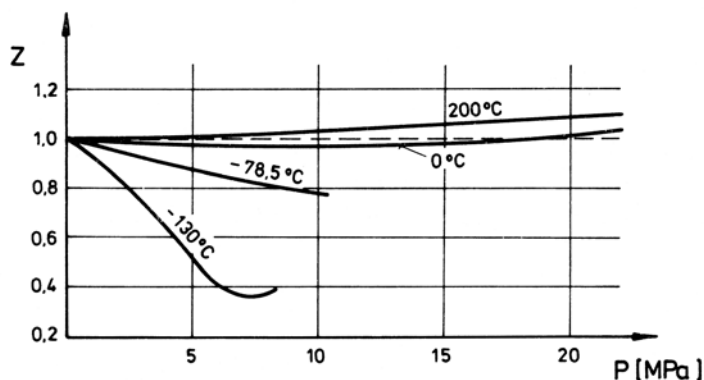
Tablica 3.1

Współczynniki wirialne dla azotu w temperaturze $273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$

Ciśnienie [MPa]	$\frac{B}{v}$	$\frac{C}{v^2}$	Z
0,1	-0,0005	+0,000003	0,999503
1	-0,005	+0,0003	0,9953
10	-0,05	+0,03	0,980

Zatem równanie Clapeyrona w zastosowaniu do gazu rzeczywistego ma postać:

$$Pv = Z \cdot RT \quad (3.15)$$



Rys. 3.4. Zależność współczynnika ściśliwości Z od ciśnienia P i temperatury t dla powietrza

Każdy gaz rzeczywisty w miarę obniżania ciśnienia do zera zbliża się do modelu gazu doskonałego, tak więc

$$\lim_{P \rightarrow 0} (Pv) = RT$$

gdyż stopień ściśliwości \underline{Z} dąży wtedy do jedności. Widać to w tabl. 3.1 z której wynika, że azot o temperaturze $273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$ można w ciśnieniach poniżej 1 MPa traktować jak gaz doskonały.

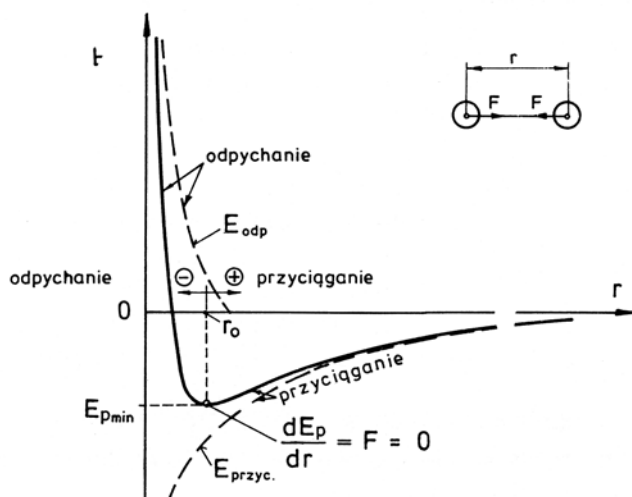
W szerszym zakresie zmienność $\underline{Z} = f(T, P)$ dla azotu uwidoczniła jest na rys. 3.4. Widać tu słabą zmienność stopnia ściśliwości z ciśnieniem dla temperatury 0°C , silniejszą dla temperatur wyższych a jeszcze silniejszą w temperaturach niższych, kiedy gaz staje się parą (dąży do skroplenia).

Oddziaływanie molekuł na siebie jest tym, co pominięto przy mikroskopowym definiowaniu modelu gazu doskonałego i co jest główną przyczyną rozbieżności z wynikami pomiaru przy stosowaniu prawa Clapeyrona.

Energię potencjalną wzajemnego oddziaływania dwu nieskomplikowanych molekuł w funkcji odległości r między środkami masy tych molekuł wyraża równanie:

$$E_p = \frac{\alpha}{r^6} - \frac{\beta}{r^{12}} \quad (3.16)$$

Jest to tzw. potencjał Lennarda-Jonesa, w którym α i β są wielkościami stałymi. Składa się on z dodatniego członu wyrażającego długozasięgowe oddziaływanie przyciągające i członu ujemnego wyrażającego krótkozasięgowe oddziaływanie odpychające (rys. 3.5).



Rys. 3.5. Zależność energii potencjalnej oddziaływania między dwiema cząsteczkami od odległości między nimi r

Przez różniczkowanie potencjału otrzymuje się siłę, z jaką dwie nieskomplikowane molekuły działają na siebie:

$$F = \frac{dE_p}{dr} = \frac{\alpha'}{r^7} - \frac{\beta'}{r^{13}} \quad (3.17)$$

Siła ta jest równa zero

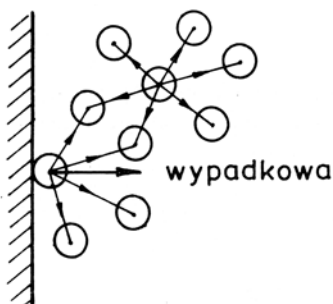
$$F = \left(\frac{dE_p}{dr} \right)_{r_0} = 0 \quad (3.18)$$

gdy energia oddziaływania ma ekstremum, tj. dla $r = r_0$, kiedy E_p osiąga wartość minimalną, a siła odpychania równoważy siłę przyciągania.

Dla $r < r_0$ przewagę ma siła odpychająca, pojawiająca się wtedy, gdy chmury elektronowe atomów wchodzących w skład obu molekuł zaczynają na siebie zachodzić. Gwałtowny wzrost tej siły z malejącą odległością molekuł jest przyczyną małej ściśliwości ciał stałych i cieczy.

Dla $r > r_0$ przeważa siła przyciągania, która maleje wraz z powiększającą się odległością molekuł, tak że przy dużych odległościach (a więc dla małych gęstości gazu, tj. dla małych ciśnień) staje się pomijalnie mała, przez co rozpatrywany gaz rzeczywisty uzyskuje cechy gazu doskonałego.

Równanie van der Waalsa (1873 r.) jest najprostszym równaniem stanu gazu rzeczywistego, w którym uwzględnione zostało oddziaływanie (nieskompilowanych) molekuł i skończona, w przeciwieństwie do gazu doskonałego, objętość tych molekuł.



Rys. 3.6. Asymetria oddziaływania cząstek przy ściance jako przyczyna zmniejszenia ciśnienia wywieranego przez cząstki na ściankę

Oddziaływanie wzajemne molekuł jest przyczyną, jak to ilustruje rys. 3.6, osłabionego uderzenia molekuł o ściankę, skutkiem czego zmierzone (na ściance manometru) ciśnienie gazu P , będące makroskopowym efektem tych uderzeń, jest mniejsze niż ciśnienie wewnątrz gazu, określające stan tego gazu. Niesymetryczne pole sił działające na molekułę znajdującą się przy ściance daje bowiem siłę wypadkową działającą przeciwnie do wektora pędu, z jakim ta molekuła uderza o ściankę. Ta tzw. **kohezja** cząstek jest proporcjonalna do:

- liczby cząstek otaczających molekułę, a więc do gęstości gazu ρ ,
- wielkości sił, z jakimi cząstki na molekułę oddziałują, a te również są tym większe,

im większa jest gęstość gazu ρ , gdyż wtedy odległości między cząstkami są mniejsze.

W rezultacie **ciśnienie wewnętrzne** gazu jest powiększone w stosunku do zmierzonego na ściance o tzw. ciśnienie kohezyjne proporcjonalne do kwadratu gęstości ρ i wynosi:

$$P + a\rho^2 = P + \frac{a}{v^2} \quad (3.19)$$

gdzie a jest stałą proporcjonalności.

Skończona objętość molekuł powoduje, że w zajmowanej przez nie oraz w bezpośrednio przyległej do nich przestrzeni nie mogą poruszać się inne molekuły. Ta tzw. **objętość wyłączona** (albo: kowolumen) wynosząca b [m^3/kg] powoduje, że wolna dla ruchu molekuł objętość 1 kg gazu jest mniejsza od v i wynosi:

$$v - b \text{ [m}^3/\text{kg]} \quad (3.20)$$

Z prostych rozważań geometrycznych (rys. 3.7) wynika że środki innych molekuł (o tej samej średnicy, co rozpatrywana) nie mogą się poruszać wewnątrz kuli o objętości:

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{4}{3} \pi d^3 = 8 \left[\frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 \right] = 8 V_{\text{molek.}}$$

Na jedną molekułę przypada więc objętość wyłączona

$$V_{\text{wyl}} = \frac{1}{2} \left[\frac{4}{3} \pi R^3 \right] = 4 V_{\text{molek.}}$$

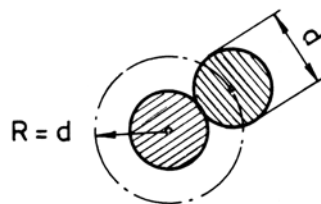
będąca 4-krotną objętością samej molekuły.

Uwzględniając ciśnienie kohezyjne i objętość wyłączoną, otrzymuje się **równanie van der Waalsa**:

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (3.21)$$

Wartości stałych a i b można zaczerpnąć z literatury^{*)} lub obliczyć przy pomocy wzorów (8.20) i (8.21) z rozdziału 8, przy czym a charakteryzuje wielkość sił przyciągania, b – sił odpychania cząstek na małych odległościach. Równanie van der Waalsa opiera się na najprostszym wyobrażeniu o oddziaływaniu nieskomplikowanych molekuł na siebie. Te nieskomplikowane molekuły, przedstawiane zazwyczaj jako sztywne lub sprężyste kulki, wytwarzają wokół siebie symetryczne (niepolarne) pola sił (siły van der Waalsa). W rzeczywistości oddziaływania są bardziej złożone, wskutek czego równanie van der Waalsa jest przeważnie zbyt mało dokładne. Jest to jednak jedno z pierwszych równań stanu gazu rzeczywistego, które ma teoretyczne uzasadnienie. Opisuje ono poprawnie, pod względem jakościowym, zachowanie gazów rzeczywistych – wynikają z niego: stan krytyczny, skraplanie gazów, przegrzanie cieczy i przechłodzenie pary oraz efekt Joule'a – Thomsona i temperatura inwersji tego efektu. Żadne z tych zjawisk nie wynika z właściwości gazów doskonałych i nie może być wyznaczone na podstawie równania Clapeyrona.

Inne równania stanu. Mała dokładność równania van der Waalsa ogranicza jego zastosowanie do analiz teoretycznych. Do obliczeń praktycznych używa się równań dokładniejszych, ważnych jednak w określonym zakresie ciśnień i temperatur oraz dla określonych klas substancji – ogółem opublikowano ponad 150 równań stanu. Najprostsze z nich powstały przez wprowadzenie korekty empirycznej do równania van der Waalsa. Są to dla przykładu:



Rys. 3.7. Ilustracja pojęcia objętości wyłączonej (kowolumenu)

^{*)} Np. Bretsznajder S.: Własności gazów i cieczy. Warszawa: WNT 1962.

- równanie **Berthelota** uwzględniające wpływ temperatury na ciśnienie kohezyjne:

$$\left(P + \frac{a'}{Tv^2}\right)(v - b) = RT \quad (3.22)$$

dające dobre wyniki w temperaturach powyżej temperatury krytycznej i dla umiarkowanych ciśnień;

- i równanie **Redlicha-Kwonga** (1949 r.) o bardziej złożonym wyrażeniu na ciśnienie kohezyjne:

$$\left[P + \frac{a}{\sqrt{T} \cdot v(v+b)}\right](v - b) = RT \quad (3.23)$$

chętnie stosowane w chłodnictwie i kriotechnice.

W równaniach tych występują każdorazowo dwie stałe empiryczne.

Lepsze wyniki uzyskuje się z bardziej złożonych równań, zawierających więcej niż dwie stałe. Przykładem może być, dość często używane, równanie **Beattie-Bridgmana**:

$$Pv^2 = RT \left[v + B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] \left(1 - \frac{c}{vT^3} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{v} \right) \quad (3.24)$$

którego stałe: a, b, c, A_0, B_0 podaje m.in. S. Bretsznajder. W zakresie do 20 MPa daje ono wyniki nie różniące się więcej niż o kilka dziesiątych procentu od wartości oznaczanych doświadczalnie.

Szczególne miejsce wśród substancji energetycznych zajmuje **para wodna**. Składające się na molekułę H_2O atomy H i O tworzą strukturę przestrzenną, która wytwarza wybitnie niesymetryczne (polarne) pole sił. Ponadto występuje tu **asocjacja** molekuł, tzn. trwałe mechaniczne łączenie się molekuł w kompleksy: $(H_2O)_2, (H_2O)_3$ itd., przy czym udziały poszczególnych kompleksów w tak utworzonej mieszaninie zależą od temperatury T i ciśnienia P . W rezultacie, równania stanu dla pary wodnej mają bardziej złożoną formę i zawierają większą liczbę stałych empirycznych. Jest to konieczne dla uzyskania dużej dokładności wymaganej przy ocenie gwarantowanych kontraktem wydajności i sprawności współczesnych wytwornic pary i turbin parowych — liczą się bowiem zmiany spowodowane przez odchyłki obliczonych parametrów pary wynoszące zaledwie kilka promil.

Przykładem nowoczesnego równania stanu pary wodnej jest równanie **Wukałowicza** ujęte w postaci wirialnej i ważne w zakresie do 100 MPa i 1000°C:

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \frac{E(T)}{v^4} \quad (3.25)$$

w którym poszczególne współczynniki wirialne oblicza się z następujących wzorów:

$$B(T) = -\frac{1,5675}{T} + 691\,091 \cdot T^{-3,0937} \cdot \exp\frac{T_k}{T} + 0,1000 \cdot 10^{-2},$$

$$C(T) = 0,17277 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(0,7511 \cdot 10^{-2} \cdot T),$$

$$D(T) = -0,11882 \cdot 10^5 \cdot \exp(-0,5755 \cdot 10^{-2} \cdot T) + \\ + 10^{-8} \cdot \exp[-0,3501 \cdot 10^{-10} \cdot (10^{-2} \cdot T)^9],$$

$$E(T) = 0,26401 \cdot 10^{-9} \cdot \exp(-0,3516 \cdot 10^{-2} T) + \\ - 1,5116 \cdot 10^{-11} \cdot \exp[2,851 \cdot 10^{-7} \cdot (T - 673,16)^2] + \\ - 1,778 \cdot 10^{-11} \cdot (T - 673,16)^4].$$

przy czym: v [m³/kg], $T_k = 647,30$ K.

Równanie swoje wyprowadził Wukałowicz stosując teorię reakcji chemicznych do mieszaniny reagentów: H₂O, (H₂O)₂, (H₂O)₃ itd. i zakładając, że każdy składnik jest gazem van der Waalsa.

Na podstawie takiego złożonego równania stanu (równania Wukałowicza) sporządza się tzw. tablice parowe lub przy obliczeniach np. turbin zapisuje się to równanie w pamięci komputera jako podprogram użytkowy.

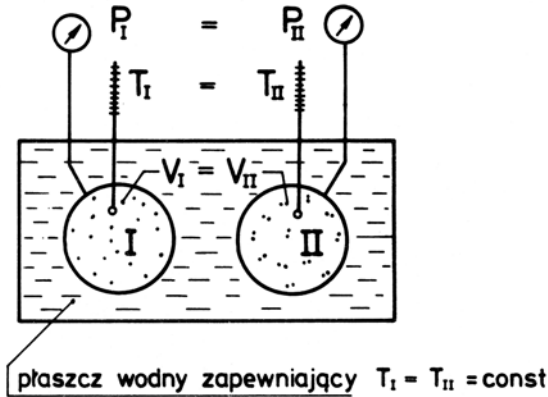
Dla niższych parametrów, ale i z nieco mniejszą dokładnością, można stosować prostsze równania, jak na przykład rozwikłane względem v równanie **Molliera**, które jeszcze w latach trzydziestych ubiegłego wieku służyło do sporządzenia tablic parowych w zakresie do 15 MPa i 400°C:

$$v = 0,4619 \cdot \frac{T}{p} - \frac{2}{\left(\frac{T}{100}\right)^{10/3}} - \frac{1,9757 P^2}{\left(\frac{T}{100}\right)^{14}} \quad (3.26)$$

przy czym: v [m³/kg], T [K], P [kPa].

3.3. Prawo Avogadra

Sformułowane w 1811 r. przez Avogadra prawo dotyczy **różnych** gazów, ale zajmujących te same objętości: $V_I = V_{II}$ pod identycznymi ciśnieniami: $P_I = P_{II}$ i przy identycznych temperaturach: $T_I = T_{II}$.



Rys. 3.8. Schemat realizacyjny do prawa Avogadra

Jego treść jest następująca: W jednakowych objętościach (rys. 3.8) znajduje się taka sama liczba molekuł różnych gazów, jeżeli ciśnienia i temperatury tych gazów są jednakowe.

Prawo to było początkowo hipotezą Avogadry udowodnioną później za pomocą kinetycznej teorii gazów (zapoczątkowanej przez Bernoulliego w 1738 r.) będącej szczególnym przypadkiem termodynamiki statystycznej.

Oznaczając liczbę molekuł przez ν mamy więc

$$\nu_I = \nu_{II} = \nu \quad (3.27)$$

wtedy, gdy

$$V_I = V_{II} \quad \text{oraz} \quad T_I = T_{II} \quad \text{i} \quad P_I = P_{II}$$

W konsekwencji prawa Avogadry można przeprowadzić poniższe rozumowanie.

Masy obydwu gazów wyrażone przez masy pojedynczych molekuł (wzór 1.5):

$$\mu = M \cdot \mu_0$$

wynoszą:

$$m_I = \nu_I \cdot \mu_I = \nu_I \cdot M_I \cdot \mu_0$$

$$m_{II} = \nu_{II} \cdot \mu_{II} = \nu_{II} \cdot M_{II} \cdot \mu_0$$

a ich stosunek

$$\frac{m_I}{m_{II}} = \frac{M_I}{M_{II}} \quad (3.28)$$

Z drugiej strony stosunek ten można wyznaczyć przy użyciu termicznego równania stanu gazów doskonałych i półdoskonałych (3.11):

$$\frac{m_I}{m_{II}} = \frac{\frac{P_I V_I}{R_I T_I}}{\frac{P_{II} V_{II}}{R_{II} T_{II}}} = \frac{R_{II}}{R_I} \quad (3.29)$$

Z przyrównania stronami (3.28) i (3.29) mamy:

$$\frac{M_I}{M_{II}} = \frac{R_{II}}{R_I}$$

czyli

$$\underline{M_I \cdot R_I = M_{II} \cdot R_{II} = MR} \quad (3.30)$$

Zatem iloczyn masy molowej i stałej gazowej jest taki sam dla tych dwu, jak i wszystkich innych gazów. Jest to więc **uniwersalna stała gazowa**:

$$\boxed{\tilde{R} \equiv MR = M_I R_I = M_{II} R_{II} = \text{idem} = 8,3143 \frac{\text{kNm}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}} \quad (3.31)$$

W odróżnieniu od niej, R jest indywidualną stałą gazową.

Mnożąc obie strony równania stanu gazów doskonałych i półdoskonałych (3.10) przez masę molową M [kg/kmol] otrzymuje się kolejny zapis tego równania

$$\underline{P \cdot (Mv) = (MR) \cdot T} \quad (3.32)$$

albo krócej:

$$\boxed{P\tilde{v} = \tilde{R}T} \quad (3.32a)$$

odnoszący się do 1 kilomola substancji.

Z równania tego wynika, że dla tych samych ciśnień P i temperatur T objętości zajmowane przez **1 kmol różnych gazów** są jednakowe.

W szczególnym przypadku parametrów normalnych: $P = 100 \text{ kPa}$ i $T = 273,15 = 0^\circ\text{C}$ jest:

$$\underline{\underline{\tilde{v}_0 = (Mv)_0 = 22,71 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}}} \quad (3.33)$$

Uniwersalna stała gazowa podzielona przez liczbę molekuł składającą się na 1 kmol (liczbę Avogadra) v_A daje tzw. stałą Boltzmanna:

$$k = \frac{\tilde{R}}{v_A} = \frac{8314,3}{6,0225 \cdot 10^{26}} = 1,38054 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Nm}}{\text{K}} \quad (3.34)$$

Odgrywa ona dużą rolę w termodynamice statystycznej.

3.4. Energia cieplna i entalpia

Wyprowadzone niżej wzory na jednostkową energię cieplną u i entalpię $h = u + Pv$ nazywane są też **kalorycznymi** równaniami stanu.

Entalpia reprezentuje energię cieplną w równaniach bilansowych systemów otwartych, z jakimi bardzo często mamy do czynienia w technice.

W **ogólnym** przypadku **substancji prostej**, kiedy stan tej substancji jest w zupełności określony przez 2 parametry: T, P lub T, v (ew. P, v), energia cieplna i entalpia są funkcjami dwu zmiennych:

$$u = f(T, v)$$

$$h = f(T, P)$$

Wybór v jako drugiej zmiennej dla energii cieplnej, a P dla entalpii ma uzasadnienie, które uwidocznione zostanie później.

Gazy doskonałe i półdoskonałe

Na energię cieplną gazów doskonałych i półdoskonałych składa się wyłącznie energia kinetyczna ruchów molekuł i atomów, pomija się energię potencjalną oddziaływania tych cząstek na siebie. Chodzi tu o energię ruchu postępowego i obrotowego a w gazach półdoskonałych jeszcze o energię ruchu drgającego atomów w molekułach.

Energia cieplna 1 kg gazu doskonałego lub półdoskonałego może być najprościej wyznaczona z równania I zasady termodynamiki:

$$\delta q = du + Pd v$$

zastosowanego do przemiany izochorycznej, w której dla

$$v = \text{const}$$

jest

$$dv = 0$$

tak że równanie I Z.T. upraszcza się do postaci

$$\delta q_v = du \quad (3.35)$$

Wynika z tego, że ciepło doprowadzone do ciała zachowującego stałą objętość w całości podwyższa energię wewnętrzną tego ciała.

Ale ciepło przemiany izochorycznej określa wzór

$$dq_v = c_v dT \quad (3.36)$$

Przyrównując stronami (3.35) i (3.36), otrzymuje się:

$$\underline{du = c_v dT} \quad (3.37)$$

Z tej zależności obowiązującej dla warunków izochorycznych wynika ogólny wzór na ciepło właściwe:

$$\boxed{c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v} \quad (3.38)$$

w którym indeks v oznacza różniczkowanie przy $v = \text{const}$.

Dla gazów doskonałych jest oczywiście $c_v = \text{const} \neq f(T)$ i całkowanie równania (3.37) w granicach od stanu odniesienia (normalnego, standardowego) do stanu bieżącego daje

$$\int_{u_0}^u du = \int_{T_0}^T c_v dT = c_v \int_{T_0}^T dT$$

czyli

$$u - u_0 = c_v \cdot (T - T_0) = c_v \cdot (t - t_0) \quad (3.39)$$

Przyjmuje się temperaturę stanu odniesienia $T_0 = 273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$ i wtedy:

$$\underline{u = c_v \cdot (T - 273,15) + u_0 = c_v \cdot t + u_0} \quad (3.40)$$

W przypadku **gazu półdoskonałego** ciepło właściwe jest funkcją temperatury: $c_v(T)$ i całkowanie wzoru (3.37) jest możliwe tylko wtedy, gdy postać funkcyjna $c_v(T)$ jest znana:

$$u - u_0 = \int_{T_0}^T c_v(T) \cdot dT \quad (3.41)$$

Jednak całka z tego równania wystąpiła już we wzorze (1.39) definiującym średnie ciepło właściwe. Dla przemiany przy $v = \text{const}$ wzór ten ma postać:

$$c_{v_{sr}} \equiv c_v \Big|_{T_0}^T = \frac{\int_{T_0}^T c_v(T) dT}{T_2 - T_1} \quad (3.42)$$

Wyznaczając stąd całkę

$$\int_{T_0}^T c_v(T) \cdot dT = c_v \Big|_{T_0}^T \cdot (T_2 - T_1)$$

i podstawiając ją do (3.40) otrzymuje się wzór na energię cieplną gazów półdoskonałych:

$$u = \underbrace{c_v \Big|_{T_0}^T \cdot (T - 273,15) + u_0}_{\text{energia cieplna}} = c_v \Big|_0^t \cdot t + u_0 \quad (3.43)$$

Jeżeli mamy do czynienia z ilością m [kg] gazu, to jej energia cieplna wynosi oczywiście:

$$\underline{U = m \cdot u}$$

z podstawieniem u wg (3.40) lub (3.43).

Najczęściej potrzebny jest **przyrost energii cieplnej** między dwoma stanami 1 i 2:

$$\Delta u_{1,2} = u_2 - u_1 = c_v \Big|_T^T \cdot (T - T) = c_v \Big|_{t_1}^t \cdot (t_2 - t_1) \quad (3.44)$$

Entalpię 1 kg gazu doskonałego lub półdoskonałego wyznacza się z drugiej postaci równania I zasady termodynamiki:

$$\dot{d}q = dh - v dP \quad (3.45)$$

która dla przemiany izobarycznej, kiedy dla

$$P = \text{const}$$

jest

$$dP = 0$$

upraszcza się do

$$\delta q_p = dh \quad (3.46)$$

Wynika z tego, że ciepło doprowadzone do ciała podczas przemiany izobarycznej w całości podwyższa entalpię tego ciała. Z drugiej strony ciepło przemiany izobarycznej dane jest wzorem:

$$\delta q_p = c_p dT \quad (3.47)$$

Zatem z przyrównania (3.45) i (3.46) otrzymuje się

$$\underline{dh = c_p dT} \quad (3.48)$$

Wzór ten uzyskano dla warunków izobarycznych, z czego wynika że ciepło właściwe dla przemiany przy $P = \text{const}$ określone jest wzorem:

$$\boxed{c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p} \quad (3.49)$$

Dla gazów doskonałych $c_p = \text{const} \neq f(T)$, i całkowanie (3.48) daje

$$h - h_0 = c_p(T - T_0) = c_p(t - t_0) \quad (3.50)$$

Dla temperatury stanu odniesienia $T_0 = 273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$ jest

$$\underline{h = c_p(T - 273,15) + h_0 = c_p \cdot t + h_0} \quad (3.51)$$

Dla gazów półdoskonałych jest $c_p = f(T)$, i całkowanie wzoru (3.47) w taki sam sposób, jak to uczyniono przy energii cieplnej prowadzi do zależności

$$\underline{h = c_p \Big|_{273}^T (T - 273,15) + h_0 = c_p \Big|_0^t \cdot t + h_0} \quad (3.52)$$

Jeżeli substancja ma masę m [kg], to jej entalpia całkowita określona jest oczywiście wzorem:

$$\underline{H = m \cdot h}$$

Entalpia h_0 lub energia u_0 w **stanie odniesienia** (tj. normalnym lub standardowym) mają wartości umowne, ale dowolność dotyczy wyboru tylko jednej z tych wielkości – druga wynika z zależności definicyjnej:

$$h_0 \stackrel{\text{def}}{=} u_0 + P_0 v_0 \quad (3.53)$$

Zazwyczaj zakłada się dla $t_0 = 0^\circ\text{C}$: $h_0 = 0$ (ale w płynach chłodniczych zakłada się $h_0 = 418,680 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 100,00 \text{ kcal/kg}$ albo $h_0 = 500 \text{ kJ/kg}$); wtedy jest:

$$u_0 = h_0 - P_0 v_0 = -P_0 v_0 \quad (3.54)$$

a dla gazów doskonałych i półdoskonałych

$$\underline{u_0 = -P_0 v_0 = -RT_0} \quad (3.55)$$

Gdy się oblicza **przyrost entalpii** między dwoma stanami 1 i 2, co najczęściej jest potrzebne, to wielkość h_0 nie jest potrzebna:

$$\Delta h_{1,2} = h_2 - h_1 = c_p \Big|_{T_1}^{T_2} \cdot (T_2 - T_1) = c_p \Big|_{t_1}^{t_2} \cdot (t_2 - t_1) \quad (3.56)$$

Wyprowadzone wyżej wzory na energię cieplną i entalpię pokazują, że obie te ważne funkcje stanu zależą w gazach doskonałych i półdoskonałych jedynie od **temperatury**. Stwierdzenie to było do niedawna podawane jako osobne prawo Joule'a, oparte na badaniach doświadczalnych: najpierw Gay-Lussaca (1806), a potem dokładniejszych Joule'a (1845) nad gazami o niskich ciśnieniach, co zbliża te gazy do modelu gazu doskonałego lub półdoskonałego. Na energię termiczną tych ostatnich składają się, jak wiadomo z poprzedniego, tylko energie kinetyczne mikrocząstek – nie uwzględnia się energii potencjalnej wzajemnego oddziaływania tych cząstek. Energia ta z malejącą gęstością gazu (rosnącymi odległościami mikrocząstek) staje się bowiem pomijalnie mała.

Gazy rzeczywiste

Stan termodynamiczny gazu rzeczywistego, jak i każdej innej substancji prostej, wyznaczają 2 parametry tworzące zupełny układ parametrów. Spośród 3 parametrów: T, P, v wybiera się dla energii cieplnej

$$u = u(T, v) \quad (3.57)$$

a dla entalpii

$$h = h(T, P) \quad (3.58)$$

Taki właśnie dobór drugiego z parametrów wiąże się z uproszczeniami, jakie można uzyskać w przypadku przemiany $v = \text{const}$ dla energii cieplnej a w przypadku przemiany $P = \text{const}$ dla entalpii. Zależność energii cieplnej, a tym samym entalpii, od temperatury jest oczywista w świetle poznanych już wzorów na energię cieplną i entalpię gazów doskonałych, będących jedynie szczególnymi przypadkami gazów rzeczywistych.

Energia cieplna gazu rzeczywistego lub innej substancji prostej będąca funkcją 2 zmiennych

$$u = (T, v)$$

ma różniczkę zupełną:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \cdot dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \cdot dv \quad (3.59)$$

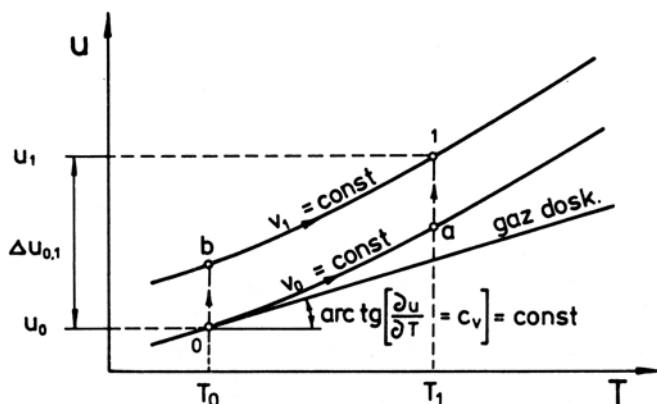
Pierwsza pochodna jest, w świetle wzoru (3.38) ciepłem właściwym przy stałej objętości, zatem:

$$du = c_v(T, v) \cdot dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \cdot dv \quad (3.60)$$

Ciepło właściwe gazu rzeczywistego jest oczywiście funkcją nie tylko temperatury, a jeszcze drugiego parametru, w tym przypadku objętości właściwej traktowanej w tej zależności jako parametr w sensie matematycznym (tj. $v = \text{const}$).

Pierwszy człon po prawej stronie wyrażenia (3.60) przedstawia przyrost energii termicznej spowodowany wzrostem energii kinetycznych mikrocząstek, drugi przedstawia dodatkowy wzrost energii termicznej spowodowany wzrostem gęstości gazu $\rho = 1/v$ i związanym z tym zwiększonym oddziaływaniem mikrocząstek na siebie (wzrost energii potencjalnej oddziaływania molekuł na siebie). Całkując (2.60) otrzymuje się

$$u_1 = \underbrace{\int_{T_0}^{T_1} c_{v_0}(T, v_0) dT + \int_{v_0}^{v_1} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{T_1} \cdot dv + u_0}_{(3.61)}$$



Rys. 3.9. Niezależność zmiany energii wewnętrznej $\Delta u_{0,1}$ od drogi przejścia i kolejności całkowania

Całkując na innej drodze (rys. 3.9), otrzymuje się tę samą wartość energii cieplnej, która jako funkcja stanu doznaje zmiany niezależnej od drogi przejścia:

$$u_1 = \int_{T_0}^{T_1} c_{v_1}(T, v_1) dT + \int_{v_0}^{v_1} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{T_0} \cdot dv + u_0 \quad (3.62)$$

W przypadku gazu doskonałego obowiązuje wzór (3.40), któremu odpowiada na rys. 3.9 prosta nachylona względem osi odciętych pod kątem:

$$\text{arc tg } \frac{\partial u}{\partial T} = c_v = \text{const} \neq f(T)$$

Entalpia gazu rzeczywistego lub dowolnej innej substancji prostej, będąc funkcją 2 zmiennych:

$$h = h(T, P)$$

ma różniczkę:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.63)$$

w której pierwsza z pochodnych jest zgodnie ze wzorem (3.49) ciepłem właściwym przemiany izobarycznej.

Zatem

$$dh = c_p(T, P) dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.64)$$

przy czym w $c_p(T, P)$ jest $P = \text{const}$.

Całkowanie przeprowadzić można, tak jak przy energii, jedną z dwu różnych dróg prowadzących do tego samego wyniku:

$$h_1 = \int_{T_0}^{T_1} c_{p_0}(T, P_0) dT + \int_{P_0}^{P_1} \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_{T_1} \cdot dP + h_0 \quad (3.65)$$

lub

$$h_1 = \int_{T_0}^{T_1} c_{p_1}(T, P_1) dT + \int_{P_0}^{P_1} \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_{T_0} \cdot dP + h_0 \quad (3.66)$$

Entalpię w stanie odniesienia h_0 wiąże oczywiście z energią cieplną w tym stanie zależność definicyjna (3.53).

W przypadku gazu doskonałego lub półdoskonałego obowiązuje termiczne równanie stanu w postaci prawa Clapeyrona (3.10) i entalpia:

$$h \stackrel{\text{def}}{=} u + pV = u + RT \neq f(P) \quad (3.67)$$

a więc

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = 0 \quad (3.68)$$

Ta ostatnia zależność stanowi eksperymentalny sprawdzian, czy dany gaz można uważać za doskonały.

3.5. Związek między ciepłami właściwymi

Odgrywające podstawową rolę w termodynamice ciepła właściwe: przemiany izochorycznej c_v i izobarycznej c_p pozostają w pewnym związku, który jest szczególnie prosty wtedy, gdy chodzi o gazy **doskonałe i półdoskonałe**. Zgodnie ze wzorem (3.48) jest

$$c_p = \frac{dh}{dT} \quad (3.69)$$

a entalpia tych gazów wyrażona jest wzorem (3.67):

$$h = u + RT \quad (3.70)$$

Z tego ostatniego wyznacza się różniczkę

$$dh = du + RdT \quad (3.71)$$

a dzieląc obustronnie przez dT otrzymuje się pochodną:

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R \quad (3.72)$$

Ale pochodna energii względem temperatury jest, zgodnie ze wzorem (3.37), ciepłem właściwym przy stałej objętości:

$$\frac{du}{dT} = c_v \quad (3.73)$$

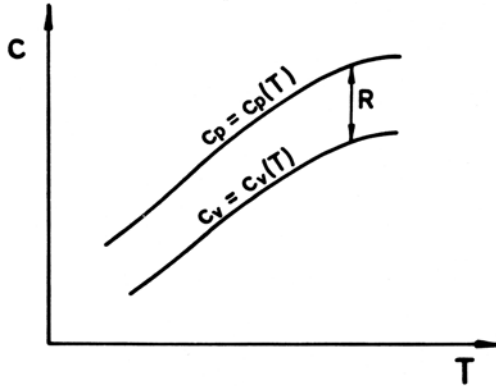
Tak więc

$$c_p = c_v + R \quad (3.74)$$

W przypadku gazów półdoskonałych wzór ten ma postać

$$c_p(T) = c_v(T) + R \quad (3.75)$$

bowiem wzory (3.69) i (3.73) określają ciepła właściwe będące funkcjami temperatury. Zależność tę ilustruje rys. 3.10, na którym linia $c_p(T)$ powstaje przez przesunięcie pionowe o R linii $c_v(T)$.



Rys. 3.10. Różnica ciepł właściwych $c_p - c_v = R$ dla gazów półdoskonałych

Mnożąc obie strony równania (3.74) przez masę molową M [kmol/kg] otrzymuje się

$$Mc_p = Mc_v + MR \quad (3.76)$$

albo

$$\boxed{\tilde{c}_p = \tilde{c}_v + \tilde{R}} \quad (3.77)$$

Jak z tego wynika, izobaryczne ciepło molowe jest równe izochorycznemu ciepłu molowemu powiększonemu o uniwersalną stałą gazową; wystarczy znać jedno, by łatwo obliczyć drugie.

W termodynamice poważną rolę odgrywa stosunek obydwu ciepł właściwych:

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{Mc_p}{Mc_v} = \frac{\tilde{c}_p}{\tilde{c}_v} \quad (3.78)$$

Wprowadzając go do równania (3.74) wzgl. (3.77), otrzymuje się:

$$\underbrace{c_v = \frac{R}{\kappa - 1}} \quad \text{wzgl.} \quad \underbrace{\tilde{c}_v = \frac{\tilde{R}}{\kappa - 1}} \quad (3.79)$$

oraz

$$\underbrace{c_p = \frac{\kappa}{\kappa - 1} R} \quad \text{wzgl.} \quad \underbrace{\tilde{c}_p = \frac{\kappa}{\kappa - 1} \tilde{R}} \quad (3.80)$$

Wzory te są ważne również dla gazów półdoskonałych, kiedy nie tylko $c_p(T)$ i $c_v(T)$, ale również κ zależy od temperatury: $\kappa = \kappa(T)$.

Gazy rzeczywiste mają ciepła właściwe uzależnione od dwu parametrów:

$$c_v = c_v(T, v)$$

$$c_p = c_p(T, P)$$

Dla znalezienia związku między nimi należy sięgnąć do definicyjnego wzoru na ciepło właściwe (1.35):

$$c = \frac{\delta q}{dT}$$

w którym ciepło elementarne δq zastępuje się ogólnym wyrażeniem (3.6) pierwszej zasady termodynamiki, otrzymując:

$$c = \frac{du + Pdu}{dT} = \frac{du}{dT} + P \cdot \frac{dv}{dT} \quad (3.81)$$

Dla dowolnej substancji prostej, jaką jest gaz rzeczywisty, obowiązuje wzór (3.60) na różniczkę energii:

$$du = c_v(T, v) \cdot dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \cdot dv$$

który podstawiony do (3.81) daje:

$$c = c_v(T, v) + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P \right] \frac{dv}{dT} \quad (3.82)$$

Jeżeli to ogólne równanie zastosuje się do przemiany odbywającej się pod stałym ciśnieniem, to ciepło właściwe c staje się ciepłem właściwym przy $P = \text{const}$: c_p , a różniczkowanie objętości właściwej względem temperatury musi się odbywać przy $P = \text{const}$ dając pochodną cząstkową $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$. Otrzymuje się więc zależność:

$$\underline{\underline{c_p(T, P) = c_v(T, v) + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P}} \quad (3.83)$$

w której pierwszą pochodną cząstkową oblicza się z kalorycznego, a drugą z termicznego równania stanu.

Można łatwo wykazać, że ten ogólny wzór (3.83) prowadzi w przypadku gazów doskonałych do prostej zależności (3.74) (a dla półdoskonałych do 3.75). Mianowicie z kalorycznego równania stanu dla tych gazów (3.40) wzgl. (3.43) wynika:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$$

a z termicznego równania stanu, którym jest prawo Clapeyrona (3.10):

$$Pv = RT \quad \text{albo} \quad v = \frac{R}{P} \cdot T$$

otrzymuje się z tego

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

Uwzględniając ponadto: $c_p = \text{const}$ i $c_v = \text{const}$ otrzymuje się z (3.83):

$$c_p = c_v + [0 + P] \cdot \frac{R}{P}$$

czyli wzór (3.74):

$$c_p = c_v + R$$

3.6. Ciepła molowe gazów doskonałych według teorii kinetycznej

Jak podano uprzednio, omawiając modele gazów, energia termiczna gazu **doskonałego** jest tożsama z sumaryczną energią kinetyczną molekuł poruszających się ruchem postępowym i obrotowym – z wykluczeniem ruchu drgającego atomów wewnątrz molekuł (co z kolei uwzględnia model gazu półdoskonałego), przy czym całkowita energia kinetyczna molekuły rozłożona jest równomiernie na wszystkie stopnie swobody tych ruchów (zasada ekwipartycji).

Kinetyczno-molekularna teoria gazów dochodzi do wniosku^{*)}, że na każdy stopień swobody przypada (średnio w czasie) energia w ilości:

$$\frac{kT}{2}$$

gdzie: k – stałą Boltzmana,

T – temperatura bezwzględna.

Energia zbiorowiska, obejmującego ν_A molekuł składających się na 1 kmol gazu, przy liczbie f wszystkich stopni swobody ruchów: postępowego i obrotowego każdej molekuły, wynosi:

$$\tilde{u} = \nu_A \cdot f \cdot \frac{kT}{2} = \frac{f}{2} \tilde{R}T \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \right] \quad (3.84)$$

Wykorzystano tu zależność (3.34) definiującą stałą Boltzmana.

Ciepło właściwe przy stałej objętości c_v dla gazu doskonałego dane jest wzorem (3.73), tak więc ciepło molowe przy stałej objętości:

$$\tilde{c}_v = \frac{d\tilde{u}}{dT} = \frac{f}{2} \tilde{R} \quad (3.85)$$

Korzystając ze wzoru (3.77), można wyznaczyć również ciepło molowe przy stałym ciśnieniu

$$\tilde{c}_p = \tilde{c}_v + \tilde{R} = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) \tilde{R} \quad (3.86)$$

Stosunek obydwu ciepł właściwych:

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\tilde{c}_p}{\tilde{c}_v} = 1 + \frac{2}{f} \quad (3.87)$$

Gazy jednoatomowe, to przede wszystkim gazy szlachetne – ich zewnętrzne powłoki elektronowe są w zupełności wypełnione elektronami i dlatego nie

^{*)} patrz np. Gordon M. Barrow: Chemia fizyczna Warszawa: PWN 1973.

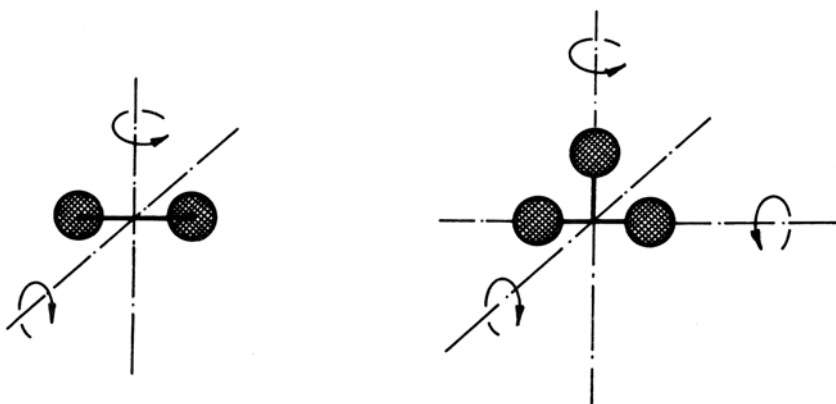
wykazują powinowactwa chemicznego i nie łączą się z innymi atomami. Są to hel He, argon Ar i inne. Ponadto w szczególnych warunkach jako zdysocjowane występują w postaci jednoatomowej: tlen O, azot N i wodór H oraz niektóre inne gazy. Molekuły tych gazów traktowane jako pojedyncze kulki mają tylko $f = 3$ stopnie swobody ruchu postępowego (w kierunkach osi: x, y i z) – ewentualna autorotacja ma pomijalnie małą energię (wskutek małego momentu bezwładności względem osi molekuly). Tak więc dla gazów jednoatomowych jest:

$$\tilde{c}_v = \frac{3}{2} \tilde{R} = 12,47 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$

$$\tilde{c}_p = \left(\frac{3}{2} + 1 \right) \tilde{R} = \frac{5}{2} \tilde{R} = 20,79 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$

$$\kappa = \frac{\tilde{c}_p}{\tilde{c}_v} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1,667$$

Gazy dwuatomowe to przede wszystkim występujące w tej trwałej molekularnej postaci główne składniki powietrza: azot N_2 i tlen O_2 , a ponadto: wodór H_2 i związki chemiczne, takie jak: CO, NO i OH. Uproszczony obraz tych molekuł stanowią dwie kulki połączone sztywnym prętem. Mają one poza trzema stopniami swobody ruchu translacyjnego jeszcze 2 stopnie swobody ruchu rotacyjnego (rys. 3.11), razem $f = 5$. Trzeci stopień swobody: obrotu względem osi przechodzącej przez środki kul daje pomijalnie małą energię, wskutek małego momentu bezwładności obu kul względem tej osi.



Rys. 3.11. Stopnie swobody ruchu obrotowego molekuł

Tak więc ciepła molowe tej grupy gazów doskonałych wynoszą:

$$\tilde{c}_v = \frac{5}{2} \tilde{R} = 20,79 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$

$$\tilde{c}_p = \frac{7}{2} \tilde{R} = 29,10 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$

$$\kappa = \frac{\tilde{c}_p}{\tilde{c}_v} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{7}{5} = 1,40$$

Gazy trójatomowe i zawierające więcej atomów w molekule mają po 3 stopnie swobody w ruchu translacyjnym i rotacyjnym, a więc: $f = 6$ i ciepła molowe:

$$\tilde{c}_v = \frac{6}{2} \tilde{R} = 24,94 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$

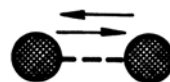
$$\tilde{c}_p = \frac{8}{2} \tilde{R} = 33,26 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$

$$\kappa = \frac{\tilde{c}_p}{\tilde{c}_v} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{8}{6} = 1,33$$

Wyznaczone w powyższy sposób ciepła molowe odnoszą się do gazów traktowanych jako doskonałe. Ciepła molowe ważniejszych gazów rzeczywistych (pod ciśnieniem atmosferycznym) podane są w tabl. 3. Grubszą linią wyodrębniono w tej tablicy wartości \tilde{c}_p , które różnią się jedynie o kilka procent (poniżej 10%) od wartości \tilde{c}_p dla gazu doskonałego. Szczególnie dobra zgodność występuje w przypadku gazu szlachetnego, jakim jest argon: w całym zakresie temperatur rozbieżności nie przekraczają 0,4%. Natomiast w miarę wzrostu liczby atomów w molekule rozbieżności stają się coraz większe.

3.7. Ciepła molowe gazów półdoskonałych

Gazami półdoskonałymi, tj. takimi, których ciepło molowe \tilde{c}_p i \tilde{c}_v oraz ciepła właściwe c_p i c_v zależą od temperatury, są gazy, których molekuły zawierają 2 i więcej atomów. Atomy niektórych molekuł drgają w polu wzajemnego oddziaływania (rys. 3.12), a liczba molekuł pobudzonych do drgań wzrasta z każdym kelwinem rosnącej temperatury.



Rys. 3.12. Ruchy oscylacyjne atomów w molekule

Mechanika kwantowa wyznacza ciepło właściwe w tym przypadku jako

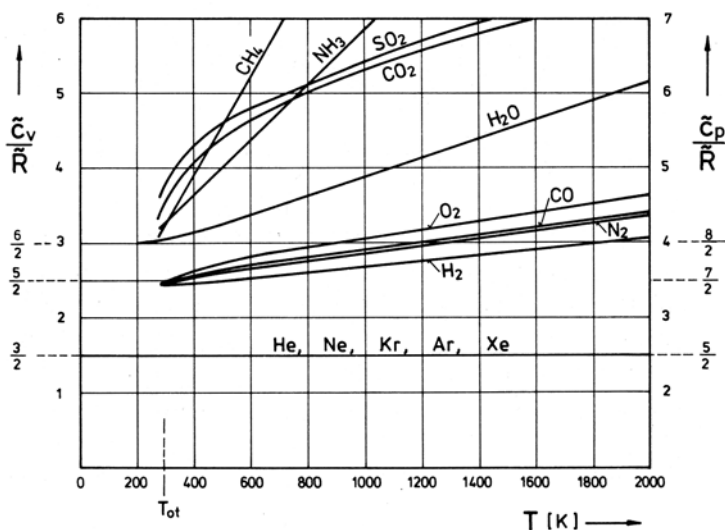
$$\tilde{c}_v = (\tilde{c}_{\text{trans}} + \tilde{c}_{\text{rot}}) + \tilde{c}_{\text{osc}} = (\tilde{c}_v)_{\text{dosk}} + \tilde{c}_{\text{osc}} \quad (3.88)$$

czyli jako sumę ciepła molowego gazu doskonałego (opartego, jak podano, na kinetycznej teorii gazów) i ciepła molowego oscylacji będącego funkcją temperatury:

$$\tilde{c}_{\text{osc}} = f(T)$$

Do określenia wartości tej funkcji niezbędne są dane, które uzyskuje się z pomiarów spektralnych na danym gazie.

Taką metodą statystyczno-kwantową, a nie przez pomiary kalorymetryczne, wyznacza się współcześnie c_v i c_p gazów. Wartości \tilde{c}_p dla szeregu technicznie ważnych gazów podaje tabl. 3.2, a wykres rys. 3.13 przedstawia je graficznie, ale bezwymiarowo jako c_p/R i c_v/R w funkcji temperatury.



Rys. 3.13. Zmienności względnych ciepłota molowych gazów doskonałych i półdoskonałych z temperaturą

Stosunek ciepłota właściwych

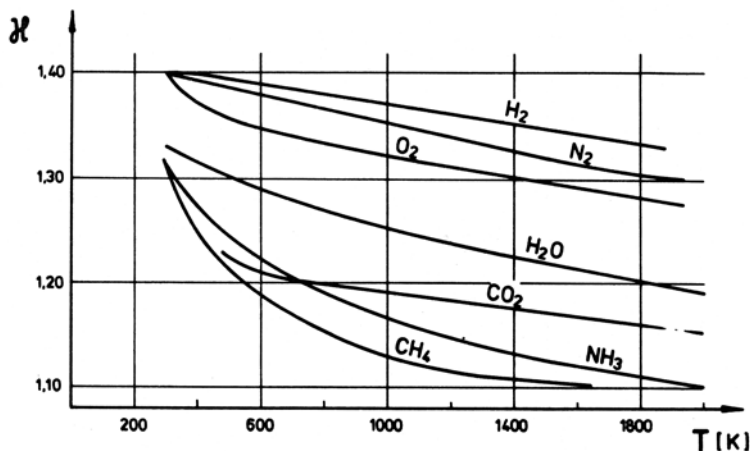
$$\kappa = \frac{c_p(T)}{c_v(T)} = \frac{c_v(T) + R}{c_v(T)} = 1 + \frac{R}{c_v(T)} \quad (3.89)$$

zmienia się z temperaturą tak, jak pokazuje rys. 3.14: maleje on w miarę wzrostu temperatury T.

Tablica 3.2

Ciepła molowe \check{c}_p $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right]$ niektórych gazów rzeczywistych pod ciśnieniem atmosferycznym

Temperatura		Gazy		Gazy 2-atomowe						Gazy 3-i więcej atomowe			
T [K]	t [°C]	Ar	0	N ₂	O ₂	CO	H ₂	OH	H ₂ O	CO ₂	NH ₃	CH ₄	
273,15	0	20,860	22,074	29,115	29,274	29,123	28,617	29,990	33,499	35,860	35,002	34,738	
373,15	100	20,830	21,671	29,199	29,877	29,262	29,128	29,647	34,055	40,206	37,597	39,281	
473,15	100	20,818	21,308	29,471	30,815	29,647	29,241	29,500	34,964	43,689	40,696	45,029	
573,15	300	20,812	21,153	29,952	31,832	30,254	29,299	29,496	36,036	46,515	43,836	50,941	
673,15	400	20,808	21,061	30,576	32,758	30,974	29,396	29,605	37,191	48,860	46,599	56,622	
773,15	500	20,807	20,998	31,250	33,549	31,707	29,559	29,844	38,406	50,815	49,949	61,856	
873,15	600	20,805	20,956	31,920	34,202	32,402	29,793	30,170	39,662	52,452	52,796	66,620	
973,15	700	20,804	20,922	32,540	34,746	33,025	30,099	30,580	40,951	53,826	55,433	70,929	
1073,15	800		20,897	33,101	35,203	33,574	30,472	31,033	42,249	54,977	57,903	74,747	
1173,15	900	20,803	20,880	33,599	35,584	34,055	30,869	31,501	43,513	55,952	60,206	78,168	
1273,15	1000		20,868	34,043	35,914	34,470	31,284	31,966	44,723	56,773	62,300	81,195	
Gaz doskonały		20,786		29,100						33,257			



Rys. 3.14. Zmienność stosunku ciepł właściwych $\kappa = c_p/c_v$ z temperaturą

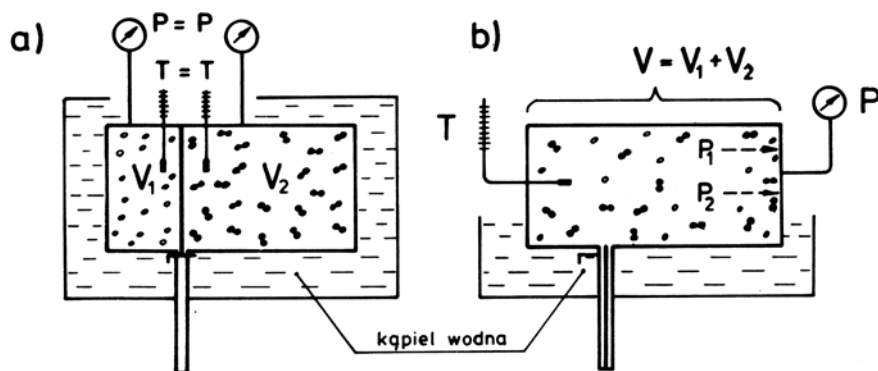
3.8. Mieszanki gazów doskonałych lub półdoskonałych

W technice i przyrodzie występują często mieszanki (zwane też roztworami) gazów. Wystarczy wskazać na powietrze będące mieszaniną azotu N_2 , tlenu O_2 i argonu Ar oraz małych ilości CO_2 , H_2O i innych gazów. Inną ważną w technice energetycznej mieszaniną gazową są spaliny, czyli produkty spalania różnych substancji węglowodorowych, zwanych paliwami. Spaliny składają się z dwutlenku węgla CO_2 , pary wodnej H_2O , tlenu O_2 , azotu N_2 (z argonem), dwutlenku siarki SO_2 i ewentualnie drobnych ilości niedopalonych gazów: CO , H_2 , CH_4 i in.

Rozpatrzmy doświadczenie, w którym na początku dwa jednoskładnikowe gazy doskonałe, rozdzielone przegrodą, umieszczone są pod tym samym ciśnieniem P w zbiorniku, który zanurzony jest w kąpeli wodnej zapewniającej identyczność i stałość temperatury T (rys. 3.15). W pewnej chwili usuwa się przegrodę i wtedy rozpoczyna się samorzutny proces dyfuzji i mieszania się obu gazów. Doprowadza on w końcu do równomiernego wypełnienia całej objętości V przez obydwa składniki. Samego procesu mieszania nie rozpatrujemy – interesują nas jedynie stany równowagi: przed i po zmieszaniu.

Przed zmieszaniem gazy zajmowały objętości V_1 i V_2 pod tym samym ciśnieniem P i w temperaturze T . **Po** zmieszaniu oba gazy zajmują całą objętość V przy tej samej temperaturze T , ale każdy ze składników, którego molekule bombardują teraz znacznie większą powierzchnię, wywiera na ścianki zbiornika jedynie część całkowitego ciśnienia P – ta część nazywa się ciśnieniem **składnikowym** (też: cząstkowym).

Do stanów równowagi przed i po zmieszaniu odnoszą się 2 prawa gazów doskonałych: **Amagata** i **Daltona**, oparte na doświadczeniach wykonanych z gazami o niewysokich ciśnieniach.



Rys. 3.15. Dwa gazy przed zmieszaniem (a) i po zmieszaniu (b)

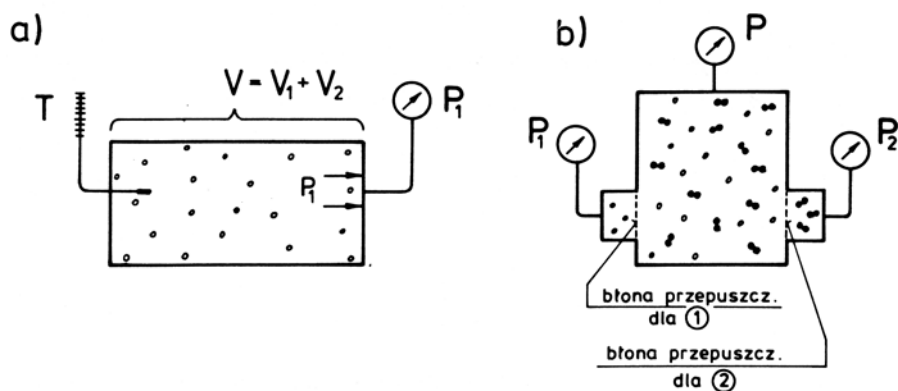
Pierwsze z nich mówi, że objętość mieszaniny gazów V jest sumą (bez reszty ΔV , która występuje w gazach niedoskonałych) objętości składników V_1 i V_2 określonych dla pierwotnego ciśnienia P i temperatury T .

W świetle tego prawa słusznie uznaliśmy, że po zakończeniu doświadczenia ciśnienie całkowite mieszaniny będzie takie samo jak przed zmieszaniem, a więc równe P .

Prawo Daltona (1802 r.) orzeka, że każdy składnik mieszaniny gazów doskonałych zachowuje się tak, jak gdyby sam zajmował całą objętość, pozostając pod ciśnieniem składnikowym (cząstkowym), a ciśnienie całkowite jest sumą ciśnień składnikowych:

$$P = P_1 + P_2 = \sum_{i=1}^n P_i \quad (3.90)$$

Prawo Daltona jest prawem **addytywności** (ciśnień składnikowych, tak jak prawo Amagata jest prawem addytywności objętości składnikowych).



Rys. 3.16. Ciśnienie składnikowe wg prawa Daltona (a) i zmierzone za błoną półprzepuszczalną (b)

Ciśnienie składnikowe można by zmierzyć, gdyby w zbiorniku znajdował się tylko dany składnik gazowy (rys. 3.16a), lub gdyby były do dyspozycji odpowiednie błony półprzepuszczalne, przepuszczające dany składnik (z wyłączeniem pozostałych) do czujnika manometru (rys. 3.16b).

Ciśnienie składnikowe można jednak wyznaczyć pośrednio, posługując się termicznym równaniem stanu dla składnika i , który zgodnie z prawem Daltona zachowuje się tak, jak gdyby sam zajmował całą objętość mieszaniny V :

$$P_i \cdot V = m_i R_i T \quad (3.91)$$

skąd

$$P_i = \frac{m_i R_i T}{V} \quad (3.92)$$

albo zastępując masę składnika m_i przez iloczyn liczby moli n_i i masy molowej M_i tego składnika:

$$P_i = \frac{n_i (M_i R_i) T}{V} = \frac{n_i \tilde{R} T}{V} \quad (3.93)$$

Udziały składników w mieszaninie

Do określenia udziałów składników w mieszaninie bierze się pod uwagę sytuację przed i po zmieszaniu wg rys. 3.15.

Udział objętościowy r_i jest stosunkiem objętości zajmowanej przez składnik przed zmieszaniem V_i do objętości zajmowanej przez całą mieszaninę V :

$$r_i \stackrel{\text{def}}{=} \frac{V_i}{V} \quad (3.94)$$

Pamiętając, że w stanach: początkowym i końcowym temperatura rozważanego systemu jest taka sama, możemy napisać (prawo Boyle-Marriotte'a):

$$P V_i = P_i V \quad (3.95)$$

z czego wynika:

$$\boxed{\frac{V_i}{V} \equiv r_i = \frac{P_i}{P}} \quad (3.96)$$

Mając do czynienia z jakąś mieszaniną gazową, nie musimy doprowadzić jej do stanu przed zmieszaniem, by wyznaczyć udziały objętościowe składników – wystarczy znać ciśnienia składnikowe, określone np. wzorem (3.92) lub (3.93).

Korzystając z prawa Amagata mówiącego że

$$V_1 + V_2 + \dots + V_n = \sum_{i=1}^n V_i = V$$

otrzymujemy:

$$\sum_{i=1}^n r_i = \frac{V_1}{V} + \frac{V_2}{V} + \dots + \frac{V_n}{V} = \sum_{i=1}^n \frac{V_i}{V} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n V_i = 1 \quad (3.97)$$

Taki sam rezultat dało by zastosowanie prawa Daltona (3.90) i prawej części wzoru (3.96).

Udział masowy g_i jest stosunkiem masy składnika m_i do masy całej mieszaniny (masy wszystkich składników) \underline{m} :

$$g_i \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m_i}{m} \quad (3.98)$$

gdzie: $m = m_1 + m_2 + \dots + m_n = \sum_{i=1}^n m_i$

Suma udziałów **masowych** wszystkich składników:

$$\sum_{i=1}^n g_i = \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{m} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^n m_i = 1 \quad (3.99)$$

jest spełniona nie tylko dla gazów doskonałych, lecz i niedoskonałych.

Udział molowy z_i jest stosunkiem liczby kilomoli składnika n_i do liczby kilomoli mieszaniny (wszystkich składników) \underline{n} :

$$z_i \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_i}{n} \quad (3.100)$$

gdzie: $n = n_1 + n_2 + \dots + n_n = \sum_{i=1}^n n_i$.

Suma udziałów molowych:

$$\sum_{i=1}^n z_i = \sum_{i=1}^n \frac{n_i}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n n_i = 1 \quad (3.101)$$

Związki między udziałami

Biorąc pod uwagę składnik i można zapisać równanie stanu w postaci

$$P_i V = n_i \tilde{R} \cdot T \quad (3.102)$$

a dla całej mieszaniny:

$$PV = n\tilde{R}T \quad (3.103)$$

Po podzieleniu stronami tych równań otrzymuje się:

$$\frac{P_i}{P} \equiv r_i = \frac{n_i}{n} \equiv z_i$$

a więc równość udziałów: objętościowego i molowego:

$$\boxed{r_i = z_i} \quad (3.104)$$

Zapisujemy jeszcze raz równania (3.102) i (3.103), ale z użyciem masy:

$$P_i V = m_i R_i T \quad (3.105)$$

$$PV = mRT \quad (3.106)$$

i dzielimy stronami przez siebie, otrzymując:

$$\frac{P_i}{P} \equiv r_i = \frac{m_i}{m} \cdot \frac{R_i}{R} = g_i \frac{R_i}{R} \quad (3.107)$$

Ale

$$R_i M_i = RM = 8,3143 \text{ kNm/kmol} \cdot \text{K}$$

wobec czego:

$$\frac{R_i}{R} = \frac{M}{M_i} \quad (3.108)$$

gdzie: R i M – są zastępczymi wielkościami dla całej mieszaniny (sposoby ich wyznaczania zostaną rozpatrzone niżej).

Wyrażenie (3.108) podstawia się do (3.107), by otrzymać:

$$r_i = g_i \frac{M}{M_i}$$

albo

$$\boxed{g_i = r_i \frac{M_i}{M}} \quad (3.109)$$

co umożliwia wyznaczenie udziału masowego g_i ze znanego, (na ogół z pomiaru), udziału objętościowego r_i .

Obliczanie wielkości zastępczych mieszaniny

Zastępcza masa molowa M wynika z masy mieszaniny:

$$m = m_1 + m_2 + \dots + m_n = n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots + n_n M_n = n \cdot M$$

a stąd:

$$M = \frac{n_1}{n} M_1 + \frac{n_2}{n} M_2 + \dots + \frac{n_n}{n} M_n = z_1 M_1 + z_2 M_2 + \dots + z_n M_n$$

Tak więc

$$\boxed{M = \sum_{i=1}^n z_i M_i = \sum_{i=1}^n r_i M_i} \quad (3.110)$$

Zastępcza stała gazowa R może być wyznaczona z uniwersalnej stałej gazowej, jeżeli znana jest masa molowa mieszaniny:

$$RM \equiv \tilde{R} = 8,3143 \frac{\text{kNm}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}$$

$$\boxed{R = \frac{\tilde{R}}{M} = \frac{8,3143}{M} \left[\frac{\text{kNm}}{\text{kg K}} \right]} \quad (3.111)$$

Można to jednak zrobić inaczej. Napiszmy termiczne równanie stanu po kolei dla każdego składnika – dla składnika i jest następujące:

$$P_i V = m_i R_i T$$

Sumując stronami wszystkie n równań otrzymujemy

$$V \cdot \sum_{i=1}^n P_i = T \cdot \sum_{i=1}^n m_i \cdot R_i \quad (3.112)$$

Suma ciśnień składnikowych ΣP_i jest oczywiście równa całkowitemu ciśnieniu mieszaniny P. Postuluje się, by równanie stanu dla całej mieszaniny miało postać:

$$PV = mRT \quad (3.113)$$

gdzie: $m = \Sigma m_i$ – jest masą mieszaniny,

R – jest zastępczą stałą gazową mieszaniny – na razie nieznaną.

Lewe strony równań (3.112) i (3.113) są identyczne, więc i prawe muszą być identyczne:

$$mRT = T \cdot \sum_{i=1}^n m_i R_i$$

z czego

$$R = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^n m_i R_i = \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{m} R_i = \sum_{i=1}^n g_i R_i$$

Tak więc zastępczą stałą gazową mieszaniny oblicza się wzorem:

$$R = \sum_{i=1}^n g_i R_i \quad \left[\frac{\text{Nm}}{\text{kg K}} \right] \quad (3.114)$$

Należy zwrócić uwagę na to, że stałe gazowe są odniesione do jednostki masy [kg] i we wzorze występują udziały masowe.

Zastępcze ciepło właściwe występuje we wzorze na ciepło pochłonięte przez mieszaninę:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta t$$

Z drugiej strony całe to ciepło jest pochłonięte przez poszczególne składniki, czyli:

$$Q = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n = m_1 c_1 \Delta t + m_2 c_2 \Delta t + \dots + m_n c_n \Delta t$$

Przyrównując oba powyższe równania stronami, otrzymuje się:

$$c = \frac{m_1}{m} c_1 + \frac{m_2}{m} c_2 + \dots + \frac{m_n}{m} c_n = g_1 c_1 + g_2 c_2 + \dots + g_n c_n$$

albo

$$c = \sum_{i=1}^n g_i c_i \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \right] \quad (3.115)$$

Jeżeli ilość substancji wyrażona jest przez objętość w warunkach normalnych (umownych) V [um^3], to używa się ciepła właściwego C [$\text{kJ}/\text{um}^3 \cdot \text{K}$] i wtedy mamy:

$$Q = V \cdot C \cdot \Delta t$$

oraz

$$Q = V_1 C_1 \Delta t + V_2 C_2 \Delta t + \dots + V_n C_n \Delta t$$

a po przyrównaniu stronami i przekształceniu:

$$C = \frac{V_1}{V} C_1 + \frac{V_2}{V} C_2 + \dots + \frac{V_n}{V} C_n = r_1 C_1 + r_2 C_2 + \dots + r_n C_n$$

Tak więc zastępcze ciepło właściwe odniesione do [um^3] oblicza się za pomocą udziałów objętościowych:

$$C = \sum_{i=1}^n r_i C_i \left[\frac{\text{kJ}}{\text{um}^3 \cdot \text{K}} \right] \quad (3.116)$$

W przypadku ciepła molowego $\tilde{c} \equiv Mc$ [$\text{kJ}/\text{mol} \cdot \text{K}$] postępuje się analogicznie i otrzymuje

$$\tilde{c} = \sum_{i=1}^n z_i \tilde{c}_i = \sum_{i=1}^n r_i \tilde{c}_i \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right] \quad (3.117)$$

Reguła ogólna przy obliczaniu wielkości zastępczych jest więc następująca:

- do wielkości odniesionych do [kg] używa się udziałów masowych g_i ,
- do wielkości odniesionych do [m^3] lub [kmol] używa się udziałów objętościowych r_i lub molowych z_i (zamiennie).

Na przykład zastępcze jednostkowe entalpie czy energie cieplne:

$$h = \sum g_i \cdot h_i \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] \quad (3.118)$$

$$u = \sum g_i \cdot u_i \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] \quad (3.119)$$

Natomiast zastępcza gęstość mieszaniny gazowej:

$$\rho = \sum r_i \cdot \rho_i \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (3.120)$$

a zastępcza objętość właściwa:

$$v = \Sigma g_i \cdot v_i \quad \left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right] \quad (3.121)$$

Objętość molowa całej mieszaniny w warunkach normalnych jest taka sama jak jej składników (podobnie jak to było przy uniwersalnej stałej gazowej) – wynosi ona dla $P_0 = 100 \text{ kPa}$ i $T_0 = 273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$:

$$\tilde{v}_0 \equiv (Mv)_0 = 22,71 \text{ um}^3/\text{kmol}$$

tak jak podano uprzednio wzorem (3.33).

Wielkości ekstensywne, tzn. nie odniesione do ilości substancji, podlegają prawu addytywności (tak jak objętość V wg prawa Amagata). Na przykład całkowita energia cieplna mieszaniny U jest sumą energii poszczególnych składników:

$$U = \sum_{i=1}^n U_i \quad (3.122)$$

podobnie całkowita entalpia mieszaniny:

$$H = \sum_{i=1}^n H_i \quad (3.123)$$

4. PRZEMIANY GAZÓW

4.1 Przemiany charakterystyczne

Wszelkie substancje mogą podlegać przemianom, w czasie których określony parametr nie ulega zmianie, podczas gdy pozostałe zmieniają się w sposób, który wynika z tego warunku. Stałość parametru uzyskuje się przez odpowiednie oddziaływanie na system na jego granicy.

Trzy podstawowe parametry: ciśnienie P , temperatura T i objętość właściwa v dają następujące **przemiany charakterystyczne**:

izobaryczną: $P = \text{const}$, tzn. $P_1 = P = P_2 = \text{idem}$,
izotermiczną: $T = \text{const}$, tzn. $T_1 = T = T_2 = \text{idem}$,
izochoryczną: $v = \text{const}$, tzn. $v_1 = v = v_2 = \text{idem}$.

W powyższym użyto wyrazu łacińskiego: idem, co oznacza: „ten sam”, w odróżnieniu od const czyli constans oznaczającego „stały”, „niezmienny”.

Poza powyższym duże znaczenie w technice ma przemiana, w której nie występuje przenoszenie ciepła między otoczeniem a systemem (zawierającym substancję odbywającą tę przemianę): $Q = 0$. Jest to przemiana adiabatyczna, która w pewnych okolicznościach jest scharakteryzowana przez stałość, na razie nie omówionego jeszcze parametru: $s = \text{const}$.

Gaz doskonały wyróżnia się tym, że ma ciepło właściwe zależne tylko od rodzaju przemiany i rodzaju gazu:

$$c = \frac{Q}{m\Delta t} = \text{const} \quad (4.1)$$

Jest to słuszne również dla gazu **półdoskonałego**, jeżeli wziąć pod uwagę średnie ciepło właściwe:

$$c \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{Q}{m \cdot \Delta T_{1,2}} = \text{const} \quad (4.2)$$

w granicach skrajanych temperatur przemiany.

Wychodząc z podstawowej właściwości gazów doskonałych wyrażonej równaniem (4.1), a przez wzór (4.2) włączając w to również gazy półdoskonałe, wyprowadzimy za G. Zeunerem **ogólne** równanie przemian gazów doskonałych. Tę ogólną przemianę nazywać będziemy przemianą politropową lub politropą.

4.2. Ogólna przemiana gazów doskonałych — Politropa

Do wyprowadzenia równania przemiany politropowej użyjemy wzorów na ciepło elementarne dowolnej przemiany:

$$\delta q = c dT \quad \text{przy} \quad c = \text{const} \quad (4.3)$$

i równania I zasady termodynamiki:

$$\delta q = du + P dv \quad (4.4)$$

które dla gazów doskonałych przyjmuje postać:

$$\delta q = c_v dT + P dv \quad (4.5)$$

Po przyrównaniu stronami (4.3) i (4.5) otrzymuje się:

$$c dT = c_v dT + P dv$$

albo

$$(c - c_v) dT - P dv = 0 \quad (4.6)$$

Z kolei bierzemy pod uwagę termiczne równanie stanu gazów doskonałych i półdoskonałych, czyli prawo Clapeyrona (3.10):

$$Pv = RT$$

Wyznaczamy z niego zmienną:

$$T = \frac{Pv}{R}$$

i różniczkujemy obustronnie, pamiętając że P i v też są wielkościami zmiennymi:

$$dT = \frac{1}{R} (P dv + v dP) \quad (4.7)$$

Wyrażenie to podstawiamy do (4.6) i otrzymujemy po pomnożeniu obustronnym przez R :

$$(c - c_v) \cdot (P dv + v dP) - R \cdot P dv = 0$$

Stałą gazową R zastępujemy tu zgodnie z (3.74) przez $c_p - c_v$, a następnie łączymy wyrazy podobne ze względu na $P dv$ otrzymując po redukcji:

$$(c - c_p) P dv + (c - c_v) v dP = 0$$

Po obustronnym podzieleniu przez $(c - c_v)$ otrzymuje się

$$\frac{c - c_p}{c - c_v} \cdot P dv + v dP = 0 \quad (4.8)$$

Wielkość:

$$\frac{c - c_p}{c - c_v} = \nu \quad (4.9)$$

jest stała. Wprowadzając to skrótowe oznaczenie do (4.8) i dzieląc je obustronnie przez $P \cdot \nu$, otrzymuje się równanie:

$$\nu \frac{dv}{v} + \frac{dP}{P} = 0 \quad (4.10)$$

Równanie to całkuje się obustronnie w granicach stanów: początkowego 1 i końcowego 2:

$$\nu \int_1^2 \frac{dv}{v} + \int_1^2 \frac{dP}{P} = \int_1^2 0$$

czyli

$$\nu \ln \frac{v_2}{v_1} + \ln \frac{P_2}{P_1} = [C]_1^2 = C - C = 0$$

albo

$$\ln \frac{P_2 v_2^\nu}{P_1 v_1^\nu} = 0$$

Z czego wynika, że

$$\frac{P_2 v_2^\nu}{P_1 v_1^\nu} = 1 \quad (4.11)$$

gdyż podstawa logarytmów naturalnych e (jak i każda inna liczba) podniesiona do potęgi zero daje liczbę logarytmowaną równą 1.

Z (4.11) wynika **równanie przemiany politropowej**:

$$\boxed{P_1 v_1^\nu = P_2 v_2^\nu = P v^\nu = \text{const}} \quad (4.12)$$

w którym ν określone jest wzorem (4.9):

$$\boxed{\nu = \frac{c - c_p}{c - c_v}}$$

Równanie to otrzymano z I zasady termodynamiki, opierając się na właściwościach gazów **doskonałych** wzgl. **półdoskonałych** określonych wzorem (4.1) wzgl. (4.2) i równaniami stanu (3.10) i (3.37).

Jest to więc równanie ogólne dla przemian tych gazów, przy czym uszczegółowienie przemiany dokonuje się przez wielkość ν , która musi być dana.

Weźmy pod uwagę kilka wybranych wartości ν :

$\nu = 0$ daje równanie: $Pv^0 = P = \text{const}$
a więc przemianę izobaryczną;

$\nu = 1$ daje równanie: $Pv^1 = Pv = \text{const}$
co zgodnie z (3.3) jest równaniem przemiany izotermicznej (prawo Boyle'a-Mariotte'a);

$\nu = \kappa = \frac{c_p}{c_v}$ daje równanie: $Pv^\kappa = \text{const}$ zwane równaniem **Poissona** (1822 r.)
odnoszące się do przemiany adiabatycznej, w której nie ma ciepła:
 $q = 0$, a więc i ciepła właściwego: $c = \frac{q}{\Delta T} = 0$ (wzór 4.9);

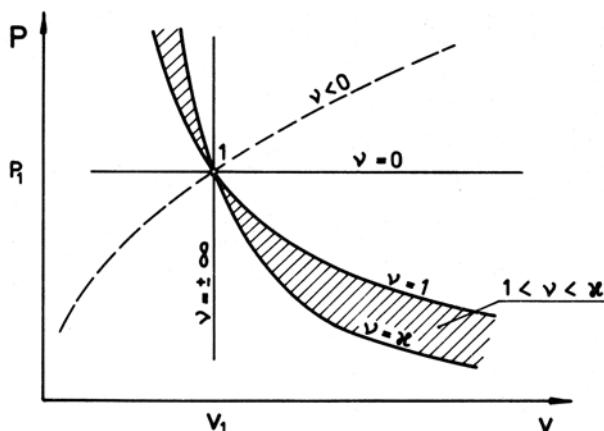
$\nu = \infty$ daje $Pv^\infty = \text{const}$, ale przekształcając równanie wyjściowe (4.12) do postaci:

$$P^{\frac{1}{\nu}} v = (\text{const})^{\frac{1}{\nu}} = \text{const}'$$

otrzymuje się dla $\nu \rightarrow \infty$ w granicy:

$$P^0 v = 1 \cdot v = v = \text{const}'$$

czyli równanie przemiany izochorycznej.



Rys. 4.1. Przebieg przemian politropowych na wykresie P - v dla charakterystycznych wartości wykładnika ν

Na rys. 4.11 wykreślono szereg przemian politropowych, przy czym wyszczególnione wyżej przemiany o wartościach $\nu > 0$ przebiegają przez punkt 1 w dwu ćwiartkach, a przemiany scharakteryzowane przez $\nu < 0$ biegną przez pozostałe 2 ćwiartki płaszczyzny wykresu.

Zależności między parametrami

Wychodząc z równania przemiany politropowej (4.12), można wyprowadzić charakterystyczne stosunki parametrów po i przed przemianą, bardzo przydatne w rozwiązywaniu praktycznych problemów.

Z równania (4.12) otrzymuje się od razu:

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^\nu \quad (4.13)$$

a podnosząc obie strony do potęgi $\left(-\frac{1}{\nu} \right)$:

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\nu}} \quad (4.14)$$

Bierzemy jeszcze pod uwagę termiczne równanie stanu (3.10) i wyznaczamy z niego ciśnienie

$$P = \frac{RT}{v}$$

które podstawiamy odpowiednio do równania przemiany (4.12) otrzymując po drobnych przekształceniach

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\nu-1} \quad (4.15)$$

Wreszcie zastępujemy w tym równaniu stosunek objętości przez stosunek ciśnień wg odwróconego wzoru (4.14) i otrzymujemy najbardziej użyteczny związek:

$$\boxed{\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\nu-1}{\nu}}} \quad (4.16)$$

Wzory powyższe mają w szczególności zastosowanie do **przemiany adiabatycznej**, kiedy $\nu = \kappa$, wtedy mają one postać:

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^\kappa \quad (4.17)$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{\kappa}} \quad (4.18)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa-1} \quad (4.19)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad (4.20)$$

Dla pozostałych przemian charakterystycznych, w których P lub T , lub v pozostają stałe, równanie przemiany jest tak proste, że parametry po przemianie wyznacza się bezpośrednio z niego z ewent. użyciem termicznego równania stanu i powyższe związki nie są potrzebne.

Zmienność ciepła właściwego

Ciepło właściwe przemiany politropowej wyznaczamy przekształcając wzór (4.9) z uwzględnieniem związku $c_p/c_v = \kappa$, otrzymując ostatecznie:

$$c = c_v \frac{v - \kappa}{v - 1} \quad (4.21)$$

Biorąc pod uwagę charakterystyczne wartości v , powinno się otrzymać ciepła właściwe charakterystycznych przemian, i tak:

$$v = 0 \text{ (dla } P = \text{const)} \quad \text{daje: } c = c_v \frac{0 - \kappa}{0 - 1} = c_v \kappa = c_p$$

$$v = 1 \text{ (dla } T = \text{const)} \quad \text{daje wyrażenie nieokreślone: } c = c_v \frac{1 - \kappa}{0}, \text{ czemu nie}$$

należy się dziwić, gdyż dla $T = \text{const}$ jest $dT = 0$ i ze wzoru definicyjnego $c = dq/dT$ wynika to samo; jednak w otoczeniu $v = 1$, czyli dla $v \rightarrow 1$, jest $c \rightarrow \pm \infty$,

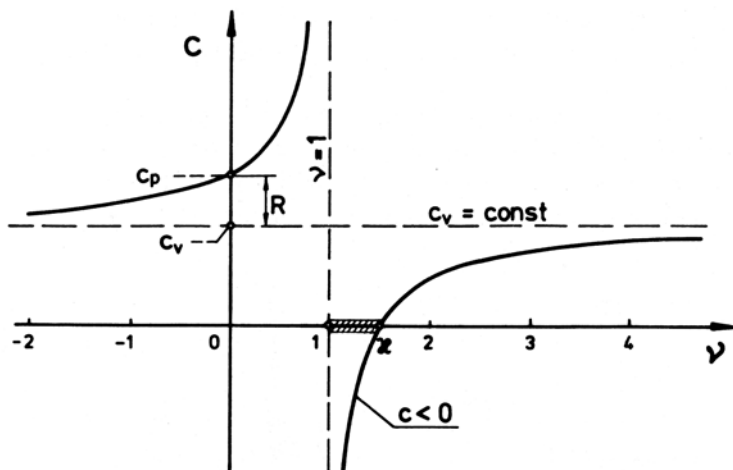
$$v = \kappa \text{ (dla } q = 0) \quad \text{daje } c = c_v \frac{v - \kappa}{v - 1} = 0, \text{ co jest zgodne z warunkiem dla}$$

przemiany adiabatycznej: $c = dq/dT = 0$,

$v = \pm \infty$ (dla $v = \text{const}$) wymaga zastosowania do wzoru (4.21) reguły de l'Hôspitala:

$$\lim_{v \rightarrow \infty} c = \lim_{v \rightarrow \infty} c_v \cdot \frac{v - \kappa}{v - 1} = \lim_{v \rightarrow \infty} c_v \cdot \frac{1}{1} = c_v$$

Rys. 4.2 pokazuje zmienność ciepła właściwego w całym zakresie zmienności v . Są tu widoczne wartości w rozpatrzonych przed chwilą punktach charakterystycznych, punkt nieciągłości, przez który przechodzi asymptota pionowa ($v = 1$), oraz asymptota pozioma: $c = c_v$, do której zmierza ciepło właściwe dla nieskończenie dużych wartości $v \rightarrow \pm \infty$.



Rys. 4.2. Zależność ciepła właściwego przemiany politropowej od wykładnika v

Politropa techniczna albo politropa w węższym sensie jest przemianą politropową o wykładniku zawartym w przedziale

$$1 < v < \kappa$$

czyli między izotermą i adiabatą. Jak widać na rys. 4.2, ciepło właściwe jest w tym zakresie v mniejsze od zera:

$$c = \frac{\delta q}{dT} = c_v \frac{v - \kappa}{v - 1} < 0$$

Znaczy to, że przy doprowadzaniu ciepła, kiedy $\delta q > 0$, temperatura ogrzewanej substancji spada, dając $dT < 0$.

Drugą możliwością jest odprowadzanie ciepła, co odpowiada $dq < 0$, połączone ze wzrostem temperatury substancji chłodzonej, co daje $dT > 0$. W obu przypadkach znaki licznika i mianownika są różne dając ujemny znak ciepła właściwego c .

Pozorny paradoks obu tych przypadków wyjaśnia się natychmiast po przyjrzeniu się bilansowi energii wyrażonemu przez I zasadę termodynamiki:

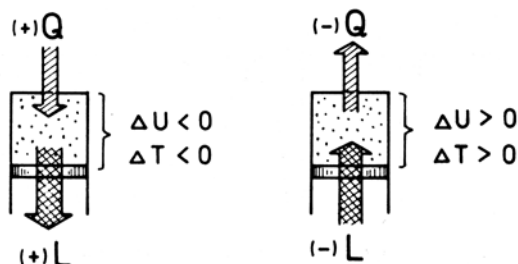
$$Q_{1-2} = U_2 - U_1 + L_{1-2}$$

albo jeszcze wyraźniej w przypadku gazów doskonałych:

$$Q_{1-2} = mc_v \cdot (T_2 - T_1) + L_{1-2} = mc_v \cdot \Delta T_{1,2} + L_{1-2}$$

Ogrzewanie ($Q_{1-2} > 0$) **rozprężającego** się gazu wykonującego dodatnią pracę: $L_{1-2} > 0$ związane jest ze spadkiem temperatury ($\Delta T_{1,2} < 0$) tego gazu wtedy, gdy energia wyprowadzona z systemu na sposób pracy jest większa od energii doprowadzonej na sposób ciepła – zrównoważenie bilansu zapewnia spadek energii wewnętrznej systemu $\Delta U_{1,2}$, oznaką czego jest spadek temperatury $\Delta T_{1,2} < 0$.

Analogicznie w drugim przypadku: energia odprowadzona na sposób ciepła od **sprężanego** gazu jest mniejsza od energii doprowadzanej na sposób pracy, co powoduje wzrost energii wewnętrznej tego gazu $\Delta U_{1,2}$, a tym samym wzrost temperatury: $\Delta T_{1,2} > 0$. Ilustrują to schematy na rys. 4.3.



Rys. 4.3. Wyjaśnienie ujemnego ciepła właściwego dla: $1 < \nu < \kappa$

Należy zauważyć że zrównanie ilości energii przekazywanej na sposób ciepła z tą, jaka przekazywana jest na sposób pracy, powoduje, że $\Delta U_{1,2} = 0$, a więc w gazach doskonałych również $\Delta T_{1,2} = 0$, czyli $T_2 = T_1$, co oznacza przemianę izotermiczną ($\nu = 1$).

W konstrukcjach sprężarek o chłodzonych cylindrach dąży się co prawda do zrealizowania przemiany izotermicznej, ale trudne do zrealizowania tak intensywne chłodzenie, by osiągnąć $Q_{1-2} = L_{1-2}$ powoduje, że w maszynach tych zachodzi proces odpowiadający technicznej przemianie politropowej o wykładniku $1 < \nu < \kappa$ i ujemnym ciepłem właściwym: $c < 0$.

Ciepło przemiany politropowej

Znajomość ciepła właściwego wg wzoru (4.21) umożliwia wyznaczenie ciepła przemiany politropowej:

$$q_{1-2} = c(T_2 - T_1) = c_v \frac{\nu - \kappa}{\nu - 1} (T_2 - T_1) \quad (4.22)$$

Wzór ten używany jest w odniesieniu do politropy **technicznej**. W przemianach charakterystycznych ciepła właściwe są znane i stosuje się od razu w miejsce c : c_p dla $P = \text{const}$, c_v dla $\nu = \text{const}$.

W przemianie adiabatycznej ciepło przemiany ani ciepło właściwe nie istnieje: $q_{1-2} = c = 0$.

Szczególnym przypadkiem jest **przemiana izotermiczna**: $T_1 = T_2 = T = \text{const}$, dla której ciepło właściwe

$$c_T = \frac{q_{1-2}}{T_2 - T_1}$$

jest nieokreślone, a wzór (4.22) dla $\nu = 1$ daje również wynik nieokreślony. Jednak ciepło przemiany izotermicznej q_{1-2} istnieje i ma określoną przez bilans I zasady termodynamiki wartość:

$$q_{1-2} = u_2 - u_1 + l_{1-2} = c_v \cdot (T_2 - T_1) + l_{1-2} \quad (4.23)$$

lub

$$q_{1-2} = h_2 - h_1 + l_{t_{1-2}} = c_p \cdot (T_2 - T_1) + l_{t_{1-2}} \quad (4.23a)$$

Wobec $T_2 = T_1$ mamy z obu równań:

$$\underline{q_{1-2} = l_{1-2} = l_{t_{1-2}}} \quad (4.24)$$

a więc ciepło przemiany izotermicznej jest równe pracy absolutnej i równe pracy technicznej, przy czym te dwie prace są równe między sobą.

Tu widać znakomicie, jak warunki na granicy systemu determinują przebieg przemiany: Energia dostarczana na sposób ciepła jest równa energii odprowadzanej na sposób pracy, wskutek czego energia termiczna systemu (w tym przypadku 1 kg gazu wypełniającego system) pozostaje niezmienną: $u = \text{const}$, a to oznacza, że

$$du = c_v dT = 0$$

co spełnione jest dla $dT = 0$, czyli dla $T = \text{const}$ podczas całej przemiany.

Praca przemiany politropowej

Praca absolutna l_{1-2} . Wyznaczamy ją z równania (4.23) pierwszej zasady termodynamiki dla gazu doskonałego:

$$l_{1-2} = q_{1-2} - c_v(T_2 - T_1) \quad (4.25)$$

i zastępujemy ciepło q_{1-2} pierwszą z zależności (4.22) otrzymując:

$$l_{1-2} = (c - c_v) \cdot (T_2 - T_1) \quad (4.26)$$

Temperatury w tym równaniu zastępuje się wyrażeniami z termicznego równania stanu:

$$Pv = RT \quad (4.27)$$

z którego:

$$T = \frac{Pv}{R}$$

Otrzymuje się zamiast (4.26):

$$l_{1-2} = (c - c_v) \cdot \frac{P_2 v_2 - P_1 v_1}{R}$$

albo

$$l_{1-2} = -\frac{c - c_v}{R} \cdot (P_1 v_1 - P_2 v_2)$$

Ułamek po prawej stronie przekształca się następująco:

$$\begin{aligned} -\frac{c - c_v}{R} &= -\frac{c - c_v}{c_p - c_v} = \frac{-1}{\frac{c_p - c_v}{c - c_v} + \frac{c - c}{c - c_v}} = \\ &= \frac{-1}{1 - \frac{c - c_p}{c - c_v}} = \frac{-1}{1 - \nu} = \frac{1}{\nu - 1} \end{aligned}$$

Ostatecznie więc praca absolutna przemiany politropowej określona jest wzorem:

$$l_{1-2} = \frac{P_1 \cdot v_1 - P_2 \cdot v_2}{\nu - 1} \quad (4.28)$$

Praca techniczna l_{1-2} jest dla urządzeń technicznych najważniejsza. Jest to, jak wiadomo, praca pełnego cyklu roboczego idealnego silnika tłokowego. Praca ta składa się (1.24) z prac absolutnych: napełniania $P_1 v_1$, przemiany w systemie zamkniętym l_{1-2} i wytlaczania substancji roboczej z cylindra $P_2 v_2$:

$$l_{1-2} = P_1 v_1 + l_{1-2} - P_2 v_2 \quad (4.29)$$

stąd

$$l_{1-2} = l_{1-2} + (P_1 v_1 - P_2 v_2)$$

Wyrażenie w nawiasie można zastąpić, na podstawie (4.28) przez $(v-1) l_{1-2}$:

$$l_{1-2} = l_{1-2} + (v-1) \cdot l_{1-2} = v l_{1-2} \quad (4.30)$$

z czego wynika, że dla przemian o $v > 1$ (m.in. politropa techniczna, adiabata, izochora) praca techniczna jest v razy większa od pracy absolutnej. A zatem praca techniczna przemiany politropowej:

$$l_{1-2} = v \cdot l_{1-2} = \frac{v}{v-1} (P_1 v_1 - P_2 v_2) \quad (4.31)$$

Korzystając z termicznego równania stanu (4.27) oraz z zależności (4.16), można otrzymać dalsze wzory:

$$l_{1-2} = \frac{vR}{v-1} (T_1 - T_2) = \frac{v}{v-1} RT_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{v-1}{v}} \right] \quad (4.32)$$

W prawej części wzoru można oczywiście zastąpić RT_1 przez $P_1 v_1$, jeżeli to okaże się korzystniejsze w rozpatrywanym zagadnieniu.

Wzory powyższe nie mogą być stosowane do przemiany izotermicznej, kiedy $v = 1$, odpowiednie wzory dla tej przemiany zostaną wyprowadzone niżej.

Związek między ciepłem i pracą

Ciepło przemiany politropowej wyraża wzór:

$$q_{1-2} = c(T_2 - T_1)$$

a pracę wzór (4.26):

$$l_{1-2} = (c - c_v)(T_2 - T_1)$$

Stosunek obu wielkości:

$$\frac{q_{1-2}}{l_{1-2}} = \frac{c}{c - c_v} = \frac{c_v \frac{\nu - \kappa}{\nu - 1}}{c_v \frac{\nu - \kappa}{\nu - 1} - c_v}$$

daje po prostych przekształceniach zależność:

$$\underline{q_{1-2} = \frac{\kappa - \nu}{\kappa - 1} l_{1-2}} \quad (4.33)$$

albo po uwzględnieniu (4.30)

$$\underline{q_{1-2} = \frac{\kappa - \nu}{\kappa - 1} \frac{1}{\nu} l_{t_{1-2}}} \quad (4.34)$$

Otrzymane zależności dowodzą, że między ciepłem i pracą przemian gazów doskonałych istnieją jednoznaczne relacje. Poznaliśmy już taką relację dla przemiany izotermicznej ($\nu = 1$), dla której jest ona szczególnie prosta:

$$q_{1-2} = l_{1-2} = l_{t_{1-2}}$$

Dla przemiany izobarycznej ($\nu = 0$) ma ona postać:

$$q_{1-2} = \frac{\kappa - 0}{\kappa - 1} l_{1-2} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} l_{1-2} = \frac{c_p}{R} l_{1-2}$$

Wykorzystano tu zależność (3.80). Praca techniczna w tym przypadku jest zerowa, co wynika chociażby z (4.34) rozwiązanego względem $l_{t_{1-2}}$ z podstawieniem następnie: $\nu = 0$.

4.3. Praca w charakterystycznych przemianach gazów doskonałych

Wzory na pracę absolutną i techniczną przemiany politropowej, będącej ogólną przemianą gazu doskonałego muszą po wprowadzeniu odpowiedniej wartości $\nu \neq 1$ dać wzory dla odpowiedniej przemiany charakterystycznej. Rozpatrzmy poszczególne przypadki.

Przemiana izobaryczna

W przemianie mającej $P = P_1 = P_2 = \text{const}$ jest $\nu = 0$ i praca **absolutna** wynosi wg (4.28):

$$l_{1-2} = \frac{P_1 v_1 - P_2 v_2}{0-1} = P_1(v_2 - v_1)$$

Ten sam wynik daje wzór ogólny na pracę absolutną (1.20):

$$l_{1-2} = \int_1^2 P_1 dv = P_1 \int_{v_1}^{v_2} dv = P_1(v_2 - v_1) \quad (4.35)$$

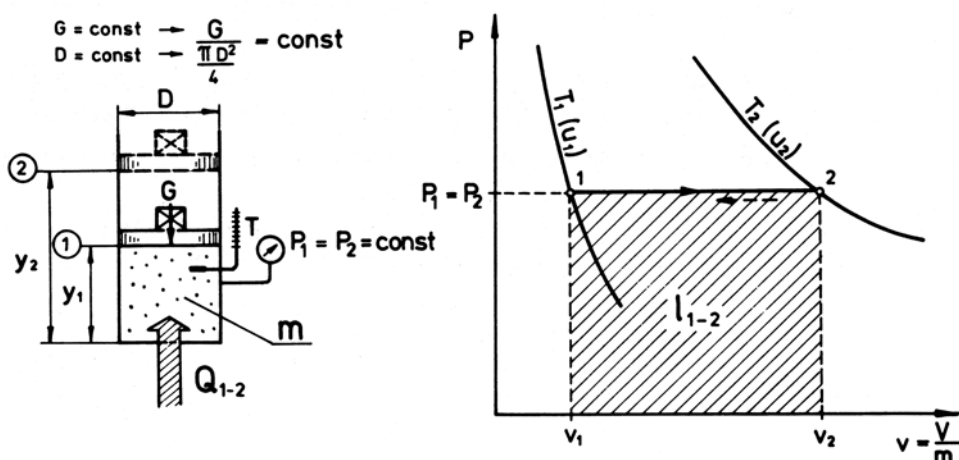
Wynika on również z wykresu $P-v$ (rys. 4.4), na którym pole pod krzywą przemiany jest prostokątem o wysokości P_1 i podstawie $(v_2 - v_1)$.

Fizyczny przebieg przemiany przez $P = \text{const}$ można szczególnie prosto zrealizować przez zamknięcie gazu w cylindrze tłokiem od góry. Tłok wraz z obciążnikiem ma ciężar G . Grzejąc gaz zawarty w cylindrze ciepłem Q_{1-2} doprowadzonym z zewnątrz powoduje się rozszerzanie tego gazu i unoszenie tłoka z obciążnikiem przy zachowaniu

$$\frac{G}{A} = P = \text{const}$$

jako że siła G i pole powierzchni tłoka A pozostają stałe. Wzrost energii potencjalnej tłoka i obciążnika jest równy (przy pominięciu tarcia) ilości energii oddanej na sposób pracy przez gaz (system) do tłoka jako części otoczenia i równy liczbowo pracy (4.35).

Praca **techniczna** w tej przemianie nie istnieje, co widać bezpośrednio na wykresie $P-v$, w którym linia przemiany nie daje żadnego pola w rzucie na oś P .



Rys. 4.4. Przemiana izobaryczna ($v = 0$): sposób realizacji i wykres w układzie $P-v$

To samo wynika ze wzoru (4.31) oraz ze wzoru ogólnego (1.26), w którym dla $P = \text{const}$ $dP = 0$ i praca techniczna:

$$l_{1-2} = -\int_1^2 v dP = -\int_1^2 v \cdot 0 = [C]_1^2 = C - C = 0$$

Interpretacja fizyczna tego faktu opiera się na wzorze definicyjnym pracy technicznej (np. 4.29): Praca napełniania Pv_1 plus praca absolutna $P(v_2 - v_1)$ jest równa (ujemnej) pracy wytlaczania gazu z cylindra: $-Pv_2$, czyli:

$$l_{1-2} = Pv_1 + P(v_2 - v_1) - Pv_2 = P(v_1 + v_2 - v_1 - v_2) = 0$$

Przemiana izotermiczna

Tu wzory politropowe na prace zawodzą, gdyż dla $\nu = 1$ stają się one matematycznie nieokreślone.

Sięgamy więc do wzoru ogólnego (1.20):

$$l_{1-2} = \int_1^2 P \cdot dv \quad (4.36)$$

i za pomocą równania przemiany (3.3):

$$Pv = P_1 v_1 = P_2 v_2 = \text{const} \quad (4.37)$$

eliminujemy ciśnienie P , otrzymując

$$l_{1-2} = P_1 v_1 \int_1^2 \frac{dv}{v} = P_1 v_1 [\ln v]_1^2 = P_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (4.38)$$

Jak już wiemy, praca absolutna l_{1-2} jest w tej przemianie równa pracy technicznej $l_{t_{1-2}}$. Interpretując to fizycznie zauważamy, że prace: napełniania $P_1 v_1$ i opróżniania $P_2 v_2$ są zgodnie z (4.37) sobie równe i we wzorze definicyjnym (4.29) ulegają redukcji*).

Stosunek objętości właściwych w (4.38) można zastąpić, opierając się na (4.37), odwrotnym stosunkiem ciśnień, otrzymując ostatecznie:

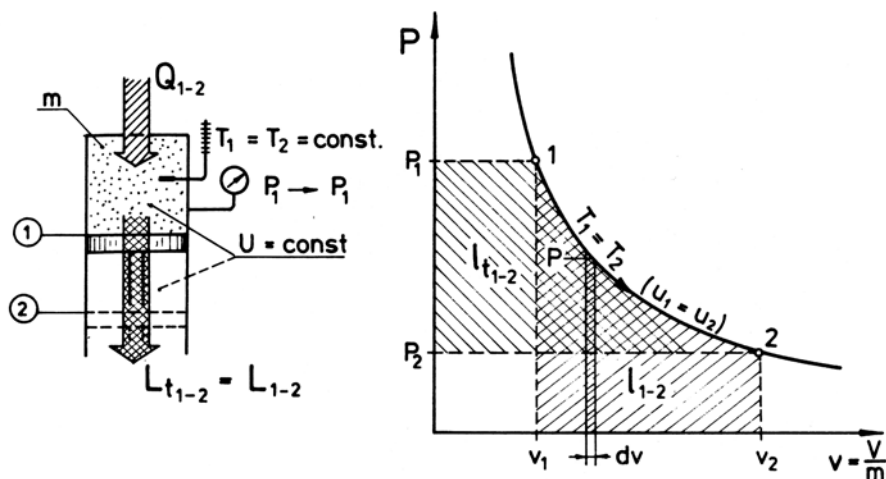
$$\boxed{l_{1-2} = l_{t_{1-2}} = P_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = P_1 v_1 \ln \frac{P_1}{P_2}} \quad (4.39)$$

*) Równości odpowiednich pól są ogólną właściwością hiperboli równobocznej: $y = \frac{1}{x}$.

Ponadto można iloczyn $P_1 v_1$ zastąpić przez:

$$P_1 v_1 = P_2 v_2 = RT_1 = RT_2$$

otrzymując dalsze odmiany wzoru na pracę przemiany izotermicznej.



Rys. 4.5. Przemiana izotermiczna ($v = 1$): sposób realizacji i wykres w układzie $P-v$

Schemat wymiany energii i obraz graficzny w układzie $P-v$ dla tej przemiany przedstawia rys. 4.5.

Przemiana izochoryczna

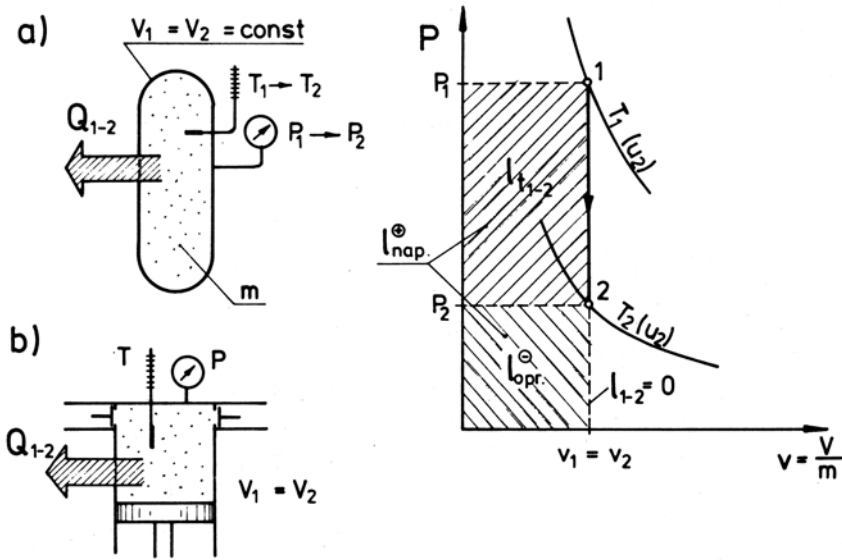
Przemiana $v_1 = v_2 = v = \text{const}$ jest politropą o $v \rightarrow \infty$. Ze wzoru (4.25) otrzymuje się:

$$l_{1-2} = \frac{P_1 v_1 - P_2 v_2}{\infty} = 0$$

co widać od razu na wykresie $P-v$ (rys. 4.6) i do czego prowadzi wzór ogólny (4.36) przy $v = \text{const}$ i $dv = 0$:

$$l_{1-2} = \int_1^2 P dv = \int_1^2 P \cdot 0 = [C]_1^2 = C - C = 0$$

Rozprężanie pod wpływem odprowadzania ciepła, odbywa się w zbiorniku o sztywnych ściankach (rys. 4.6a) — gaz nie przesuwa żadnych części konstrukcyjnych, nie może więc wystąpić praca mechaniczna.



Rys. 4.6. Przemiana izochoryczna ($v \rightarrow \infty$): sposób realizacji: w zbiorniku (a) lub w cylindrze (b) oraz wykres w układzie P-v

Natomiast **praca techniczna** istnieje i wynosi na podstawie (4.31), po użyciu reguły de l'Hôspitala:

$$\lim_{v \rightarrow \infty} l_{1-2} = \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{v}{v-1} (P_1 v_1 - P_2 v_2) = \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{1}{1} (P_1 v_1 - P_2 v_2) = v_1 (P_1 - P_2) > 0$$

Ten sam wynik daje wzór ogólny:

$$\boxed{l_{1-2} = - \int_1^2 v dP = -v_1 \int_1^2 dP = v_1 (P_1 - P_2)} \quad (4.40)$$

oraz spojrzenie na wykres P-v, w którym praca techniczna jest równa polu prostokąta o wysokości $(P_1 - P_2)$ i podstawie $v_1 = v_2$.

Do interpretacji fizycznej trzeba jeszcze wziąć pod uwagę procesy równowagowego (quasi-statycznego) napełniania i opróżniania zbiornika, którym niech będzie cylinder zamknięty tłokiem (rys. 4.6b) – otrzymana praca pełnego cyklu roboczego jest różnicą pracy napełniania $P_1 v_1$ i opróżniania $P_2 v_2 = P_2 v_1$.

Przemiana adiabatyczna

W przemianie tej, charakteryzującej się brakiem przenoszenia ciepła między gazem i otoczeniem:

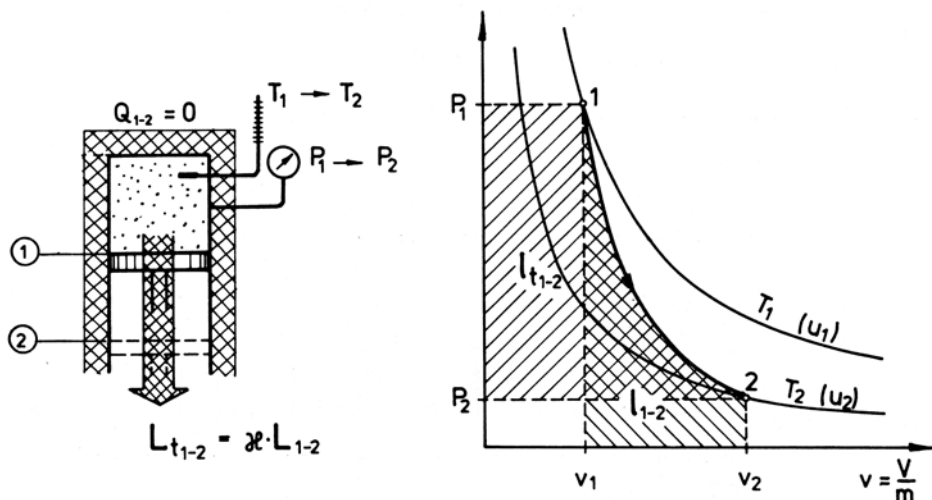
$$Q_{1-2} = q_{1-2} = \delta q = 0$$

wykładnik politropy

$$\nu = \kappa = \frac{c_p}{c_v}$$

i wszystkie wzory przemiany politropowej po zmianie ν na κ stosują się odpowiednio do przemiany adiabatycznej.

Schemat realizacyjny i obraz graficzny tej przemiany przedstawia rys. 4.7.



Rys. 4.7. Przemiana adiabatyczna ($\nu = \kappa$): sposób realizacji i wykres w układzie P-v

Praca absolutna

$$l_{1-2} = \frac{P_1 v_1 - P_2 v_2}{\kappa - 1} = \frac{R}{\kappa - 1} (T_1 - T_2) \quad (4.41)$$

oraz

$$l_{1-2} = \frac{RT_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} \right] = \frac{P_1 v_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} \right] \quad (4.42)$$

Można jeszcze wyprowadzić inny wzór wychodząc z równania I zasady termodynamiki:

$$q_{1-2} = 0 = u_2 - u_1 + l_{1-2}$$

skąd

$$\underline{l_{1-2} = u_1 - u_2} \quad (4.43)$$

jest to wzór zupełnie ogólny, ważny dla dowolnej substancji. Wyraża on oczywistą prawdę, że energia oddana do otoczenia na sposób **pracy** pochodzi w całości ze spadku (ubytku) energii wewnętrznej systemu odbywającego przemianę adiabatyczną.

Dla gazu doskonałego wzór ten przekształca się do postaci:

$$\underline{l_{1-2} = c_v(T_1 - T_2)} \quad (4.44)$$

co w świetle (3.79) jest identyczne z (4.41).

Praca techniczna

$$\underline{l_{t_{1-2}} = \frac{\kappa}{\kappa-1}(P_1 v_1 - P_2 v_2) = \frac{\kappa R}{\kappa-1}(T_1 - T_2)} \quad (4.45)$$

oraz

$$\boxed{l_{t_{1-2}} = \frac{\kappa}{\kappa-1} RT_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right] = \frac{\kappa}{\kappa-1} P_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]} \quad (4.46)$$

I tu wychodząc z równania I zasady termodynamiki:

$$q_{1-2} = 0 = h_2 - h_1 + l_{t_{1-2}}$$

można otrzymać wzór:

$$\boxed{l_{t_{1-2}} = h_1 - h_2} \quad (4.47)$$

ważny dla **dowolnej substancji** odbywającej przemianę adiabatyczną. Wynika z niego, że praca techniczna jest równa spadkowi entalpii substancji odbywającej przemianę adiabatyczną.

W przypadku gazu doskonałego wzór ten przekształca się w

$$\underline{l_{1-2} = c_p(T_1 - T_2)} \quad (4.48)$$

co w świetle tym razem (3.80), jest identyczne z (4.45).

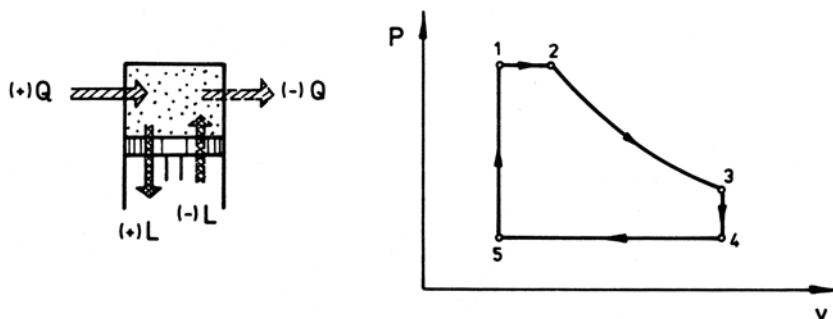
4.4. Obiegi termodynamiczne

Obieg albo cykl termodynamiczny jest szeregowym połączeniem kilku przemian, po odbyciu których substancja robocza wraca do początkowego stanu równowagi.

Obieg odbywa jedna i ta sama substancja w systemie **zamkniętym** (rys. 4.8), tak że masa substancji pozostaje niezmienna:

$$m = \text{const}$$

Na wykresie $P-v$ obieg termodynamiczny przedstawiony jest przez krzywą zamkniętą (rys. 4.8).



Rys. 4.8. Szeregowe połączenie przemian, gazu w cylindrze zakończone, w stanie początkowym

W każdej z przemian może występować dodatnie lub ujemne ciepło przemiany oraz dodatnia lub ujemna praca absolutna lub techniczna.

Traktując obieg jako całość sumuje się wszystkie ciepła dodatnie:

$$\Sigma Q^{\oplus} = Q_d$$

i nazywa ciepłem doprowadzonym.

Suma wszystkich ciepł ujemnych:

$$\Sigma |Q^{\ominus}| = Q_w$$

stanowi ciepło wyprowadzone.

Natomiast algebraiczna suma prac wszystkich przemian obiegu jest **pracą obiegu**:

$$L_{ob} = \Sigma L_i = \Sigma L_{t_i}$$

Uzasadnienie tego, że obie sumy prac są sobie równe podane jest niżej.

Weźmy pod uwagę szereg przemian tworzących obieg. Dla każdej z nich można napisać równanie I zasady termodynamiki:

$$1) Q_{1-2} = U_2 - U_1 + L_{1-2} = H_2 - H_1 + L_{t_{1-1}}$$

$$2) Q_{2-3} = U_3 - U_2 + L_{2-3} = H_3 - H_2 + L_{t_{2-3}}$$

$$\vdots$$

$$n) Q_{n-1} = U_1 - U_n + L_{n-1} = H_1 - H_n + L_{t_{n-1}}$$

Dodając te równania stronami rozdzielamy po lewej stronie ciepła dodatnie od ujemnych, a po prawej stronie zauważamy że $U_n = U_1$ oraz $H_n = H_1$, tak że wszystkie przyrosty energii oraz przyrosty entalpii ulegają redukcji i w rezultacie otrzymujemy:

$$\Sigma Q^{\oplus} - |\Sigma Q^{\ominus}| = 0 + \Sigma L_i = 0 + \Sigma L_{t_i}$$

albo po uwzględnieniu wprowadzonych uprzednio oznaczeń:

$$\underline{L_{ob} = Q_d - Q_w} \quad (4.49)$$

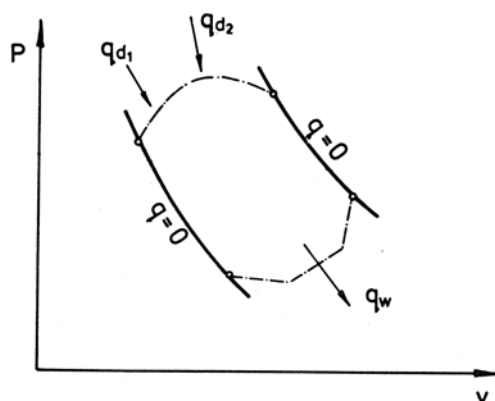
Wzór ten umożliwia łatwe obliczenie pracy obiegu jako różnicy między ciepłem doprowadzanym i wyprowadzanym.

Dla 1 kg substancji realizującej obieg jest

$$\boxed{l_{ob} = q_d - q_w} \quad (4.50)$$

Obiegi mają zazwyczaj taką kompozycję, że przemiany, w których ciepło jest doprowadzane (w liczbie jednej lub dwu) są oddzielone przemianami adiabatycznymi od przemiany (na ogół jednej), w której ciepło jest odprowadzane z systemu realizującego obieg. Podaje to przykładowo rys. 4.9.

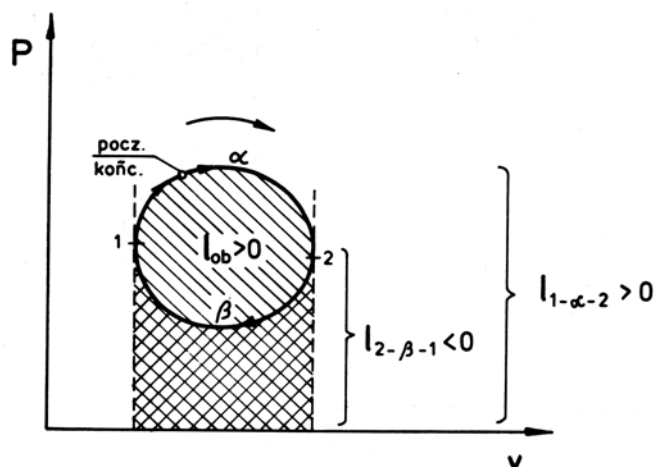
Kolejne stany i przemiany w obiegach mogą układać się w kierunku zgodnym z ruchem wskazówek zegara – mówimy wtedy o obiegach **prawobieżnych** albo przeciwnie do ruchu wskazówek zegara – w obiegach **lewobieżnych**. Zobaczmy jakie z tego wynikają konsekwencje.



Rys. 4.9. Przemiany pobierające ciepło, oddzielone adiabatami od przemian oddających ciepło

Obiegi prawobieżne

Weźmy pod uwagę dowolny obieg prawobieżny zobrazowany krzywą zamkniętą na wykresie P-v (rys. 4.10). Wystawiając z osi v dwie styczne pionowe do konturu otrzymujemy punkty styczności 1 i 2, które dzielą kontur na dwie części: górną α , w której wykonana praca absolutna (przedstawiona polem ukośnie zakreskowanym) jest dodatnia, oraz dolną β , której praca absolutna (pole zakreskowane podwójnie) jest ujemna.



Rys. 4.10. Obieg prawobieżny w układzie P-v

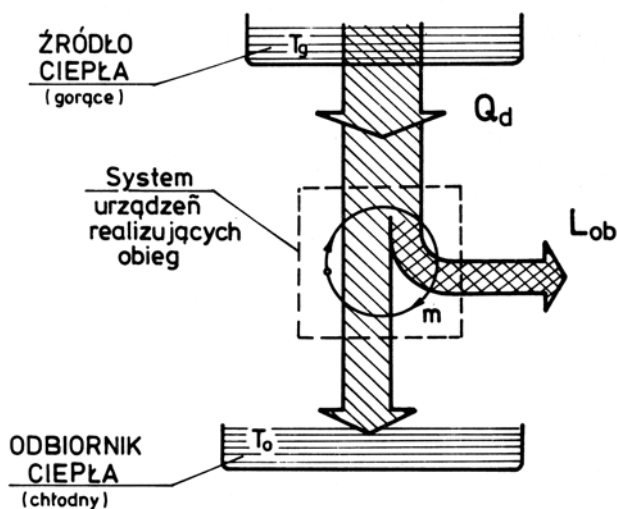
Jak więc widzimy, po odbyciu obiegu nastąpi redukcja prac przedstawionych polem pod krzywą przemiany β i jako praca obiegu pozostaje polem wewnątrz krzywej obiegu.

Ten sam rezultat otrzymalibyśmy biorąc pod uwagę prace techniczne i wystawiając z osi P styczne poziome.

Z powyższego wynikają dwa następujące wnioski ogólne:

- 1) Algebraiczna suma prac przemian obiegu, czyli **praca obiegu** jest przedstawiona polem wewnątrz krzywej obiegu.
- 2) Praca obiegu prawobieżnego jest dodatnia, tzn. że system którego substancja odbywa obieg prawobieżny oddaje (per saldo) energię na sposób pracy do otoczenia. Mamy w tym przypadku do czynienia z obiegiem **motorycznym**.

Warto zwrócić uwagę na to, że punkty zwrotne 1 i 2 stanowią punkty przejścia od kompresji (zmniejszania objętości) do ekspansji (zwiększania objętości) i na odwrót. Natomiast styczne poziome wyznaczyłyby punkty przejścia od sprężania (zwiększania ciśnienia) do rozprężania (zmniejszania ciśnienia) w punkcie górnym wzgl. na odwrót w punkcie dolnym.



Rys. 4.11. Schemat przenoszenia i przekształcania energii przy realizacji obiegu prawobieżnego

Schemat przenoszenia energii i bilans tej energii, zgodny z równaniem (4.49), w systemie realizującym obieg prawobieżny przedstawia rys. 4.11. Ciepło doprowadzane jest do systemu z wysokotemperaturowego zasobnika energii cieplnej, pełniącego rolę źródła ciepła. Może nim być np. gorący płyn w tak dużej ilości, że odpływ ciepła Q_d nie powoduje zmiany temperatury T tego płynu; innym przykładem może być skraplająca się para oddająca ciepło

skraplania Q_d , co, jak wiadomo, odbywa się przy niezmięnionej temperaturze T – w każdym bądź razie dla zasobników energii cieplnej przyjmuje się (na ogół) niezmienną temperaturę.

System realizujący obieg oddaje energię na sposób pracy L_{ob} i ciepła Q_w w łącznej ilości równej pobranemu ciepłu Q_d (wzór 4.49). Ciepło wyprowadzone Q_w przenosi się do niskotemperaturowego zasobnika energii cieplnej o temperaturze T_0 – czyli do odbiornika ciepła – jest nim zazwyczaj otoczenie, dokładniej mówiąc woda lub powietrze w otaczającej przyrodzie. **Sprawność obiegu** wynika z ogólnej definicji tego pojęcia:

$$\text{sprawność} = \frac{\text{uzyskane efekty (korzyści)}}{\text{poniesione nakłady („koszty”)}}$$

przy czym wielkości w liczniku i mianowniku mają te same jednostki, tak że sprawność jest ułamkiem niemianowanym, ew. wyrażeniem procentowym, gdy pomnoży się ułamek przez 100%.

W obiegu prawobieżnym (motorycznym) korzyścią jest uzyskana praca L_{ob} , a nakładem ciepło doprowadzone z wysokotemperaturowego zasobnika energii cieplnej Q_d . Tak więc sprawność obiegu prawobieżnego wyraża się wzorem:

$$\eta = \frac{L_{ob}}{Q_d} = \frac{l_{ob}}{q_d} \quad (4.51)$$

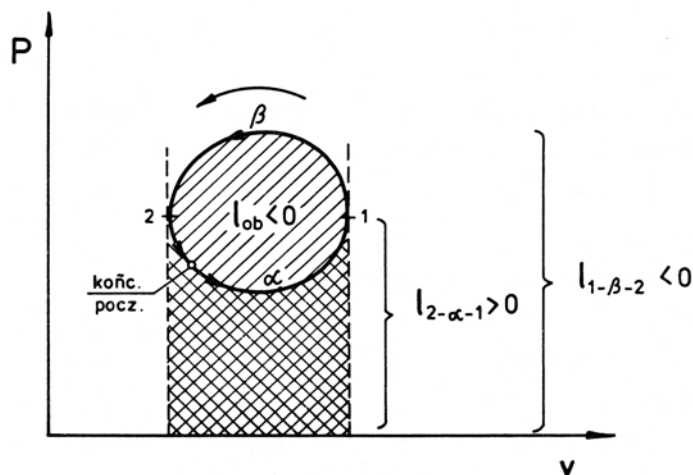
a po uwzględnieniu (4.49) wzgl. (4.50):

$$\eta = 1 - \frac{Q_w}{Q_d} = 1 - \frac{q_w}{q_d} \quad (4.52)$$

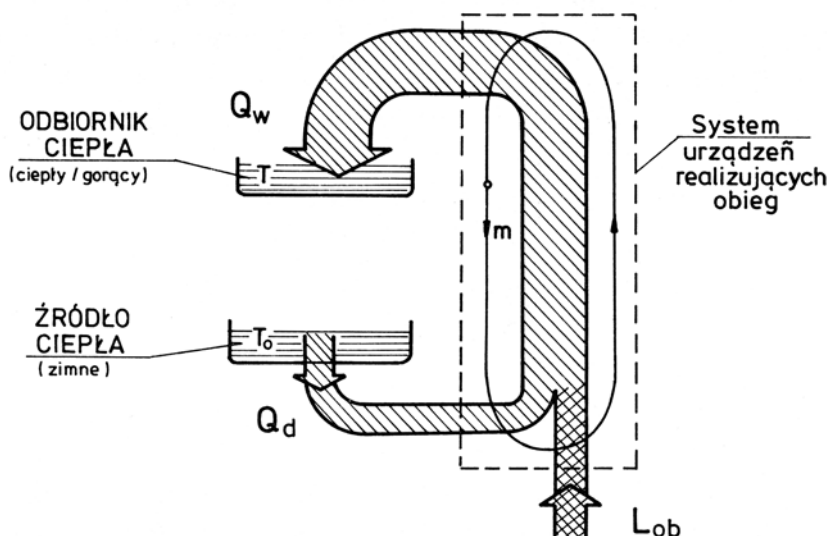
Tak zdefiniowana sprawność przyjmuje wartości mieszczące się w przedziale od zera do jeden, ale jak zobaczymy dalej, wartości jeden nie może być w rzeczywistości osiągnięta.

Obiegi lewobieżne

Rozpatrzmy dowolny obieg lewobieżny przedstawiony krzywą zamkniętą na rysunku 4.12. W tym przypadku styczne dzielą kontur na górną krzywą β o ujemnej pracy i dolną α o pracy dodatniej. W wyniku zrealizowania obiegu wykonane prace bilansują się do **ujemnej** pracy obiegu $l_{ob} < 0$, reprezentowanej przez pole wewnątrz krzywej obiegu.



Rys. 4.12. Obieg lewobieżny w układzie P-v



Rys. 4.13. Schemat przenoszenia i przekształcania energii przy realizacji obiegu lewobieżnego

W obiegach lewobieżnych energia jest doprowadzana na sposób pracy L_{ob} i na sposób ciepła Q_d , a wyprowadzana jedynie na sposób ciepła Q_w . Ilustruje to schematycznie rys. 4.13. Ciepło doprowadzone Q_d przenosi się z niskotemperaturowego (dolnego) zasobnika energii cieplnej o temperaturze T_0 będącego tu źródłem ciepła (np. z ciała w komorze chłodniczej lub z ciała należących do otoczenia) do substancji roboczej w tej części obiegu, w której

ma ona temperaturę niższą od T_0 (co umożliwia samorzutne przenoszenie się ciepła). Ciepło wyprowadzone

$$|Q_w| = Q_d + |L_{ob}| \quad (4.53)$$

odpływa samorzutnie z substancji roboczej w tej części obiegu, w której ma ona temperaturę wyższą od temperatury odbiornika ciepła.

Jak widać, obiegi lewobieżne umożliwiają przenoszenie ciepła Q_d kosztem pracy L_{ob} z ciał o temperaturze niskiej T_0 do ciał o temperaturze wyższej T , a więc w kierunku przeciwnym do naturalnego, samorzutnego przenoszenia się ciepła od temperatury wyższej do niższej.

Obieg lewobieżny jest więc obiegiem **pompy ciepła: chłodniczej**, gdy chodzi o usuwanie ciepła Q_d z niskotemperaturowego zasobnika energii cieplnej (tj. z komory chłodniczej), lub **grzejnej**, gdy chodzi o dostarczenie ciepła Q_w do ogrzewanego pomieszczenia.

Sprawność obiegu lewobieżnego zdefiniowana być musi oddzielnie dla chłodniczej i grzejnej pompy ciepła, różne są bowiem efekty, chociaż nakładem w obu przypadkach jest doprowadzona praca L_{ob} .

Chłodnicza pompa ciepła ma za zadanie odprowadzić z komory chłodniczej ciepło Q_d , które tam napływa przez niedoskonałą izolację, a także to, które trzeba odebrać ciałom wprowadzonym do tej komory, by zrównać ich temperaturę z temperaturą komory. Ciepło doprowadzone Q_d do substancji roboczej jest dla chłodniczej pompy ciepła efektem, a jej sprawność wyrażona jest wzorem:

$$\varepsilon = \frac{Q_d}{|L_{ob}|} = \frac{q_d}{|l_{ob}|} \quad (4.54)$$

Grzejna pompa ciepła ma za zadanie doprowadzić do obiektu ogrzewanego ciepło Q_w wyprowadzone z systemu realizującego obieg lewobieżny kosztem pracy L_{ob} z udziałem ciepła Q_d doprowadzonego do systemu z ciał należących przeważnie do otoczenia (wody rzecznej, jeziorowej podskórnej lub powietrza atmosferycznego albo z gruntu). Efektem jest w tym przypadku ciepło Q_w wyprowadzone z systemu realizującego obieg. Tak więc sprawność grzejnej pompy ciepła wyraża wzór:

$$\varepsilon_g = \frac{|Q_w|}{|L_{ob}|} = \frac{|q_w|}{|l_{ob}|} \quad (4.55)$$

albo po uwzględnieniu (4.53):

$$\varepsilon_g = 1 + \frac{Q_d}{|L_{ob}|} = 1 + \frac{q_d}{|l_{ob}|}$$

Sprawności obiegów chłodniczych ε przyjmują wartości, które przeważnie wykraczają poza przedział 0...1:

$$\varepsilon \geq 1$$

a obiegów grzejnych pomp ciepła są, jak pokazuje wzór powyższy, zawsze większe od jedności:

$$\varepsilon_g > 1$$

Dlatego bardzo często zamiast nazwy „sprawność” odpowiedniego obiegu lewobieźnego używa się określenia: **współczynnik wydajności chłodniczej** lub grzejnej obiegu.

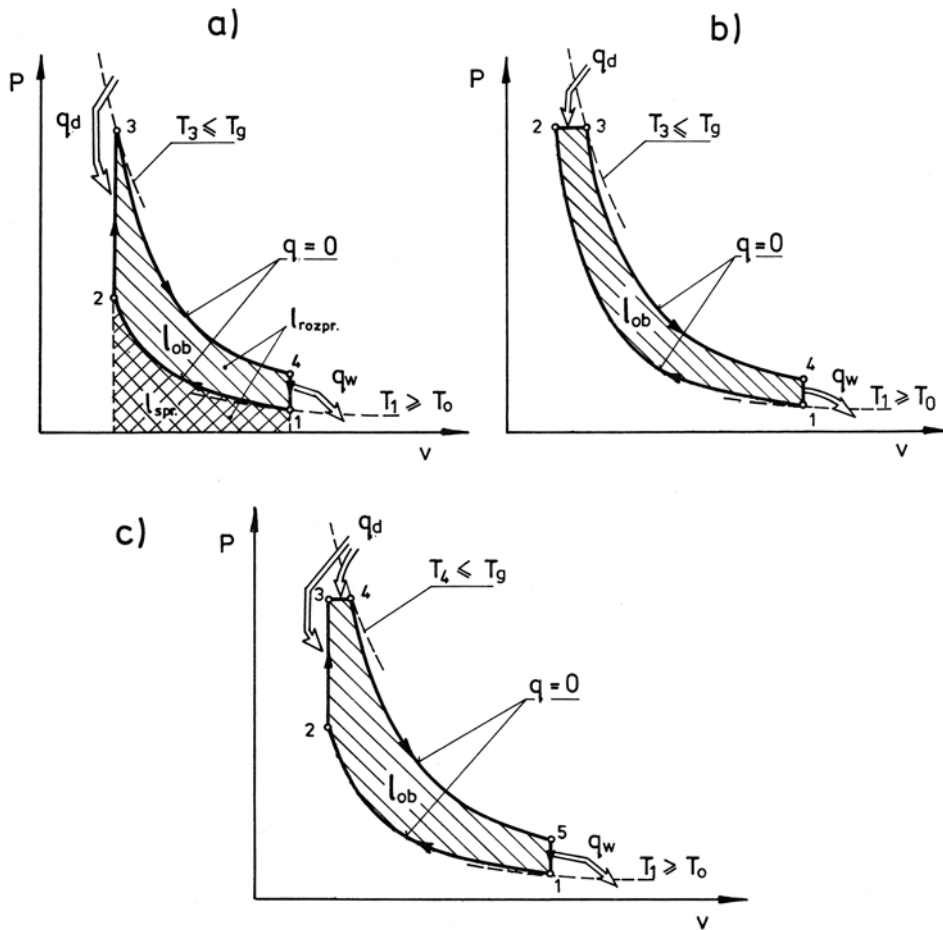
W jednym z dalszych rozdziałów poznamy, oparte na II zasadzie termodynamiki, pojęcia sprawności obiegów lewobieźnych, których wartości liczbowe nie wykraczają poza przedział: 0...1 i nadają się lepiej do oceny energetycznej doskonałości urządzenia.

Typowe obiegi gazowe

Z poznanych wcześniej przemian charakterystycznych można komponować dowolne obiegi, które realizowane są przez gazy **doskonałe**, rzadziej przez półdoskonałe. Właśnie przemiany gazów doskonałych odznaczające się szczególnie prostymi sposobami obliczania ciepła i pracy nadają się dobrze do tworzenia **obiegów porównawczych**, czyli uproszczonych odwzorowań procesów odbywających się w rzeczywistych urządzeniach działających cyklicznie.

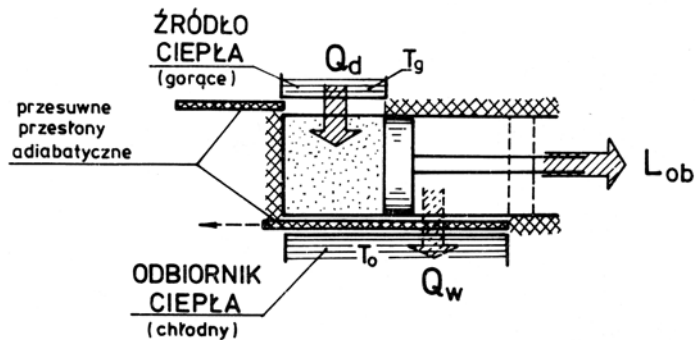
Istnieje szereg, historycznie ukształtowanych, obiegów odgrywających dużą rolę w technice. Są to obiegi porównawcze: tłokowych silników spalinyowych, silników turbogazowych, silników z regeneracją ciepła oraz lewobieźny obieg porównawczy chłodziarki gazowej. Szczególne właściwości wykazuje obieg **Carnota**, który odgrywa wielką rolę w rozważaniach teoretycznych związanych z II zasadą termodynamiki.

Obiegi porównawcze tłokowych silników spalinyowych przedstawione są na rys. 4.14. Są to obiegi **Otto-Beau de Rochas** (1881 r.), **Diesela** (1897 r.), **Seiligera-Sabathé** (ok. 1900 r.). Różnią się między sobą jedynie przemianą doprowadzenia ciepła, która w pierwszym przypadku jest izochorą: $v = \text{const}$, w drugim izobarą: $P = \text{const}$, a w trzecim ciepło doprowadzane jest w dwu kolejnych przemianach: $v = \text{const}$ i $P = \text{const}$. We wszystkich obiegach sprężanie jest (przynajmniej w znacznej części) adiabatyczne, również adiabatyczne jest rozprężanie, a odprowadzanie ciepła do otoczenia jest w każdym z tych obiegów izochoryczne: $v = \text{const}$.



Rys. 4.14. Obiegi prawobieżne: Otto-Beau de Rochas (a), Diesela (b), Seiligera-Sabathé (c)

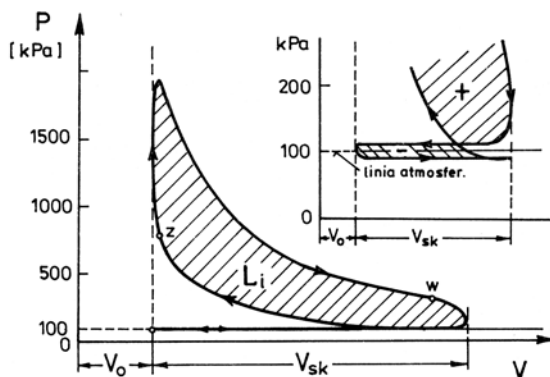
Urządzenie w którym te obiegi można by zrealizować przedstawia schematycznie rys. 4.15. Jest to cylinder o izolowanych ściankach bocznych, zamknięty izolowanym, doskonale szczelnym tłokiem. Część izolacji cylindra może być okresowo usuwana by umożliwić kontakt z źródłem ciepła, a następnie z odbiornikiem ciepła. W ten sposób umożliwia się, w połączeniu z ruchem lub postojem (to dla $V = \text{const}$) tłoka, realizację przemian nieadiabaticznych obiegu. Ponadto do adiabatycznego sprężania konieczne jest wykonanie przez otoczenie pracy l_{1-2} – praca ta zwracana jest potem otoczeniu podczas ekspansji (pole zakreskowane krzyżowo na rys. 4.14). Elementem otoczenia, który magazynuje energię mechaniczną dla tego celu jest w silnikach tłokowych koło zamachowe.



Rys. 4.15. Schemat urządzenia realizującego obieg z rys. 4.14

Obieg **Otto-Beau de Rochas** (pod tą drugą nazwą znany na obszarze frankofońskim) jest obiegem porównawczym dla silników spalinych z zapłonem iskrowym, a **obieg Seiligera-Sabathé** dla silników z zapłonem samoczynnym (tzw. silników Diesla) – obieg Diesla nie ma współczesnych odniesień technicznych.

Należy zauważyć, że w rzeczywistych silnikach przemiany nie są quasi-statyczne, poza tym zamiast doprowadzania ciepła z zewnątrz jest wewnętrzne spalanie paliwa, w czasie którego zmienia się rodzaj substancji roboczej (z powietrza wzgl. mieszanki powietrza i par benzyny na spaliny), sprężanie i rozprężanie nie ma charakteru adiabatycznego (przeważa chłodzenie ścian), a zamiast odprowadzania ciepła wymienia się rozprężone spaliny na świeży ładunek powietrza, wzgl. mieszanki, odtwarzając w ten sposób na nowo stan 1. Mimo tak znacznych różnic, w stosunku do obiegu porównawczego, uzyskane z analizy tego ostatniego wnioski co do wpływu np. ciśnienia sprężania i innych parametrów na sprawność silnika mają dużą wartość praktyczną.



Rys. 4.16. Wykres indykatorowy czterosuwowego silnika spalinowego z zapłonem iskrowym (ZI)

Rys. 4.16 pokazuje rzeczywisty przebieg ciśnienia gazów w cylindrze P w zależności od objętości tych gazów V . Ta ostatnia jest określana przez chwilowe położenia tłoka. Wykres ten, noszący nazwę **wykresu indykatorowego**, wykreśla przyrząd zwany **indykatorem**, który połączony jest z jednej strony z wnętrzem cylindra, co umożliwi pomiar ciśnienia, a z drugiej z wodzikami tłoka lub korbowym, co umożliwi określenie położenia tłoka i tym samym objętości gazu.

Wykres na rys. 4.16 pochodzi z silnika o zapłonie iskrowym na paliwo gazowe. Był to silnik 4-suwowy, a więc taki, którego cykl roboczy składa się z 4 suwów (2 obrotów korby): suwu zasysania mieszanki paliwowo-powietrznej (linia izobaryczna poniżej linii ciśnienia atmosferycznego), dwu suwów dających wykres podstawowy i suwu wytłaczania spalin z cylindra (linia izobaryczna powyżej linii ciśnienia atmosferycznego).

Na wykresie podstawowym widoczny jest punkt z oznaczający zapłon i początek spalania sprężonej mieszanki paliwowo-powietrznej; natomiast punkt w oznacza otwarcie zaworu wylotowego i początek wypływu spalin z cylindra.

Podstawowa część wykresu indykatorowego wykazuje uderzające podobieństwo do wykresu obiegu Otto – jedynie przejścia między poszczególnymi przemianami nie są ostre, ale łagodnie zaokrąglone. Bliższa analiza wykazałaby jeszcze, że pole wewnątrz krzywej jest mniejsze niż w równoważnym obiegu porównawczym.

Pole objęte zamkniętą krzywą wykresu indykatorowego jest, po uwzględnieniu podziałek ciśnienia P i objętości V , **pracą indykowaną**:

$$L_i = \oint PdV$$

Stosunek tej rzeczywiście wykonanej przez gazy na tłoku pracy indykowanej do pracy obiegu porównawczego nazywa się **sprawnością indykowaną silnika**:

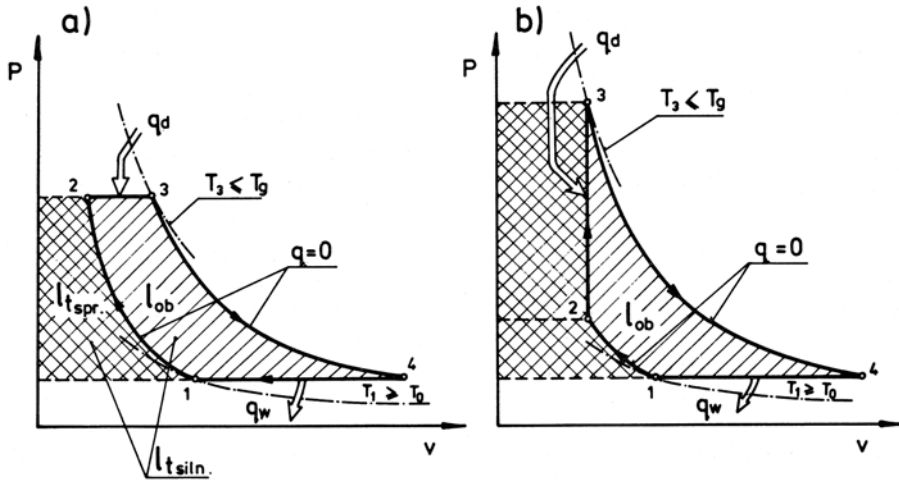
$$\eta_i = \frac{L_i}{L_{ob}} = \frac{m \cdot l_i}{m \cdot l_{ob}} = \frac{l_i}{l_{ob}} < 1 \quad (4.56)$$

Jest to wielkość wyznaczana podczas badań silników – wynosi ona:

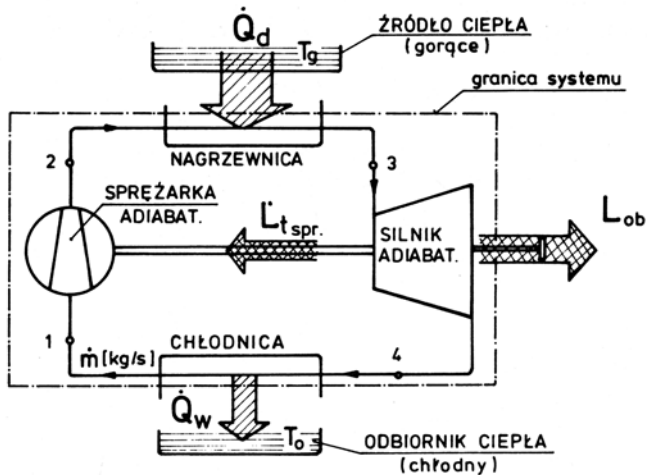
- w silnikach z zapłonem iskrowym (ZI): $\eta_i = 0,4-0,78$,
- w silnikach z zapłonem samoczynnym (ZS): $\eta_i = 0,6-0,85$.

Obiegami porównawczymi silników turbospalinowych są obiegi **Braytona-Joule'a** i **Humphreya** (rys. 4.17). Między sobą różnią się przemianami doprowadzania ciepła: pierwszy przez $P = \text{const}$, drugi przy $V = \text{const}$, natomiast odprowadzanie ciepła jest w obydwu takie samo: przy $P = \text{const}$. To ostatnie prowadzi do dużych wartości końcowej objętości właściwej v_4 , co możliwe jest do zrealizowania w silniku turbospalinowym, w odróżnieniu od silnika tłokowego, w którym wymagałoby to niedopuszczalnie dużych skoków tłoka i promieni korby (dlatego tam odprowadzanie ciepła jest przy $v = \text{const}$). Sprężanie i rozprężanie jest tu również adiabatyczne, tak jak w poprzednich obiegach.

Obieg Humphreya nie ma dziś odniesienia technicznego, natomiast **obieg Braytona-Joule'a** (1850 r.) odtwarza w uproszczony sposób proces, jaki ma miejsce we współczesnych silnikach turbogazowych i turbospalinowych.



Rys. 4.17. Obiegi prawobieżne: Braytona-Joule'a (a) i Humphreya (b)



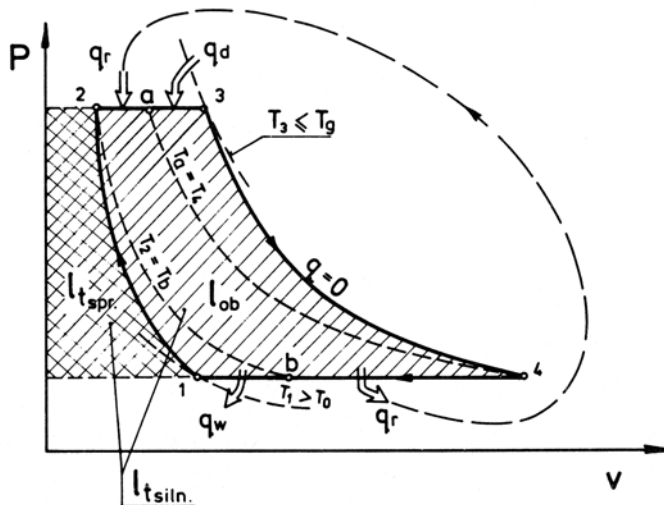
Rys. 4.18. Zespół urządzeń realizujących obieg Braytona-Joule'a

Schemat silnika **turbogazowego** przedstawia rys. 4.18. Każda przemiana składowa obiegu realizowana jest w oddzielnym urządzeniu, a gaz roboczy (powietrze, hel) przechodzi kolejno przez te urządzenia – w przewodach łączących panują stany gazu odpowiadające punktom węzłowym na wykresie $P-v$. Występują tu dwie maszyny wirnikowe o sprzęgniętych wałach: turbina (silnik) i sprężarka oraz dwa wymienniki ciepła: nagrzewnica doprowadzająca ciepło Q_d i chłodnica wyprowadzająca ciepło Q_w . W silniku **turbospalinowym**

zamiast nagrzewnicy występuje komora spalania, zamiast chłodnicy jest wylot spalin do atmosfery i wlot powietrza do sprężarki, a gazem roboczym w turbinie (silniku adiabatycznym) są spaliny.

Obiegi prawobieżne z regeneracją ciepła charakteryzują się tym, że odpowiednio wykonane ogrzewanie sprężonego gazu ciepłem regeneracji Q_r , pochodzącym z gazu rozprężonego (rys. 4.20), pozwala uzyskać większą pracę obiegu L_{ob} . Ilość uzyskanej pracy L_{ob} jest taka, jaką daje obieg zasilany powiększony ciepłem $Q_d + Q_r$. Punkt 3 na wykresie P-v (rys. 4.19) jest przesunięty w prawo, przez co pole pracy technicznej silnika $l_{t_{3-4}}$ a tym samym pole pracy obiegu l_{ob} , jest większe niż w obiegu bez regeneracji. Daje to oczywiście wzrost sprawności w stosunku do obiegu bez regeneracji.

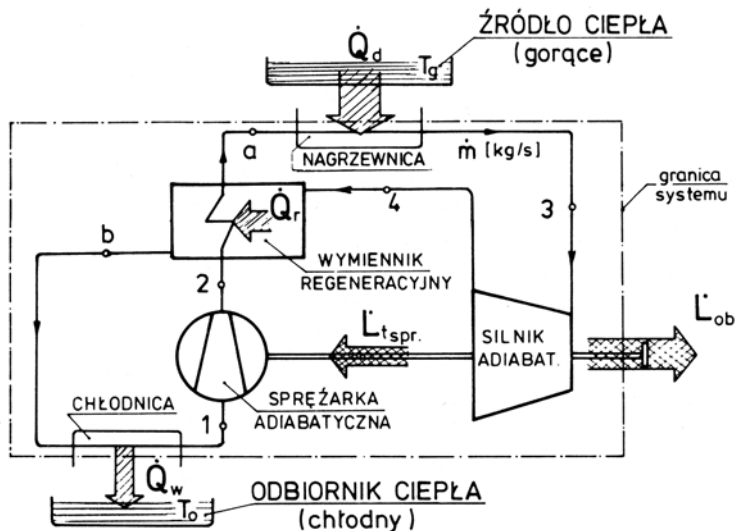
Na wzrost pracy technicznej $l_{t_{3-4}}$ wskazuje również wzór (4.46), w którym praca przemiany adiabatycznej jest proporcjonalna do początkowej temperatury rozprężenia, a ta wzrosła tutaj do wartości T_3 .



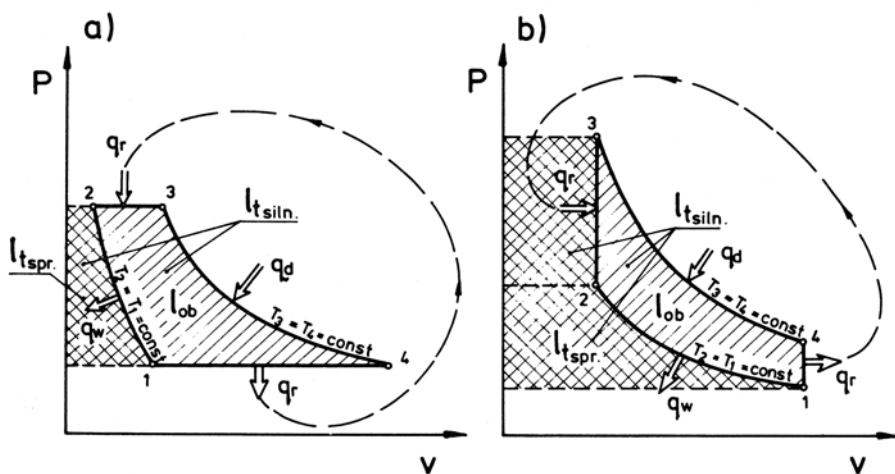
Rys. 4.19. Obieg Braytona z regeneracją ciepła

W pokazanych na rys. 4.19 przemianach obiegu Braytona-Joule'a z regeneracją ciepła, przemiana izobarycznego doprowadzania ciepła ma odcinek początkowy 2-a o niższych temperaturach zasilany ciepłem regeneracji q_r pochodzącym z przemiany wyprowadzania ciepła na odcinku 4-b. Temperatura w stanie a jest równa temperaturze gazu rozprężonego w stanie 4: $T_a = T_4$. Aby ciepło przeniosło się samorzutnie do gazu sprężonego musi oczywiście być $T_a < T_4$ o pewną wielkość $\Delta T > 0$. Dla prostoty przyjmuje się jednak w obiegu teoretycznym że $\Delta T = 0$.

Ciepło doprowadzone z zewnętrznego źródła na odcinku a-3 (stanowiące „koszt”) jest mniejsze od ciepła całej izobarycznej przemiany 2-3:



Rys. 4.20. Zespół urządzeń realizujących obieg Braytona-Jule'a z regeneracją ciepła



Rys. 4.21. Obiegi bez przemian adiabatycznych – z regeneracją ciepła: Ericsona (a) i Stirlinga (b)

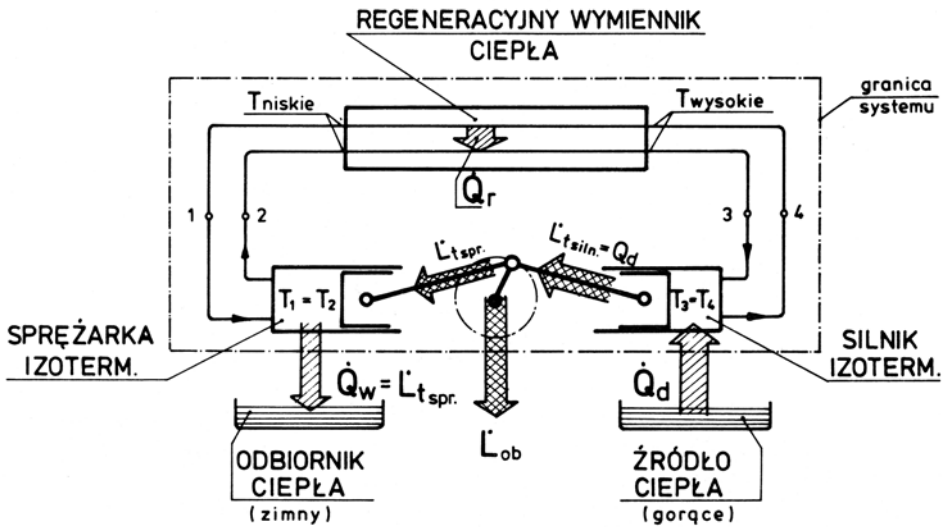
$$q_d = c_p(T_3 - T_a) = c_p(T_3 - T_4) < c_p(T_3 - T_2) = q_{2-3} = q_r + q_d$$

Na rys. 4.20 pokazano schematycznie system urządzeń realizujących obieg Braytona-Jule'a z regeneracją ciepła.

Dwa dalsze obiegi z regeneracją ciepła wyróżniają się tym, że nie występuje w nich przemiana adiabatyczna. Są to: obieg **Ericsona** (1833 r.), zwany też obiegami Ackereta-Kellera i obieg **Stirlinga** (1816 r.) – sprężanie i rozprężanie są w nich izotermiczne: $T = \text{const}$ (rys. 4.21) i w trakcie tych przemian ciepło

jest doprowadzane q_d i wyprowadzane q_w z systemu realizującego obieg. Natomiast przemiany: izobaryczne $P = \text{const}$ (Ericson) i izochoryczne $v = \text{const}$ (Stirling) służą w całości do przenoszenia ciepła regeneracji q_r .

Na rys. 4.22 przedstawiono schematycznie system urządzeń realizujących obieg Ericsona. Występują w nim dwie maszyny, których cylindry są tak intensywnie ogrzewane wzgl. chłodzone, że osiąga się niezmiennosc temperatury (i energii) odbywającego przemianę gazu: $T = \text{const}$. Maszyny te mogą oczywiście być również wirnikowe. W regeneracyjnym wymienniku ciepła obydwie gazy przepływają bez zmiany ciśnień: $P = \text{const}$ (niewielki spadek ciśnienia spowodowany oporami przepływu jest pomijalny).

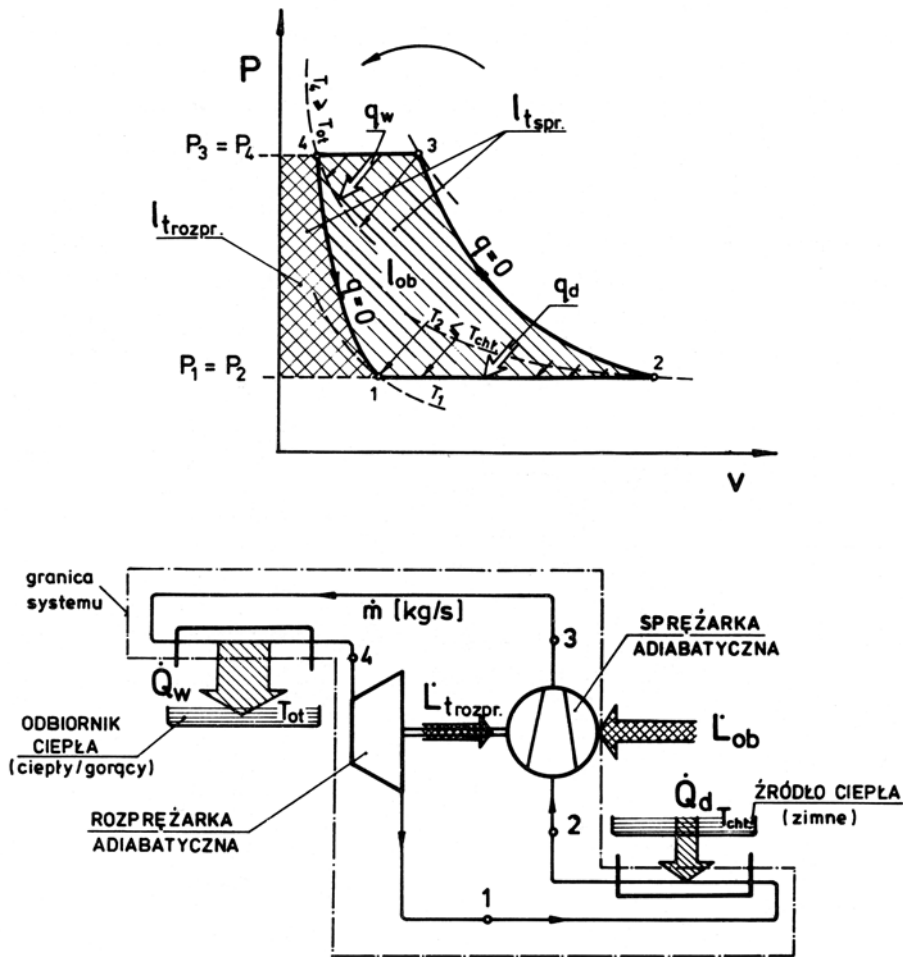


Rys. 4.22. Zespół urządzeń realizujących obieg: Ericsona – z regeneracją ciepła przy $P = \text{const}$, Stirlinga – z regeneracją ciepła przy $V = \text{const}$

W silniku Stirlinga regeneracja ciepła odbywa się przy stałej objętości $V = \text{const}$, ale nie w spoczynku, lecz przez odpowiednią kinematykę obu tłoków uzyskuje się stałość objętości gazu podczas przepływu przez porowatą masę regenerującą energię cieplną.

Obiegi lewobieżne

Podstawowym obiegiem lewobieżnym dla gazów jest obieg porównawczy chłodziarki gazowej, czyli obieg Joule'a (rys. 4.23). Jest on odwróconym co do kierunku, obiegiem Braytona-Jule'a: składa się z 2 adiabat i 2 izobar. W trakcie przemiany izobarycznej niskociśnieniowej doprowadzane jest, do systemu realizującego obieg, ciepło przy niskiej temperaturze (z ciał w chłodni), a w prze-



Rys. 4.23. Lewobieżny obieg Joule'a i zespół urządzeń do jego realizacji

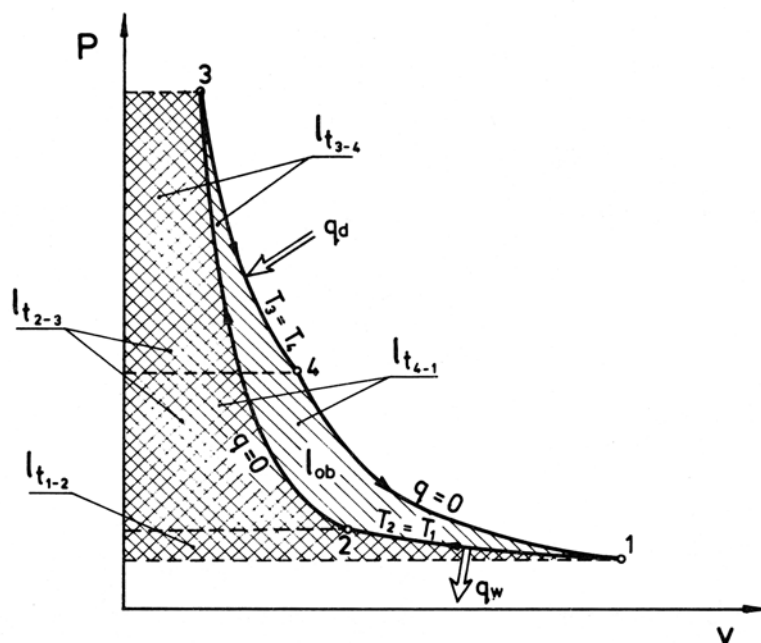
mianie $P_3 = P_4 = \text{const}$ o ciśnieniu wysokim ciepło jest wyprowadzone z systemu do otoczenia, przy czym gaz oddając to ciepło obniża swą temperaturę od T_3 (najwyższej w obiegu) do $T_4 \approx T_{\text{ot}}$.

W systemie urządzeń realizujących obieg są 2 maszyny i 2 wymienniki ciepła. Praca potrzebna do napędu sprężarki L_{2-3} jest mniejsza od doprowadzonej do systemu pracy L_{ob} o pracę silnika L_{4-1} zwanego **rozprężarką**.

Innym obiegiem lewobieżnym na gaz jest odwrócony obieg Stirlinga zwany obiegami **Philipsa**. Jest on obiegami porównawczymi dla chłodziarki gazowej firmy Philips stosowanej do osiągnięcia bardzo niskich temperatur (ok. 20 K, a w wykonaniu dwustopniowym nawet ok. 10 K).

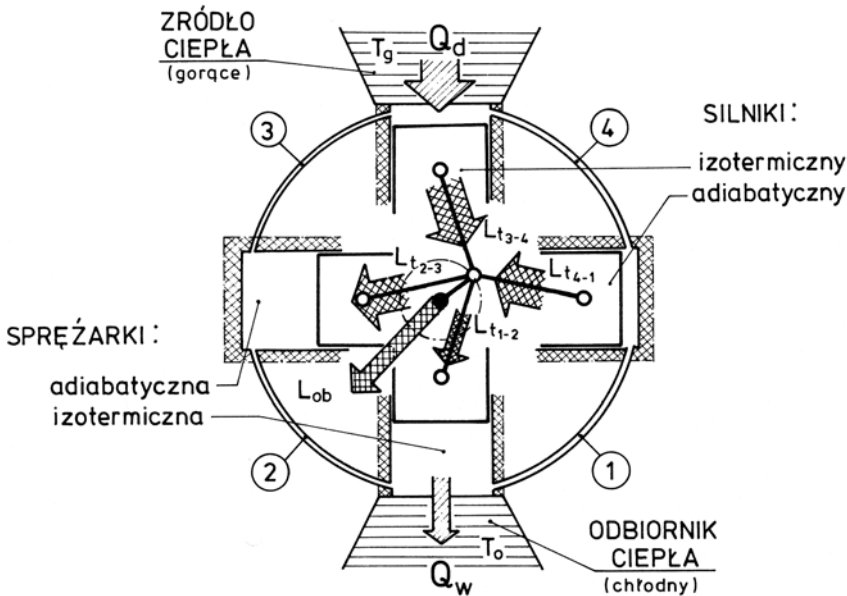
Obieg Carnota

Obieg Carnota*) ma ogromne znaczenie dla samej termodynamiki. Składa się z dwu adiabat i dwu izoterm. Może być obiegiem prawobieżnym (rys. 4.24 i 4.25) lub lewobieżnym.



Rys. 4.24. Obieg Carnota – prawobieżny

*) Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832) po odejściu z zawodowej służby wojskowej zajmował się studiami naukowymi. Swoją, jedyną zresztą, publikacją: „Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance” tzn. „O poruszającej mocy ognia i o maszynach odpowiednich do rozwijania tej mocy” z 1824 r. zapoczątkował rozwój nowej gałęzi nauki: termodynamiki, chociaż za życia autora (zmarł w 1832 r. w wieku 36 lat) publikacja ta nie doczekała się szerszego uznania.



Rys. 4.25. Schemat urządzenia realizującego prawobieżny obieg Carnota wg E. Schmidta

4.5. Dławienie adiabaticzne

Zjawisko, w którym występuje spadek ciśnienia bez wykonania pracy zewnętrznej, nazywa się dławieniem. Ma to miejsce podczas przepływu płynu przez zwężenia (rys. 4.26). W ustalonym w czasie przepływie strumień masy w każdym przekroju musi być taki sam i jest wzdłuż drogi przepływu stały:

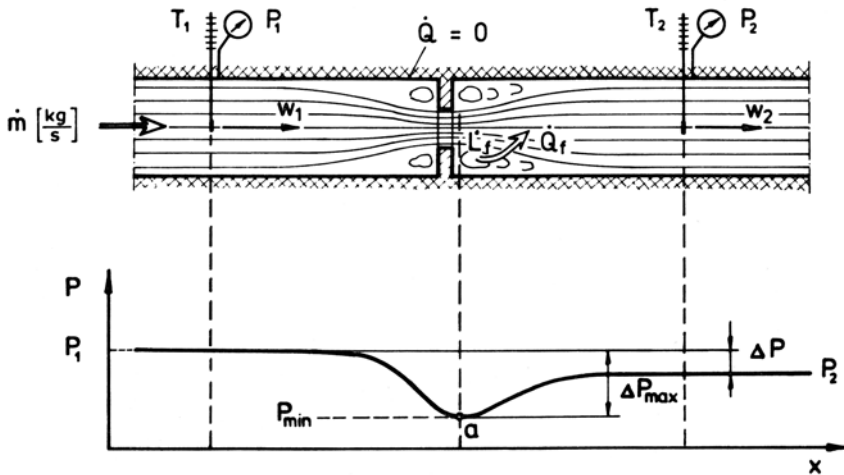
$$\dot{m} = A \cdot w \cdot \rho = \text{const} \quad (4.57)$$

Dlatego w mniejszych przekrojach A musi być większa prędkość przepływu w , tym bardziej że dla uzyskania tej większej prędkości (a więc i większej energii kinetycznej) musi być wykonana praca ekspansji gazu, co skutkuje w zmniejszeniu gęstości gazu ρ .

Schematycznie wygląda to następująco:

$$\dot{m} = A \cdot w \cdot \rho = \text{const}$$

Kształt strumienia w przewodzie ze zwężką i rozkład ciśnienia w jego osi pokazuje rys. 4.26. Jak wiadomo z mechaniki płynów, najmniejszy przekrój strumienia



Rys. 4.26. Przebieg ciśnienia w osi strumienia przepływającego przez zwężenie przewodu

jest tuż za zwężką ostrokrawędziową – tam też, zgodnie z (4.57) prędkość przepływu jest największa: w_{\max} , natomiast ciśnienie jest najniższe: P_{\min} . To obniżenie ciśnienia ΔP_{\max} służy do pomiaru strumienia masy \dot{m} [kg/s], w sposób opisany w skrypcie do Laboratorium I Termodynamiki.

Tu zastanowimy się nad przemianami energetycznymi w tym procesie. Wzrost prędkości od w_1 do w_{\max} i związany z tym wzrost energii kinetycznej strumienia ΔE_{kin} dochodzi do skutku dzięki spadkowi energii wewnętrznej strumienia ΔU , równemu wykonanej pracy rozprężania gazu od P_1 do P_{\min} . Ponowne rozszerzenie strumienia i związany z tym spadek prędkości od w_{\max} do w_2 powoduje sprężanie gazu kosztem jego energii kinetycznej, ale widoczne na rysunku wiry i występujące w nich siły tarcia zużywają część energii kinetycznej równą wykonanej pracy tarcia L_f , która z kolei równa jest wytworzonemu z niej ciepłu tarcia \dot{Q}_f . Z tego powodu w przekroju 2 strumień nie osiąga pierwotnego ciśnienia P_1 i pozostaje spadek ciśnienia płynu

$$\Delta P = P_1 - P_2$$

bez ekwiwalentnej pracy zewnętrznej. Nie ma bowiem żadnych elementów konstrukcyjnych (tłoczydka, wału), w których siły (lub momenty), działając na pewnej drodze, taką pracę by wykonywały. Nie ma również znaczącego przyrostu energii kinetycznej strumienia, co mogłoby usprawiedliwić występujące ΔP – z obserwacji wiadomo bowiem, że

$$w_2 - w_1 < 40 \text{ m/s} \quad (4.58)$$

co, jak podano na stronie 43, daje zmianę E_{kin} pomijalnie małą wobec zmiany entalpii a więc i energii termicznej płynu. Zapis I zasady termodynamiki

(2.25) dla rozważanego tu systemu otwartego nie zawiera więc $\dot{L} = 0$. Również $\dot{Q} = 0$ ze względu na to, że założenie adiabatyczności jest na ogół spełnione wskutek istniejącej izolacji rurociągu. Ponadto przekroje 1 i 2 są tak bliskie (nawet w pionowym: $y_2 - y_1 \ll 50$ m), że można pominąć zmianę energii potencjalnej.

Ostatecznie więc z bilansu I zasady termodynamiki (2.25) mamy:

$$\boxed{h_1 = h_2} \quad (4.59)$$

Entalpie **przed i po** dławieniu są takie same. Nie oznacza to jednak, by entalpia w czasie całego procesu była taka sama: entalpia jest funkcją stanu i zmienia się wraz ze zmianą parametrów stanu, tak jak pokazano na rys. 4.26.

W praktyce o wiele częstsze od dławienia na zwężce ostrokrawędziowej jest dławienie w zaworach, zasuwach i kurkach, stwarzających regulowane zwężenie przekroju strumienia. Złożoność konstrukcji i przepływu w tych urządzeniach w niczym nie wpływa na przedstawione wyżej rozważania – ich istotną przesłanką jest to, że przekroje 1 i 2 znajdują się **z dala** od zwężenia, co umożliwi stosowanie wzoru (4.59) również w tych przypadkach.

Chcąc wyjść poza założenie (4.58) ograniczające (4.59) do równych prędkości przed i po dławieniu $w_1 \approx w_2$ należy zatrzymać się przy upraszczaniu ogólnego równania (2.24) na następującej części:

$$\underline{\underline{h_1 + \frac{w_1^2}{2} \Rightarrow h_{c1} = h_{c2} \Leftarrow h_2 + \frac{w_2^2}{2}}}$$

w której takie same przed i po dławieniu są **entalpie całkowite** zwane też entalpiami spiętrzenia h_c (w odróżnieniu od entalpii statycznych h).

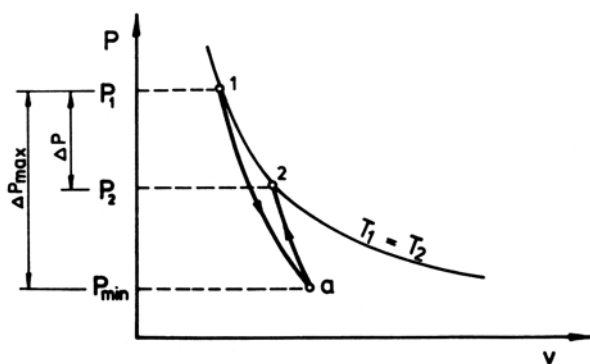
Gazy doskonałe i półdoskonałe mają entalpie zależne jedynie od temperatury – wyrażają to wzory (3.51) i (3.52). Tak więc dla tych gazów, poza identycznością entalpii (4.59), mamy jeszcze identyczność temperatur:

$$T_1 = T_2 \quad (4.60)$$

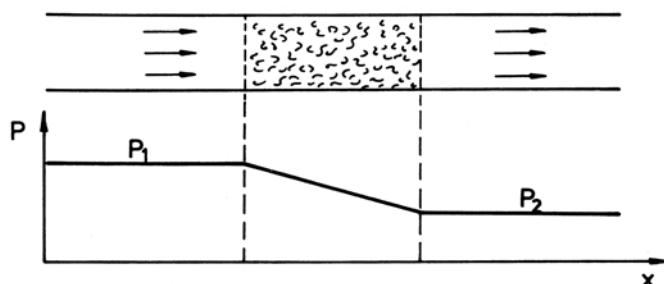
przed i po dławieniu.

Jest to istotna cecha, pozwalająca ocenić doświadczalnie, na ile dany gaz może być uważany za doskonały.

Na rys. 4.27 przedstawiono wykres $P-v$ z naniesionym przebiegiem zmian stanu wzdłuż drogi strumienia od przekroju i stanu 1 do przekroju i stanu 2. Ekspansja od P_1 do P_{\min} jest zbliżona do adiabatycznej (małe ciepło tarcia), natomiast kompresja jest pod silniejszym wpływem grzania gazu ciepłem tarcia i ma charakter politropowy – sprężanie nie przebiega tu po odwróconej adiabadzie, a po krzywej bardziej stromej, takiej że $v > \kappa$ i po osiągnięciu zgodnie z (4.60): $T_2 = T_1$ ciśnienie P_2 jest o ΔP mniejsze od początkowego P_1 .



Rys. 4.27. Zmiana stanu gazu doskonałego w osi strumienia przepływającego przez zwężenie (jak na rys. 4.25) na wykresie P-v



Rys. 4.28. Przebieg ciśnienia w strumieniu podlegającym dławieniu izentalpowemu wskutek przepływu przez masę o otwartych porach

Dławienie izentalpowe, tj. takie że $h = \text{const}$, można zrealizować wstawiając w przewód w miejsce przegrody z otworem ostrokrawędziowym kaskadę drobnych zwężeń w postaci jakiejś substancji porowatej o porach otwartych (np. włókninę). Wtedy drobne spadki ciśnienia złożą się na liniowy przebieg ciśnienia, jak to pokazuje rys. 4.28, a w konsekwencji zwielokrotnienia procesu dławienia, odbywającego się tu między kolejnymi porami; kolejne entalpie są takie same $h_{n-1} = h_n$, co daje $h = \text{const}$ wzdłuż tej substancji porowatej.

4.6. Adyabatyczne napełnianie i opróżnianie zbiorników

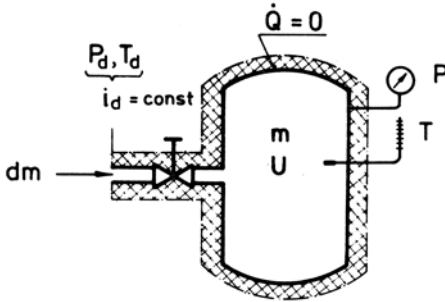
Procesy napełniania i opróżniania zbiorników są procesami nieustalonymi w czasie (niestacjonarnymi): zmienia się w czasie masa gazu zawartego w zbiorniku oraz ciśnienie i temperatura tego gazu.

Dopływ gazu do zbiornika tak jak i wypływ z niego odbywa się zawsze za pośrednictwem jakiegoś zaworu. Zawór dławí gaz z ciśnienia sieci, z jakiej napełniany jest zbiornik, do ciśnienia panującego w tym zbiorniku. Przy opróżnianiu zbiornika zawór dławí gaz od ciśnienia wewnątrz zbiornika do ciśnienia w przestrzeni, do której gaz jest wypuszczany.

Poniżej zanalizujemy obydwa procesy niestacjonarne celem otrzymania związków między chwilową masą zawartą w zbiorniku a temperaturą i ciśnieniem tego gazu.

Napełnianie zbiornika

Napełniany zbiornik ma na ogół słaby kontakt cieplny z otoczeniem (mało intensywne przenikanie ciepła od gazu do powietrza otaczającego), tak że celowe jest zajęcie się właśnie przypadkiem **adiabaticznym**, dla którego $\dot{Q} = Q = 0$. Zaznaczono to na rys. 4.29 krzyżowym kreskowaniem oznaczającym izolację termiczną.



Rys. 4.29. Schemat ładowania zbiornika gazem

W zbiorniku znajduje się początkowo gaz o masie m_1 i o parametrach P_1, T_1 , po napełnieniu będzie m_2 oraz P_2, T_2 . Zbiornik napełniany jest tym samym gazem z przewodu, w którym panują ustalone w czasie parametry (dopływowe): P_d i T_d — po przejściu przez zawór ciśnienie jest wskutek dławienia niższe i zbliżone do chwilowego ciśnienia w zbiorniku P .

Do analizy tego procesu posłużymy się zapisami bilansów ilości substancji i energii. Ze względu na niestacjonarność procesu zapisy muszą odnosić się do elementarnie krótkiego czasu $d\tau$, przez co ilości substancji i energii też będą elementarnie małe.

Bilans masy gazu: dany jest wzorem (1.8), który dla elementarnie małych zmian: ma postać:

$$dm_d = dm + dm_w \quad (4.61)$$

a że ze zbiornika gaz nie wypływa i $dm_w = 0$, więc:

$$dm_d = dm \quad (4.62)$$

gdzie: dm jest przyrostem masy gazu w zbiorniku.

Bilans energii wyrażony jest zapisem różniczkowym (2.20) pierwszej zasady termodynamiki dla systemu otwartego, w którym pomija się:

$dQ = 0$, $dL = 0$, $dm_w = 0$ oraz katodzie $w_d < 40$ m/s i $y_d < 50$ m, co w rezultacie daje:

$$dm_d \cdot h_d = dE \quad (4.63)$$

Energia systemu E ograniczona jest do energii wewnętrznej, więc

$$dE \equiv dU = d(m \cdot u) \quad (4.64)$$

Z równań (4.62) i (4.63) po uwzględnieniu (4.64) mamy:

$$h_d \cdot dm = d(m \cdot u) \quad (4.65)$$

albo

$$h_d \cdot dm = mdu + udm$$

a po przekształceniach:

$$\frac{dm}{m} = \frac{du}{h_d - u} \quad (4.66)$$

Całkując obie strony w granicach: stan początkowy 1 i końcowy 2 przy $h_d = \text{const}$ otrzymuje się ostatecznie:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{h_d - u_1}{h_d - u_2} \quad (4.67)$$

Jest to zależność ogólna, ważna dla dowolnej substancji.

Dla gazu doskonałego energia i entalpia dane są wzorami (3.40) i (3.51) z uwzględnieniem (3.55) dla założenia, że w temperaturze T_0 jest $h_0 = 0$. Tak więc:

$$\begin{aligned} h_d &= c_p(T_d - T_0) \\ u_1 &= c_v(T_1 - T_0) - RT_0 \\ u_2 &= c_v(T_2 - T_0) - RT_0 \end{aligned} \quad (4.68)$$

Podstawiając to do (4.67) i przekształcając z uwzględnieniem: $c_p - c_v = R$ otrzymuje się:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{c_p T_d - c_v T_1}{c_p T_d - c_v T_2} \quad (4.69)$$

a po podzieleniu licznika i mianownika przez c_v , a następnie jeszcze przez T_1 :

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{\kappa T_d - T_1}{\kappa T_d - T_2} = \frac{\kappa \frac{T_d}{T_1} - 1}{\kappa \frac{T_d}{T_1} - \frac{T_2}{T_1}} \quad (4.70)$$

W szczególnym przypadku, gdy temperatura początkowa gazu w zbiorniku T_1 i temperatura gazu zasilającego T_d są jednakowe (np. równe temperaturze otoczenia): $T_1 = T_d$ otrzymuje się:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{\kappa - 1}{\kappa - \frac{T_2}{T_1}} \quad (4.71)$$

Gdy napełnia się zbiornik na początku prawie pusty, tj. gdy $m_1 = 0$ albo gdy napełnia się go bardzo dużą masą gazu (do b. wysokiego ciśnienia), czyli dla $m_2 \rightarrow \infty$, to po odwróceniu (4.71) otrzymuje się:

$$\frac{\kappa - \frac{T_2}{T_1}}{\kappa - 1} = 0$$

a stąd wzór na temperaturę graniczną

$$\underline{\underline{T_{2\max} = \kappa \cdot T_d}} \quad (4.72)$$

osiąganą dla $m_2/m_1 \rightarrow \infty$.

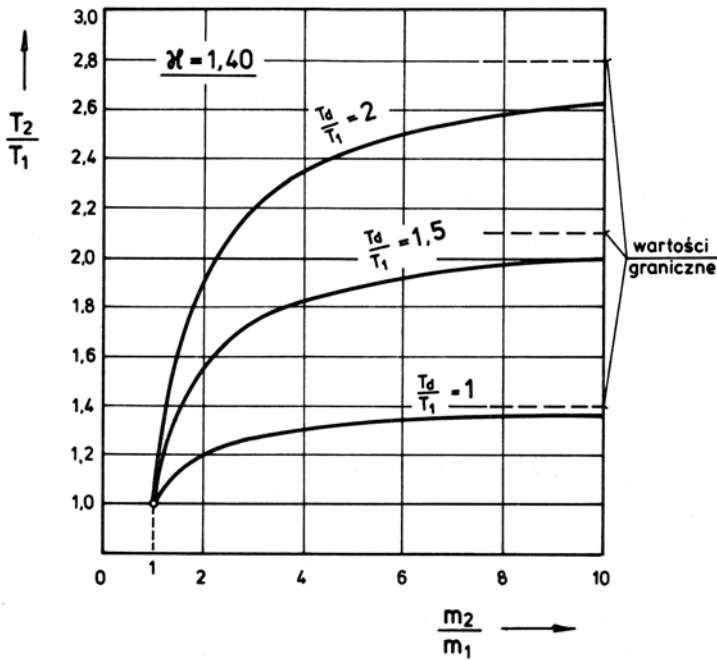
Rys. 4.30 ilustruje zależność (4.70) – widać że temperatura gazu 2-atomowego ($\kappa = 1,40$) w zbiorniku początkowo znacznie wzrasta i to tym silniej, im wyższa w stosunku do temperatury początkowej gazu w zbiorniku T_1 jest temperatura gazu dopływającego T_d , potem (dla $m_2/m_1 \rightarrow \infty$) wzrost jest powolniejszy i zmierza asymptotycznie do wartości określonej wzorem (4.72):

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)_{\max} = \kappa \frac{T_d}{T_1} \quad (4.73)$$

Wyprowadzimy jeszcze związki między parametrami T i P . W tym celu weźmy pod uwagę termiczne równanie stanu (3.11) zapisane dla stanu początkowego i końcowego gazu w zbiorniku:

$$P_1 V = m_1 R T_1$$

$$P_2 V = m_2 R T_2$$



Rys. 4.30. Względna temperatura gazu w zbiorniku: T_2/T_1 w zależności od stopnia naładowania masą: m_2/m_1 i od względnej temperatury dopływającego gazu: T_d/T_1

Po podzieleniu stronami otrzymuje się:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{T_2}{T_1} \quad (4.74)$$

a po zastąpieniu stosunku mas wyrażeniem (4.70) i przeniesieniu stosunku temperatur do mianownika:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\kappa \frac{T_d}{T_1} - 1}{\kappa \frac{T_d}{T_2} - 1} \quad (4.75)$$

Zakończenie ładowania takie, że ciśnienie w zbiorniku P_2 osiąga wartość ciśnienia w rurociągu zasilającym (przed zaworem) P_d , daje pełne napełnienie zbiornika gazem. Temperatura gazu po osiągnięciu $P_2 = P_d$ wynosi na podstawie powyższego wzoru:

$$T_2 = T_1 \frac{\kappa \frac{T_d}{T_1} \cdot \frac{P_d}{P_1}}{\kappa \frac{T_d}{T_1} + \frac{P_d}{P_1} - 1} \quad (4.76)$$

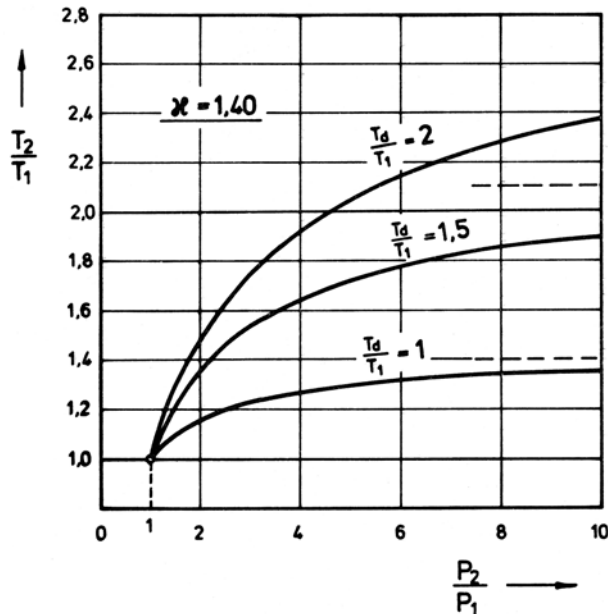
Jeżeli na początku ładowania temperatura gazu w zbiorniku T_1 była taka sama jak gazu zasilającego T_d , to po skończonym ładowaniu do pełnego ciśnienia $P_2 = P_d$ będzie:

$$T_{2\max} = T_d \frac{\kappa}{1 + (\kappa + 1) \frac{P_1}{P_d}} \quad (4.77)$$

Jeżeli na początku ładowania było by $P_1 = 0$, tzn. zbiornik był pusty, to wzór powyższy daje temperaturę:

$$\underline{T_{2\max} = \kappa T_d} \quad (4.78)$$

taką jak poprzednio wzór (4.72) uzyskany dla $m_1 = 0$.



Rys. 4.31. Względna temperatura gazu w zbiorniku T_2/T_1 w zależności od względnego ciśnienia gazu: p_2/p_1 i od względnej temperatury dopływającego gazu: T_d/T_1

Zależność między parametrami gazu w ładowanym zbiorniku $T_2 = f(P_2)$, określoną zależnością (4.75), ilustruje rys. 4.31, przy czym poszczególne zmienne występują w nim jako bezwymiarowe – odniesione są do wartości w stanie początkowym: T_1 wzgl. P_1 . Jak widać, temperatura wzrasta początkowo silnie (tym silniej, im wyższa jest temperatura gazu doprowadzanego), a potem dla $P_2/P_1 \rightarrow \infty$ dąży asymptotycznie do wartości określonej wzorem (4.72), wynikającej również ze wzoru (4.78).

Opróżnianie zbiornika

Ogólna charakterystyka tego procesu jest taka sama jak poprzedniego: jest to proces nieustalony w czasie i adiabatyczny. Zawór dławiący wpływ umieszczony jest oczywiście na wylocie, przez co parametry przed zaworem są takie same jak gazu w zbiorniku – w odróżnieniu od poprzedniego przypadku są to parametry zmienne w czasie. W szczególności entalpia $h \neq \text{const}$, jest tu wielkością zmienną.

W równaniu bilansu masy (4.61) jest teraz $dm_d = 0$, a zapis jest następujący:

$$dm = dm_w \quad (4.79)$$

W równaniu bilansu energii (2.20) kładziemy tak samo, jak uprzednio: $\delta Q = 0$, $\delta L = 0$ i $dE = dU$ oraz pomijamy energię kinetyczną (dla $w_2 < 40$ m/s) i potencjalną (dla $y < 50$ m). W rezultacie mamy:

$$0 = dU + h \cdot dm_w = d(m \cdot u) + h \cdot dm_w \quad (4.80)$$

co po uwzględnieniu (4.79), wykonaniu różniczkowania i uporządkowaniu daje:

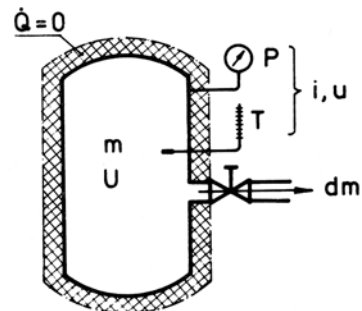
$$\frac{dm}{m} = \frac{du}{h-u} \quad (4.81)$$

jako zależność ogólną, ważną dla dowolnego płynu wypływającego ze zbiornika.

Dla gazu doskonałego można zastąpić dwie zmienne po prawej stronie: u i h przez jedną: T , opierając się na kalorycznych równaniach stanu:

$$h = c_p(T - T_0)$$

$$u = c_v(T - T_0) - RT_0$$



Rys. 4.32. Schemat opróżniania zbiornika z gazu

Różniczkowanie drugiego z równań daje:

$$du = c_v dT$$

Po wprowadzeniu powyższego do (4.81) i uporządkowaniu z uwzględnieniem $c_p - c_v = R$, otrzymujemy:

$$\frac{dm}{m} = \frac{c_v dT}{(c_p - c_v)T} = \frac{1}{\kappa - 1} \frac{dT}{T} \quad (4.82)$$

Całkowanie tego w granicach od stanu początkowego 1 do końcowego 2 daje, po prostych przekształceniach, wzór na bezwymiarową masę gazu w zbiorniku w stanie 2:

$$\underline{\underline{\frac{m_2}{m_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{\kappa-1}}}} \quad (4.83)$$

Związek między parametrami T_2 i P_2 wyprowadzamy, jak przy ładowaniu zbiornika, biorąc pod uwagę termiczne równania stanu:

$$P_1 V = m_1 R T_1$$

$$P_2 V = m_2 R T_2$$

które po podzieleniu stronami dają:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{T_2}{T_1}$$

a po zastąpieniu stosunku mas przez (4.83) i prostych przekształceniach:

$$\underline{\underline{\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}}} \quad (4.84)$$

a więc zależność taką jak (4.20) dla przemiany adiabatycznej.

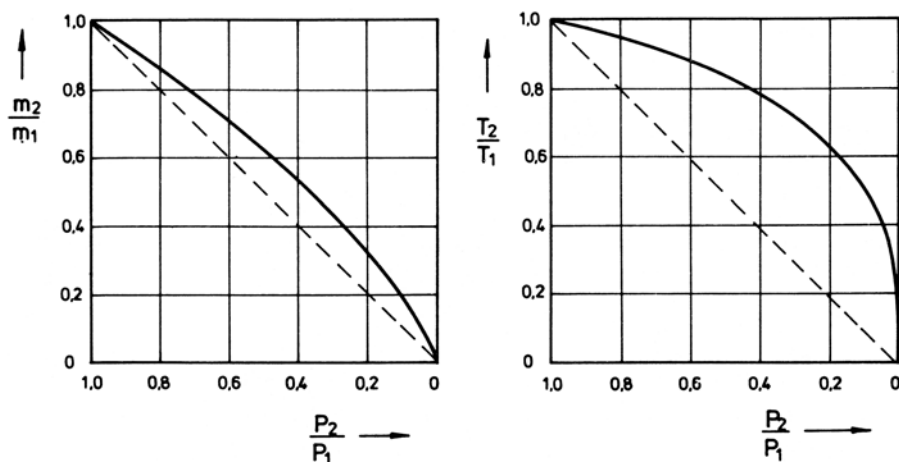
Wyciągamy z tego wniosek, że gaz pozostający w zbiorniku odbywa przemianę adiabatyczną, lecz nie wykonuje on pracy zewnętrznej, gdyż spadek ciśnienia jest bezproduktywnie tracony w procesie dławienia w zaworze wylotowym.

Zależność (4.83) można wyrazić za pomocą ciśnień. W tym celu należy podstawić do niej (4.84).

Otrzymuje się po drobnych przekształceniach:

$$\frac{m_2}{m_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}} \quad (4.85)$$

Spadek masy gazu w zbiorniku i spadek temperatury dwuatomowego gazu ($\kappa = 1,4$) w zależności od ciśnienia w zbiorniku podaje graficznie rys. 4.33. Masa gazu w zbiorniku maleje dość równomiernie z ciśnieniem, natomiast temperatura spada początkowo powoli, a po obniżeniu ciśnienia do połowy wartości początkowej – coraz szybciej.



Rys. 4.33. Zmienność względnej masy i temperatury gazu w opróżnianym zbiorniku w zależności od ciśnienia

5. DRUGA ZASADA TERMODYNAMIKI I JEJ KONSEKWENCJE

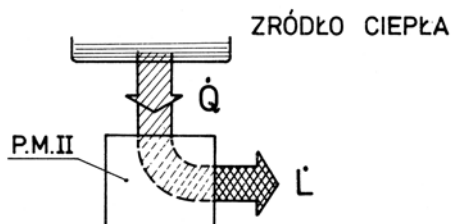
5.1. Sformułowania werbalne

Druga zasada termodynamiki (w skrócie: II Z.T.), tak samo jak pierwsza, jest prawem przyrody opartym na ogromnej ilości doświadczeń i spostrzeżeń oraz zgodności wyników rozumowań, opartych na tym prawie, z doświadczeniami.

Istnieje kilka różnych sformułowań drugiej zasady wyrażających tę samą prawdę – są one między sobą logicznie równoważne.

W termodynamice technicznej używane są przeważnie następujące dwa sformułowania:

Kelwina (1851) – Plancka (1897),* według którego niemożliwe jest zbudowanie silnika, który działając cyklicznie nie wywoływałby innych zmian (w systemie i otoczeniu) prócz ochładzania jednego źródła ciepła i wykonywania (równoważnej) pracy.



Rys. 5.1. Schemat energetyczny perpetuum mobile II. rodzaju

energii cieplnej – cykliczne działanie silnika cieplnego wymaga dwu zasobników energii cieplnej: tak jak to ma miejsce w urządzeniach realizujących obiegi termodynamiczne.

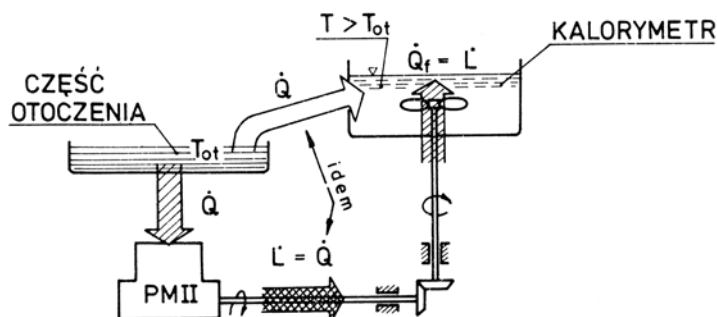
Sformułowanie Clausiusa (1850)** mówi, że energia cieplna nie może samorzutnie przenosić się z ciała o temperaturze niższej do ciała o temperaturze

Inaczej mówiąc: nie jest możliwe zbudowanie **perpetuum mobile II** rodzaju (co jest sformulowaniem II Z.T. przez W. Ostwalda), czyli urządzenia, którego oddawałoby tyle samo energii na sposób pracy, ile pobrało na sposób ciepła (rys. 5.1). Urządzenie takie byłoby zgodne z pierwszą zasadą termodynamiki, ale niezgodne z drugą. Ta niezgodność polega na użyciu wyłącznie jednego zasobnika

*) Lord Kelvin, czyli Wiliam Thomson (1824-1907); Max Planck (1858-1947)

***) Rudolf Clausius albo, zgodnie z brzmieniem jego pierwotnego nazwiska: Rudolf Gottlieb (1822-1888)

wyższej. Przenoszenie samorzutne, to jest takie, które nie wymaga wspomaganie przez zmiany zachodzące w innych ciałach np. przez wykonanie pracy w pompie ciepła włączonej między te dwa ciała.



Rys. 5.2. Schemat równoważności sformułowań Kelvina-Plancka i Clausiusa wg N. Elsnera

Równoważność logiczną obydwu sformułowań II Z.T. ilustruje rys. 5.2, w którym do przekazania pewnej ilości ciepła $Q = \Delta U_{ot}$ z otoczenia do zasobnika energii cieplnej o temperaturze $T > T_{ot}$, co jest niemożliwe w świetle sformułowania Clausiusa, trzeba było zaprojektować urządzenie zawierające perpetuum mobile II rodzaju (PM II), wytwarzając kosztem tego ciepła Q pracę $L = Q$, co jest sprzeczne ze sformułowaniem Kelvina-Plancka. Dalsza zamiana pracy L za pośrednictwem tarcia wirnika o płyn w (górnym) zasobniku energii w ciepło $Q_f = L$ jest już procesem naturalnym, powszechnie znanym.

Druga zasada termodynamiki jest niezależna od pierwszej i próby wyprowadzenia jej z pierwszej zasady termodynamiki nie dały pozytywnego wyniku.

5.2. Odwracalność i nieodwracalność procesów

Proces uważa się za odwracalny wtedy, gdy po jego odbyciu można wszystkie biorące w nim udział składniki systemu i otoczenia doprowadzić ponownie do stanu wyjściowego nie pozostawiając absolutnie żadnych zmian w systemie ani otoczeniu.

Innymi słowy musi istnieć możliwość odwrócenia procesu bez pozostawienia jakiegokolwiek śladu.

Procesy odwracalne są pewną abstrakcją, bardzo użyteczną, ale w przyrodzie nie występują.

Wszystkie procesy naturalne są zawsze **nieodwracalne**. Spowodowane to jest dwiema grupami przyczyn:

- wynikającą bezpośrednio ze sformułowania II Z.T. przez Kelvina i Plancka niemożliwością odwrócenia **dysypacji**, tj. przekształconej przez tarcie lub ciepło Joule'a energii zewnętrznej (mechanicznej, elektrycznej, magnetycznej) w wewnętrzną energię termiczną,
- jednokierunkowym charakterem **procesów wyrównawczych**.

Wszelkie procesy samorzutne (spontaniczne) zachodzące w przyrodzie spowodowane są różnicami określonych parametrów które są „siłami napędowymi” tych procesów, a same procesy zmierzają do wyrównania tych różnic – stąd nazwa: procesy wyrównawcze. Dla przykładu: różnice temperatury dwu ciał powodują po ich skontaktowaniu wystąpienie (przenoszenia) ciepła, co z kolei obniża temperaturę jednego i podwyższa temperaturę drugiego ciała, a po dostatecznie długim czasie kontaktu doprowadza do wyrównania temperatur obu ciał. Analogicznie jest z różnicami: ciśnień, które powodują przepływ płynu, ciśnień składnikowych, które powodują dyfuzję (przepływ) składników, potencjałów elektrycznych, które powodują przepływ prądu elektrycznego, potencjałów chemicznych, które powodują reakcje chemiczne, czyli zmianę stężeń reagentów itd.

Procesy wyrównawcze, spowodowane działaniem sił napędowych, różnych od zera, są tym samym **nierównowagowe** (nie – quasistatyczne), a przebiegając w kierunku spadku odpowiednich parametrów są **jednokierunkowe**.

Procesy zachodzące w przyrodzie są więc nieodwracalne dlatego, że są nierównowagowe i że występuje w nich dysypacja. Ta obserwowana powszechnie nieodwracalność procesów przyrodniczych leży u podstaw drugiej zasady termodynamiki we wszystkich znanych ujęciach werbalnych.

Nieodwracalny i jednokierunkowy charakter procesów przyrodniczych powoduje, że czas płynie nieodwracalnie, że jutro jest nieodwołalnie różne od wczoraj.

Im mniejsze więc są siły napędowe procesu (a tym samym im wolniej proces przebiega) oraz im mniejsza jest dysypacja, tym proces jest bliższy procesowi odwracalnemu.

Proces odwracalny jest więc **granicznym** przypadkiem procesu rzeczywistego (naturalnego), osiąganym przy dążących do zera siłach napędowych (i takież prędkości przebiegu) oraz dążącej do zera dysypacji.

Proces odwracalny – to proces równowagowy bez dysypacji. Wszelkie, możliwe do wyobrażenia procesy można zatem podzielić na 3 kategorie:

- procesy naturalne, które są nieodwracalne,
- procesy odwracalne, które są nierealne, ale możliwe do wyobrażenia jako graniczne przypadki procesów naturalnych,
- nienaturalne, które nie są możliwe w żadnym przypadku.

Na koniec należy zwrócić uwagę na to, że **obieg termodynamiczny nie jest z definicji swojej odwracalny** (choć może nim być w szczególnym przypadku), bo do stanu początkowego wraca w nim **tylko substancja robo-**

cza, a pozostali uczestnicy procesu (źródło ciepła i odbiornik ciepła) doznają trwałej zmiany stanu.

Przy rozważaniu odwracalności procesu należy brać pod uwagę **wszystkie ciała** biorąc w nim udział i ich wzajemne oddziaływania. Ciała te stanowią system **odosobniony**, gdyż dla odbywającego się procesu nie jest potrzebna wymiana energii lub substancji z jeszcze innymi ciałami.

5.3. Praca w procesach odwracalnych i nieodwracalnych

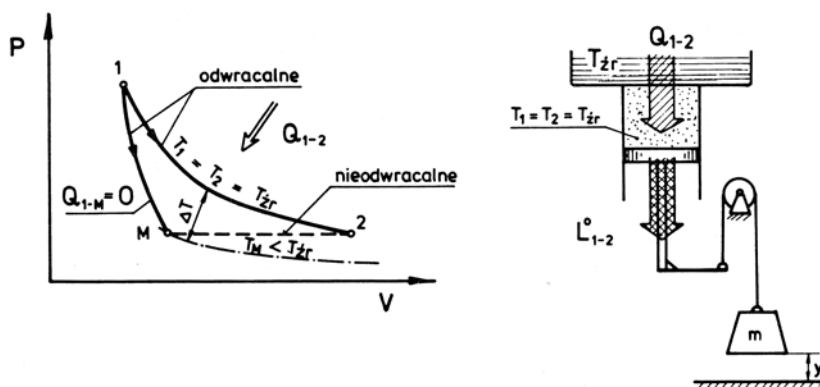
Wielość dróg odwracalnych

Jeżeli ciała biorące udział w procesie zmieniają swój stan od początkowego 1 do końcowego 2, to mogą to uczynić na nieskończenie dużej liczbie dróg przejścia, z których część będzie nieodwracalna a część odwracalna. Istotne jest to, że dróg odwracalnych może być kilka, a nie tylko jedna.

Weźmy dla przykładu izotermiczne ($T = T_1 = T_2$) przejście, gazu zawartego w cylindrze, od stanu 1 do stanu 2 (rys. 5.3). Aby było ono odwracalne, musi gaz pozostawać w tak doskonałym kontakcie cieplnym z źródłem ciepła o temperaturze T_{zr} , żeby doprowadzanie ciepła Q_{1-2} do gazu odbywało się bez spadku temperatury: $T_{zr} - T = 0$, w wyniku czego:

$$T = T_1 = T_2 = T_{zr}$$

Ponadto ekspansja gazu w cylindrze musi przebiegać równowagowo (nieskończenie wolno) i bez tarcia.



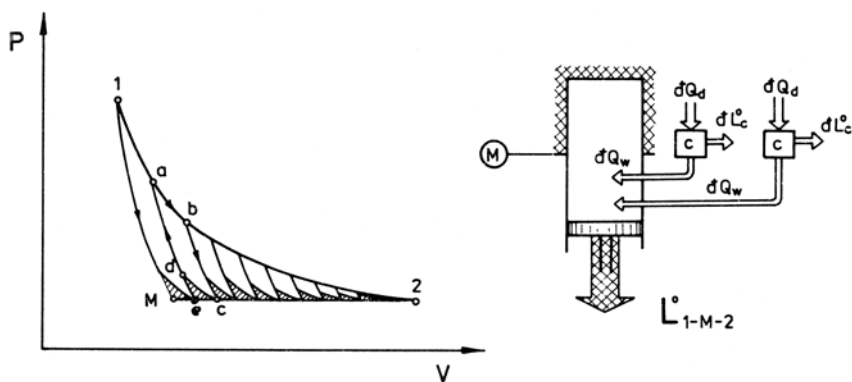
Rys. 5.3. Przejście odwracalne 1–2 i drugie częściowo (1–M) odwracalne a więc w całości nieodwracalne: 1–M–2

W tych warunkach przemiana izotermiczna 1–2 jest odwracalną drogą przejścia od stanu 1 do stanu 2.

Odwroćenie procesu (w myślach) nie nastęrcza trudności: powrotny ruch tłoka spręca gaz kosztem energii potencjalnej uniesionego w pierwszym przejściu 1–2 obciążnika: $\Delta E_{\text{pot}} = L_{1-2} = L_{2-1}$ a ciepło $Q_{2-1} = Q_{1-2}$ oddawane jest z powrotem do źródła ciepła dzięki doskonałemu kontaktowi cieplnemu, co czyni zbędny spadek temperatury wynoszący: $T - T_{\text{zr}} = 0$.

Przejście adiabatyczno-izobaryczne 1–M–2 tego samego gazu przy użyciu dla przemiany izobarycznej M–2 tego samego źródła ciepła o temperaturze T_{zr} będzie nieodwracalne, gdyż ciepło Q_{M-2} będzie się przenosiło przy różnicy temperatur $\Delta T > 0$. Ta różnica temperatur zmienia się zresztą i wynosi początkowo $\Delta T = T_{\text{zr}} - T_M$, a następnie zmniejsza się aż do $\Delta T = T_{\text{zr}} - T_2$. Nawet przy ekspansji bez tarcia, jedynie przejście adiabatyczne 1–M będzie odwracalne, a przejście izobaryczne M–2 będzie wskutek $\Delta T \neq 0$ przy przenoszeniu ciepła nieodwracalne, co czyni całe przejście 1–M–2 nieodwracalnym. Ale przejście 1–M–2 można uczynić **odwracalnym** przez zastosowanie licznych odwracalnych obiegów Carnota (patrz rozdz. 4.4) w których jak np. dla obiegu elementarnego a–b–c–d na rys. 5.4:

- ciepło dQ_d jest doprowadzane odwracalnie ze źródła o temperaturze T_{zr} w przemianie izotermicznej a–b przy $T_a = T_b = T_{\text{zr}}$;
- wykonana praca obiegu dL_c° jest magazynowana jako energia potencjalna uniesionego obciążnika (co umożliwia ew. odbycie cyklu powrotnego);
- ciepło dQ_w jest odprowadzane w przemianie izotermicznej c–d do gazu w cylindrze odbywającego przemianę M–2, przy czym różnica temperatur między substancją roboczą obiegu Carnota $T_c = T_d$ a gazem w cylindrze jest już niewielka i wynosi co najwyżej $\Delta T = T_d - T_c$, a przy dostatecznie dużej liczbie obiegów zbliża się do zera $\Delta T \approx 0$, co czyni to przenoszenie ciepła odwracalnym.



Rys. 5.4. Sposób uczynienia przejścia 1–M–2 w całości odwracalnym

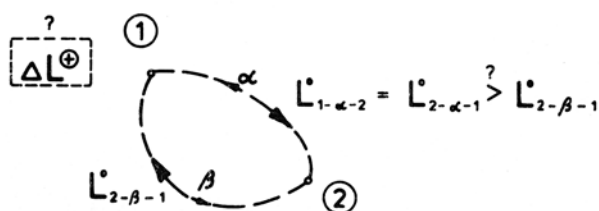
Tak więc przekazywanie ciepła ze źródła o temperaturze T_{zr} do gazu w cylindrze, odbywającego przemianę izobaryczną M-2, poprzez bardzo liczne obiegi Carnota staje się odwracalne, a jeżeli cała ekspansja gazu 1-M-2 odbywa się jeszcze bez tarcia, to cały ten proces jest odwracalny. Wynika z tego, że przejść odwracalnych między stanami 1 i 2 może być co najmniej dwa, a można koncytować jeszcze inne, tak że uprawnione jest twierdzenie, że **dróg odwracalnych może być kilka.**

Praca w procesach odwracalnych

Pracę procesów odwracalnych charakteryzuje następujące twierdzenie: niezależnie od rodzaju odwracalnej drogi przejścia od stanu 1 do 2 otrzymuje się zawsze tę samą ilość pracy.

Dowód

Przypuśćmy że tak nie jest, tzn. że istnieje droga α dająca więcej pracy. Wtedy realizując tę drogę α dla przejścia 1- α -2 uzyskaliby się tę większą pracę $L_{1-\alpha-2}^{\circ} > 0$, natomiast do powrotu do stanu pierwotnego 1 użyto by innej drogi β charakteryzującej się mniejszą pracą $L_{2-\beta-1}^{\circ} < 0$, przy czym



Rys. 5.5. Sprzeczność z I. zasadą termodynamiki przypuszczenia, że przejścia odwracalne mogą dawać różne ilości pracy

oczywiście dla tej drogi, jako odwracalnej, jest: $|L_{2-\beta-1}^{\circ}| = L_{1-\beta-2}^{\circ}$. W rezultacie po przywróceniu wszystkich ciał biorących udział w procesie, tj. systemu i otoczenia do stanu pierwotnego nie byłoby żadnego śladu po odbytym procesie poza pewną pozostałością pracy:

$$\Delta L = L_{1-\alpha-2}^{\circ} - |L_{2-\beta-1}^{\circ}| > 0$$

która nie wiadomo kosztem jakiej energii została wykonana: energia systemu i energia otoczenia powróciły bowiem do swych pierwotnych wartości bez uszczerbku. Praca ΔL musiałaby powstać z niczego, co jest sprzeczne z pierwszą zasadą termodynamiki. Tak więc przypuszczenie, że prace przejść odwracalnych mogą się różnić między sobą, prowadzi do sprzeczności z prawem

przyrody, jakim jest I zasada termodynamiki i jest niedorzeczne. Jedyne uprawniony jest więc pogląd, że prace wszystkich odwracalnych przejść między stanami 1 i 2 są między sobą równe:

$$L_{1-2}^{\circ} = \text{idem} \quad (5.1)$$

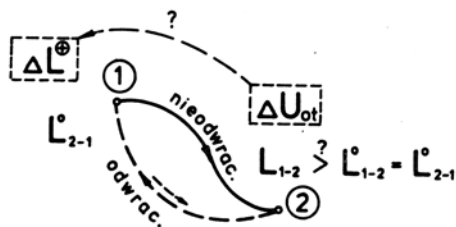
Praca w procesach nieodwracalnych

Twierdzenie 1

W procesach naturalnych, a więc nieodwracalnych, otrzymuje się zawsze mniej pracy niż w procesach odwracalnych dających pracę między tymi samymi stanami 1 i 2:

$$L_{1-2} < L_{1-2}^{\circ} \quad (5.2)$$

Wynika to chociażby ze straty pracy przy pokonywaniu sił tarcia, ale poza dysypacją na nieodwracalność procesu składa się jeszcze nierównowagowy jego przebieg – dowód twierdzenia musi i ten aspekt uwzględnić.



Rys. 5.6. Sprzeczność z II. zasadą termodynamiki przypuszczenia, że przejścia odwracalne mogą dawać mniej pracy

uzyskania w przejściu odwracalnym 1-2: L_{1-2}°). Otrzymałoby się wtedy pewną nadwyżkę pracy:

$$\Delta L = L_{1-2} - |L_{2-1}^{\circ}|$$

Nadwyżka ta mogłaby być uzyskana kosztem energii otoczenia, która po doprowadzeniu samego systemu do stanu 1 różniłaby się o ΔU_{ot} od pierwotnej energii U_{ot} – taką bowiem zmianę pozostawia po sobie nieodwracalna część 1-2 całego cyklu 1-2-1 (jakkolwiek zmieniony parametr otoczenia zmienia wszelkie funkcje stanu, w tym energię otoczenia). Tak więc uzyskanie nadwyżki ΔL kosztem zmiany energii otoczenia o ΔU_{ot} byłoby co prawda możliwe w świetle pierwszej zasady termodynamiki, ale jest

Podobnie jak poprzednio będzie to dowód nie wprost (rys. 5.6). Przypuśćmy więc, że jest przeciwnie, tzn. że w przejściu nieodwracalnym 1 → 2 można uzyskać większą pracę L_{1-2} niż w przejściu odwracalnym L_{1-2}° . Jeżeli by tak było, to dla powrotu systemu i otoczenia do stanu pierwotnego można by użyć przemiany odwracalnej pochłaniającej mniejszą pracę $L_{2-1}^{\circ} < 0$ (równą co do wielkości pracy możliwej do

sprzeczne z zasadą drugą: ta praca ΔL powstałaby przy użyciu jednego tylko zasobnika energii cieplnej, co, jak orzeka sformułowanie Kelvina-Plancka, nie jest możliwe.

Skoro tak, to początkowe przypuszczenie, przeciwne do treści dowodzonego twierdzenia, jest niesłuszne i pozostaje uznać, że praca uzyskana w przejściu nieodwracalnym (jakim jest każde przejście naturalne) jest mniejsza od pracy uzyskanej w przejściu odwracalnym.

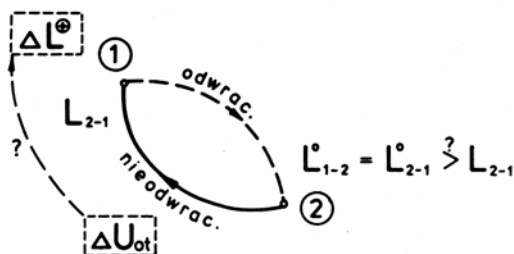
Pozostaje jeszcze trzecia możliwość, że prace uzyskane w przejściu nieodwracalnym i w odwracalnym są sobie równe – to jednak znaczyłoby, że przejście 1–2 uważane za nieodwracalne jest w istocie odwracalne, jako że wyżej wykazano, iż praca uzyskana w różnych przejściach między stanami 1 i 2 jest jednakowa wtedy, gdy te przejścia są odwracalne.

Twierdzenie 2

Przy nieodwracalnym przejściu pobierającym pracę, np. przy przejściu powrotnym $1 \leftarrow 2$ zużywa się więcej pracy niż w przejściu odwracalnym:

$$\boxed{L_{2-1} > L_{2-1}^{\circ}} \quad (5.3)$$

Dowód jest taki sam jak poprzednio. Przypadek $L_{2-1} = L_{2-1}^{\circ}$ wyklucza się jako w istocie dotyczący dwu dróg odwracalnych. Natomiast gdyby było przeciwnie niż w twierdzeniu, to można by początkowe przejście 1–2 wykonać odwracalnie, uzyskując $L_{1-2}^{\circ} (= L_{2-1}^{\circ}) > L_{2-1}$ i jako rezultat cyklu 1–2–1 pewien nadmiar pracy $\Delta L = L_{1-2}^{\circ} - L_{2-1} > 0$, który wraz z energią otoczenia różną od U_{ot} o wartość ΔU_{ot} byłby jedyną pozostałością po procesie (rys. 5.7). Ale uzyskiwanie pracy przy użyciu jednego tylko zasobnika energii cieplnej jest w świetle II Z.T. niemożliwe, co czyni wysunięte przypuszczenie, (sprzeczne z twierdzeniem 2) niedorzecznym.



Rys. 5.7. Sprzeczność z II. zasadą termodynamiki przypuszczenia, że przejścia odwracalne mogą pobierać więcej pracy niż nieodwracalne

Tak więc spośród trzech możliwych reakcji między L_{2-1} i L_{2-1}° pozostaje tylko ta ujęta w twierdzeniu 2 jako możliwa do przyjęcia.

Mówiąc krótko: procesy **odwracalne** między dwoma stanami o pracy **dodatniej** dają jej **więcej** niż nieodwracalne, a procesy o pracy **ujemnej** pobierają (zużywają) jej **mniej** od nieodwracalnych (naturalnych).

Albo jeszcze krócej: procesy odwracalne są, jeżeli chodzi o pracę, zawsze lepsze od nieodwracalnych.

Należy zwrócić uwagę na to, że procesy, o których mowa wyżej, mogą być dowolnego rodzaju – nie korzystaliśmy w rozumowaniach (bo nie było potrzeby) z żadnych założeń co do jednorodności systemu, zachodzących w nim przemian chemicznych czy podobnych. Na przykład substancja w stanie 1 może mieć inny skład chemiczny niż w stanie 2, jak to się dzieje z dysocjacją gazów spalinowych w wyższych temperaturach.

5.4. Sprawności obiegów odwracalnych i nieodwracalnych

Do realizacji obiegu termodynamicznego konieczny jest system techniczny (maszyna lub kilka maszyn i aparatów), w których substancja robocza odbywa kolejne przemiany obiegu, dwa zasobniki energii cieplnej: górny o wyższej temperaturze T_g i dolny o niższej temperaturze T_d oraz urządzenie odbierające pracę – np. lina z krążkiem podnosząca obciążnik. Otaczając granicą wszystkie te ciała otrzymuje się szerszy system, który w czasie jednego cyklu odbytego przez substancję roboczą odbywa jako całość przejście od stanu 1 do stanu 2. Jeżeli przejście odbywa się odwrotnie (w każdej swej części), to, jak wiemy z poprzedniego podrozdziału, uzyskana w obiegu prawobieżnym praca jest największa z możliwych, a w obiegu lewobieżnym najmniejsza – wszelkie przejścia nieodwracalne są pod względem pracy gorsze. Rozpatrzmy kolejno obydwa rodzaje obiegów.

Sprawności obiegów prawobieżnych

Obieg prawobieżny wykonywany jest dzięki doprowadzeniu do podsystemu roboczego, ciepła Q_d . Niech to ciepło będzie takie samo w dowolnym procesie odwrotnym, w którym otrzymuje się zawsze tę samą pracę L° i w obiegu nieodwrotnym (rzeczywistym), w którym otrzymuje się mniejszą pracę $L < L^{\circ}$.

Wobec tego przy $Q_d = \text{idem}$ mamy dla wszystkich obiegów odwrotnych realizowanych w kontakcie z zasobnikami energii cieplnej o temperaturach T_g i T_d :

$$\eta^0 \Big|_{T_d}^{T_g} = \frac{L^\circ}{Q_d} = \text{idem} \quad (5.4)$$

a dla obiegów nieodwracalnych:

$$\eta \Big|_{T_d}^{T_g} = \frac{L}{Q_d} < \frac{L^\circ}{Q_d} = \eta \Big|_{T_d}^{T_g} \text{max} \quad (5.5)$$

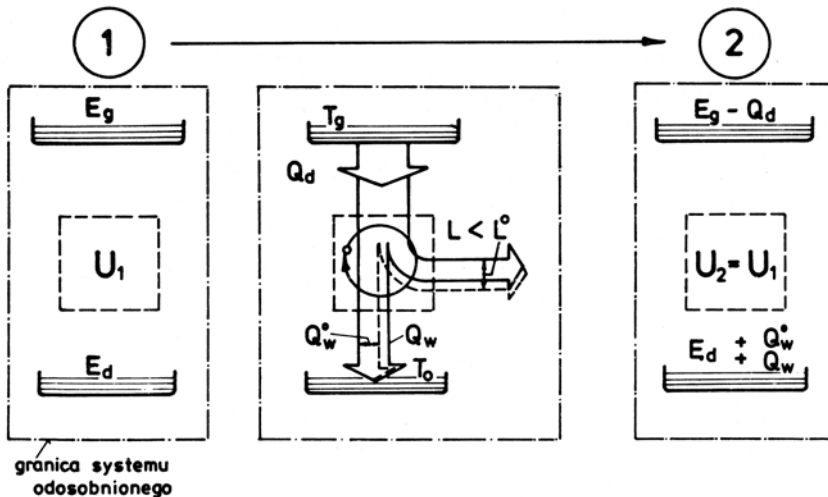
Sprawność obiegu nieodwracalnego realizowanego w granicach tych samych temperatur T_g i T_d jest zawsze mniejsza od sprawności obiegu odwracalnego w tych samych granicach.

Inaczej mówiąc, sprawność obiegu odwracalnego jest **sprawnością maksymalną**, jaką można uzyskać przy danych temperaturach zasobników energii cieplnej. Wyznacza ona pułap, do jakiego mogą się tylko zbliżać sprawności obiegów rzeczywistych, ale osiągnąć jej nie mogą.

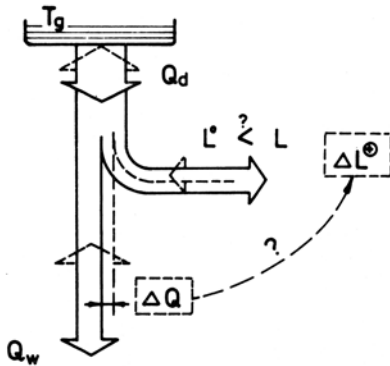
Warto zwrócić uwagę na to, że niemożliwe do zrealizowania perpetuum mobile miałyby sprawność $\eta = 1$, a obieg odwracalny, też niemożliwy do zrealizowania (możliwy jedynie myślowo), ustanawia jeszcze niższą granicę:

$$\eta_{\text{max}} \Big|_{T_d}^{T_g} = \frac{L^\circ}{Q_d} = 1 - \frac{|Q_w|}{Q_d} < 1$$

jako że $|Q_w| > 0$.



Rys. 5.8. Jednorazowe cykle prawobieżnego obiegu termodynamicznego jako przejścia nieodwracalne i odwracalne systemu odosobnionego (obejmującego wszystkie ciała biorące udział w procesie) od stanu 1 do stanu 2



Rys. 5.9. Sprzeczność z II. zasadą termodynamiki przypuszczenia, że praca prawobieżnego obiegu odwracalnego mogłaby być mniejsza od pracy obiegu nieodwracalnego

W rozumowaniu prowadzącym do nierówności 5.5 przyjęto że $L < L^{\circ}$ opierając się na poprzednio udowodnionym: $L_{1-2} < L_{1-2}^{\circ}$, kiedy stan 2 był taki sam dla przejścia odwracalnego i nieodwracalnego. Sytuacja na rys. 5.8 jest jednak inna. Czytelnik zauważy, że dolny zasobnik cieplny ma w stanach końcowych różne energie: $E_d + Q_w^{\circ}$ wzgl. $E_d + Q_w$, różniące się o $\Delta Q = Q_w - Q_w^{\circ} = \Delta L = L^{\circ} - L$, co czyni stan 2 różnym dla obu przejść. Nie narusza to jednak w niczym poprawności wyniku, gdyż przyjęcie $L < L^{\circ}$ stanowi jedyną rozsądną opcję wobec prowadzącego do niedorzeczności przypadku: $L > L^{\circ}$ – co zilustrowane jest na rys. 5.9. Gdyby bowiem po cyklu nieodwracalnym dającym $L > L^{\circ}$ zrealizować odwracalny cykl powrotny zwracający do górnego zasobnika energii ciepło Q_d kosztem mniejszej pracy L° , uzyskałoby się nadwyżkę pracy $\Delta L > 0$ kosztem odprowadzonej z dolnego (i jedynego) zasobnika nadwyżki ciepła $\Delta Q = Q_w - Q_w^{\circ}$, a więc coś, co jest sprzeczne z II. zasadą termodynamiki.

Sprawności obiegów lewobieżnych

Obieg lewobieżny pobiera jednakową ilość pracy we wszystkich odwracalnych procesach przenoszenia ciepła Q_d z dolnego zasobnika energii o niskiej temperaturze T_d do górnego o temperaturze wyższej T_g :

$$L^{\circ} = \text{idem}$$

Tak więc sprawności wszelkich odwracalnych obiegów chłodniczych w granicach temperatur T_d i T_g są jednakowe:

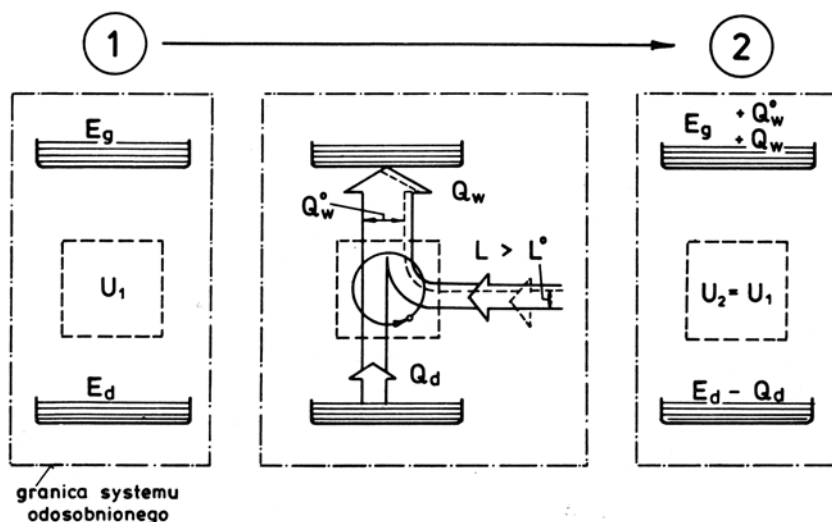
$$\varepsilon^{\circ} \Big|_{T_d}^{T_g} = \frac{Q_d}{L^{\circ}} = \text{idem}$$

Obiegi rzeczywiste są nieodwracalne i wymagają większego nakładu pracy: $L > L^{\circ}$. Zatem ich sprawności:

$$\varepsilon \Big|_{T_d}^{T_g} = \frac{Q_d}{L} < \frac{Q_d}{L^{\circ}} = \varepsilon_{\max} \Big|_{T_d}^{T_g} \quad (5.6)$$

Również w tym przypadku sprawność obiegu odwracalnego wyznacza pułap dla sprawności obiegów rzeczywistych.

Schemat przejścia odwracalnego i nieodwracalnego w tym przypadku przedstawia rys. 5.10.



Rys. 5.10. Jednorazowe cykle lewobieżnego obiegu termodynamicznego jako przejścia: nieodwracalne i odwracalne systemu odosobnionego od stanu 1 do stanu 2

5.5. Entropia i wykres T-s

Doniosłą rolę w wyrażaniu konsekwencji II. zasady termodynamiki odgrywa wprowadzona przez Clausiusa funkcja stanu nazwana przez niego entropią. Oznacza się ją przez S lub w odniesieniu do 1 kg przez s i definiuje następująco:

$$dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dQ^o}{T} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{K}} \right] \quad (5.7)$$

lub

$$ds \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dq^o}{T} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \right] \quad (5.8)$$

Jak widać, entropia zdefiniowana jest za pomocą różniczki i jest to różniczka zupełna, gdyż mamy do czynienia z funkcją stanu. Po prawej stronie jest elementarnie małe ciepło dQ^o nie będące różniczką zupełną, lecz wyrażeniem różniczkowym Pfaffa – cała prawa strona staje się jednak różniczką zupełną dzięki zastosowaniu czynnika całującego $1/T$.

Entropia jest określona dla ciała będącego w równowadze, a przenoszenie ciepła δQ° odbywać się musi odwracalnie (bez spadku temperatury), co zaznacza symbolicznie kółeczko.

Po scałkowaniu (5.7) wzdłuż drogi **odwracalnej** w granicach stanów: odniesienia i bieżącego otrzymuje się:

$$S = \int_{T_0}^T \frac{\delta Q^\circ}{T} + S_0 \quad (5.9)$$

przy czym S_0 jest entropią w stanie odniesienia określonym przez T_0 i P_0 .

Skoro entropia jest funkcją stanu, to obowiązuje ją równanie (1.15), które w tym przypadku ma kształt

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

noszący nazwę **równania Clausiusa**.

Entropia jest wielkością **addytywną**, tzn. dla systemu ciał entropia tego systemu

$$S = \sum_{i=1}^n S_i \quad (5.10)$$

jest sumą entropii bezwzględnych wg (5.9) poszczególnych ciał tworzących system.

Przyrost entropii systemu ciał, odbywającego przemianę od stanu 1 do stanu 2, może być wyrażony przez sumę przyrostów entropii poszczególnych ciał:

$$\Delta S_{\text{SYST}} = \sum_{i=1}^n \Delta S_i \quad (5.11)$$

Te przyrosty nie muszą jednak być obliczane za pomocą entropii bezwzględnych S_i , ale można do tego użyć wielkości **względnych** $S - S_0$, bowiem

$$\Delta S = S_2 - S_1 = S_2 - \underline{S_0} - S_1 + \underline{S_0} = (S_2 - S_0) - (S_1 - S_0)$$

Układ współrzędnych T-s

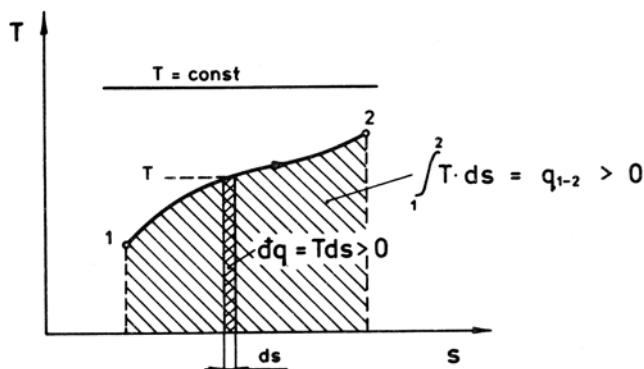
Z równania definicyjnego entropii (5.8) wynika, że

$$\delta q = T \cdot ds \quad (5.12)$$

co umożliwi prezentację ciepła elementarnego, a po scałkowaniu

$$\int_1^2 \delta q = q_{1-2} = \int_1^2 T ds \quad (5.13)$$

ciepła przemiany jako pola pod krzywą tej przemiany w układzie współrzędnych T-s, jak to podaje rys. 5.11.



Rys. 5.11. Ciepło przemiany, jako pole pod krzywą przemiany, w układzie T-s

Konwencja dotycząca znaku pola jest tu taka sama jak przy polu przedstawiającym pracę w układzie P-v: traktując krzywą przemiany jako drogę na mapie, przypisuje się znak **plus** polu leżącemu po **prawej** ręce osoby wędrującej po tej drodze bowiem przy $ds > 0$ jest $\delta q > 0$.

Dwie linie: $T = \text{const}$ i $s = \text{const}$ są prostymi na wykresie i reprezentują przemianę izotermiczną i przemianę o stałej entropii zwaną izentropą. **Adiabata** jest przemianą w której nie występuje ciepło:

$$\delta q = q_{1-2} = 0$$

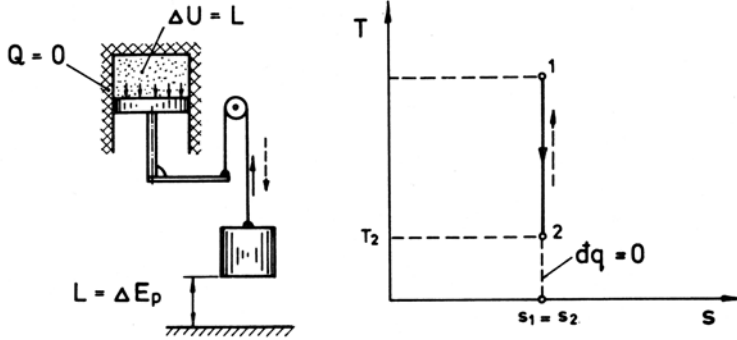
Zgodnie z (5.12) warunek ten jest spełniony, gdy

$$ds = 0$$

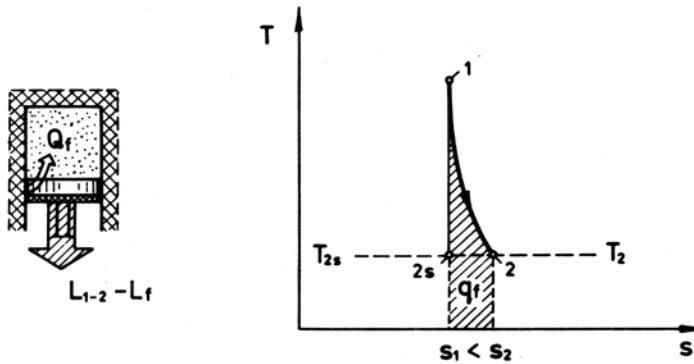
czyli dla

$$s_2 = s_1 = s = \text{const}$$

Izentropa jest więc adiabatą i to adiabatą **odwracalną**, tj. taką, w której nie ma tarcia (dysypacji) i jako równowagowa może być poprowadzona z powrotem, do stanu 1 bez pozostawienia śladu (rys. 5.12).



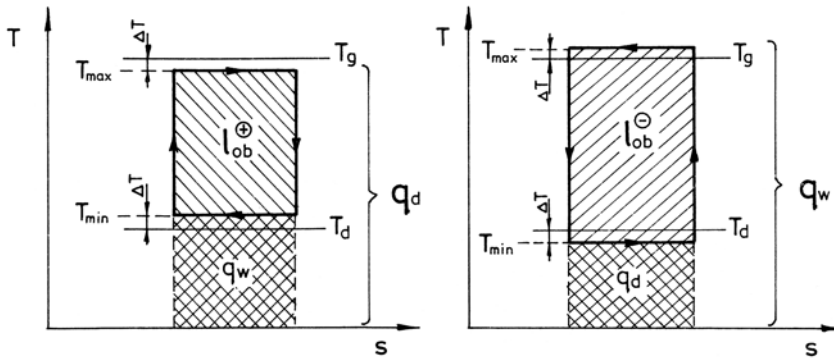
Rys. 5.12. Przebieg przemiany izentropowej (adiabaticznej bez ciepła tarcia)



Rys. 5.13. Przebieg przemiany adiabaticznej z tarciami w układzie T-s

Gdy występuje tarcie, to część wytworzonej pracy zużywa się na pokonanie sił tarcia i przekształca w ciepło tarcia q_f , równe wykonanej pracy tarcia l_f . To ciepło tarcia doprowadzane jest do substancji ekspandującej, uwiadcza się więc na wykresie T-s jako pole pod krzywą przemiany ze znakiem plus – krzywa przemiany musi być odchylona w prawo (rys. 5.13). Przemiana jest nadal adiabaticzna, bo nie doprowadza się ciepła z zewnątrz (przez granicę systemu nie przenika ciepło), ale entropia nie jest już stała: ona wzrasta. Ta przemiana adiabaticzna z tarciami jest **nieodwracalna**, bowiem z ciepła tarcia nie można zgodnie z II Z.T. uzyskać równoważnej pracy i powrót do stanu wyjściowego bez pozostawienia zauważalnych zmian w systemie lub otoczeniu nie jest możliwy.

Obieg Carnota składa się, jak wiadomo z rozdz. 4.4, z dwu izoterm: $T = \text{const}$ i dwu adiabat. Te ostatnie po wyeliminowaniu dysypacji (tarcia) stają się izentropami: $s = \text{const}$. Daje to szczególnie prosty obraz tego obiegu w układzie T-s: jest nim prostokąt.



Rys. 5.14. Obieg Carnota bez dysypacji (tarcia) w układzie T-s

Na rys. 5.14 pokazano dwa przypadki tego obiegu: prawobieżny i lewobieżny. Doprowadzanie i wyprowadzanie ciepła odbywa się pod działaniem spadków temperatury ΔT między zasobnikiem energii cieplnej i substancją roboczą obiegu wzgl. na odwrót. Pola pod odpowiednimi izotermami są równoważne ciepłom przemian, a dla obiegu są to ciepła doprowadzone q_d i wyprowadzone q_w . Wobec tego, że są to prostokąty, szczególnie prosto wyrazić można sprawności prawo- i lewobieżnego obiegu Carnota **bez dysypacji**. Obieg prawobieżny

$$\eta_c = \frac{l_{ob}}{q_d} = \frac{q_d - q_w}{q_d} = 1 - \frac{q_w}{q_d} = 1 - \frac{T_{min} \Delta S}{T_{max} \Delta S}$$

czyli

$$\boxed{\eta_c = 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}}} \quad (5.14)$$

Obieg lewobieżny (w przypadku chłodziarki):

$$\varepsilon_c = \frac{q_d}{|l_{ob}|} = \frac{q_d}{|q_w| - q_d} = \frac{T_{min} \cdot \Delta S}{(T_{max} - T_{min}) \cdot \Delta S}$$

czyli

$$\boxed{\varepsilon_c = \frac{T_{min}}{T_{max} - T_{min}}} \quad (5.15)$$

Obieg Carnota staje się **odwracalny**, gdy poza wyeliminowaniem dysypacji zapewni się jeszcze równowagowość wszystkich procesów składowych, w szczególności, gdy przenoszenie ciepła odbywać się będzie bez spadku temperatury, tj. dla $\Delta T \rightarrow 0$. Wtedy temperatury substancji roboczej są równe temperaturom odpowiednich zasobników energii cieplnej: $T_{\max} \rightarrow T_g$, $T_{\min} \rightarrow T_d$. Sprawność **odwracalnego** obiegu Carnota w przypadku prawobieżnym

$$\eta_c^{\circ} \Big|_{T_d}^{T_g} \equiv \eta_{\max} \Big|_{T_d}^{T_g} = 1 - \frac{T_d}{T_g} \quad (5.16)$$

i w przypadku lewobieżnym (chłodziarka):

$$\varepsilon_c^{\circ} \Big|_{T_d}^{T_g} \equiv \varepsilon_{\max} \Big|_{T_d}^{T_g} = \frac{T_d}{T_g - T_d} \quad (5.17)$$

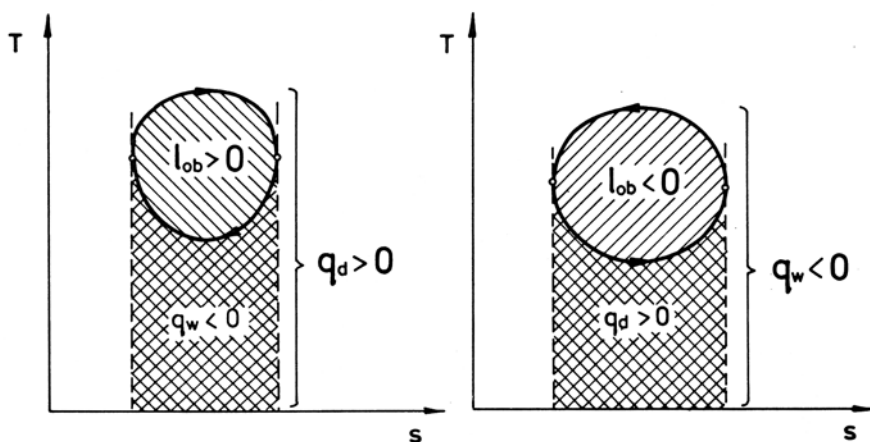
jest sprawnością **maksymalną**, jaką można uzyskać przy danych temperaturach zasobników energii cieplnej T_g i T_d .

Jak wiadomo, wszystkie obiegi odwrotalne mają przy danych temperaturach T_g i T_d tę **samą** sprawność, równą sprawności jednego z nich, np. podanej wyżej sprawności odwrotalnego obiegu Carnota.

Praca obiegów w wykresie T-s jest równoważna polu wewnątrz krzywej obiegu na tym wykresie, bo zgodnie z (4.50) jest ona różnicą między ciepłami:

$$q_d - |q_w| = l_{ob} \geq 0$$

Ilustruje to na ogólnych konturach obiegów prawo- i lewobieżnych rys. 5.15.



Rys. 5.15. Równoważność pola wewnątrz krzywej obiegu, na wykresie T-s, pracy obiegów prawo- i lewobieżnych

Entropia gazów doskonałych

Do równania definicyjnego entropii (5.8) wprowadzamy ciepło elementarne wyliczone z I ZT.:

$$ds \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dq^\circ}{T} = \frac{du + PdV}{T} \quad (5.18)$$

a że dla gazu doskonałego obowiązuje równanie kaloryczne stanu (3.37):

$$du = c_v dT$$

oraz termiczne równanie stanu (3.10)

$$Pv = RT$$

z którego:

$$P = \frac{RT}{v}$$

zatem

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

Po scałkowaniu tego równania w granicach stanu odniesienia i bieżącego otrzymujemy:

$$\underline{\underline{s - s_0 = c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0}}} \quad (5.20)$$

Gdyby wziąć pod uwagę drugą postać I ZT, tę z entalpią, to byłoby:

$$ds \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dq^\circ}{T} = \frac{dh - v dP}{T} \quad (5.21)$$

Po podstawieniu z kalorycznego i termodynamicznego równania stanu:

$$dh = c_p T$$

$$v = \frac{RT}{P}$$

jest

$$ds = c_p \cdot \frac{dT}{T} - R \cdot \frac{dP}{P} \quad (5.22)$$

a po scałkowaniu otrzymuje się wzór:

$$s - s_0 = c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0} \quad (5.23)$$

szczególnie przydatny w praktyce z uwagi na występujące w nim stosunkowo łatwe do zmierzenia parametry: T i P.

Trzeci wzór, zawierający parametry P i v, otrzymuje się z (5.23), do którego wstawia się

$$R = c_p - c_v$$

i wykorzystuje termiczne równanie stanu:

$$Pv = RT$$

do przekształcenia stosunku temperatur:

$$\frac{T}{T_0} = \frac{\frac{Pv}{R}}{\frac{P_0 v_0}{R}} = \frac{P}{P_0} \cdot \frac{v}{v_0}$$

Po podstawieniu tego do (5.23) otrzymuje się po prostych przekształceniach:

$$s - s_0 = c_p \ln \frac{v}{v_0} + c_v \ln \frac{P}{P_0} \quad (5.24)$$

We wszystkich powyższych wzorach można, jak to się często czyni, przyjmować dla stanu odniesienia, w którym $T_0 = 273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$ i $P_0 = 100 \text{ kPa}$, wartość $s_0 = 0$.

Entropia gazów półdoskonałych

W gazach półdoskonałych ciepła właściwe są funkcjami temperatury:

$$c_v = f(T)$$

$$c_p = f(T)$$

ale równanie termiczne stanu jest takie samo jak w gazach doskonałych:

$$Pv = RT$$

Tak więc całkowanie równań (5.19) i (5.22) daje rezultaty następujące:

$$\underline{s - s_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_v(T)}{T} dT + R \ln \frac{v}{v_0}} \quad (5.25)$$

oraz

$$\boxed{s - s_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_p(T)}{T} dT - R \ln \frac{P}{P_0}} \quad (5.26)$$

Dla uzyskania z tych równań wzorów użytkowych konieczna jest znajomość szczegółowych zależności $c_v(T)$ i $c_p(T)$ w postaci np. wielomianu potęgowego (1.36) i obliczenie, łatwe zresztą, całek w powyższych równaniach.

Entropia dowolnej substancji prostej

Ciepło właściwe rzeczywistych gazów i cieczy c_p i c_v zależą, ogólnie biorąc, od temperatury i ciśnienia:

$$c_v = f(T, P) \quad \text{lub lepiej:} \quad c_v = f(T, v)$$

$$c_p = f(T, P)$$

co powoduje że kaloryczne funkcje stanu: energia u i entalpia h też są funkcjami nie tylko temperatury, ale i ciśnienia (lub objętości właściwej):

$$u = f(T, P) \quad \text{lub} \quad u = f(T, v)$$

$$h = f(T, P)$$

Tak więc dla uzyskania wzoru na entropię

$$s = f(T, P)$$

której różniczka zupełna wynosi

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \cdot dP \quad (5.27)$$

należy do przekształconego wzoru definicyjnego na entropię

$$ds \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dq}{T} = \frac{dh - v dP}{T} \quad (5.28)$$

wprowadzić różniczkę zupełną entalpii jako funkcji dwu zmiennych

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T \cdot dP \quad (5.29)$$

otrzymując po uporządkowaniu:

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v \right] dP \quad (5.30)$$

Wzory (5.27) i (5.30) na tę samą wielkość ds składają się z dwu identycznych między sobą członów po prawej stronie. I tak z przyrównania członów przy dT otrzymuje się:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \quad (5.31)$$

a że pochodna po prawej jest zgodnie z (3.49) ciepłem właściwym przy stałym ciśnieniu, więc

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{c_p(T, P)}{T} \quad (5.32)$$

Z przyrównania członów związanych z dP otrzymuje się:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v \right] \quad (5.33)$$

Obliczmy teraz drugie pochodne mieszane entropii. Z różniczkowania (5.31) względem zmiennej P otrzymujemy

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial P} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 h}{\partial T \partial P} \quad (5.34)$$

a z różniczkowania (5.33) względem zmiennej T otrzymujemy

$$\frac{\partial^2 s}{\partial P \partial T} = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 h}{\partial P \partial T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \right] - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v \right] \quad (5.35)$$

Entropia jest funkcją stanu, a jej różniczka jest różniczką zupełną, przeto spełniony być musi warunek Schwarz'a (1.12) o równości drugich pochodnych mieszanych. Tak więc po przyrównaniu (5.34) i (5.35), a następnie prostych przekształceniach, otrzymujemy **zależność wiążącą entalpię z równaniem stanu:**

$$\underline{\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P} \quad (5.36)$$

To podstawia się do (5.33) i otrzymuje

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (5.37)$$

Otrzymane wyrażenia (5.32) i (5.37) na pochodne cząstkowe entropii podstawiamy do wzoru na różniczkę zupełną entropii (5.27) i otrzymujemy:

$$\underline{ds = \frac{c_p(T, P)}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP} \quad (5.38)$$

Całkowanie tego wyrażenia w granicach stanu odniesienia (T_0, P_0) i bieżącego (T, P) odbywa się w ten sposób, że pierwszy wyraz po prawej całkuje się przy stałym ciśnieniu P_0 lub P , a drugi przy stałej temperaturze T lub T_0 . W rezultacie otrzymuje się:

$$\underline{s - s_0 = \left[\int_{T_0}^T \frac{c_p(T, P_0)}{T} dT \right]_{P_0} - \left[\int_{P_0}^P \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP \right]_T} \quad (5.39)$$

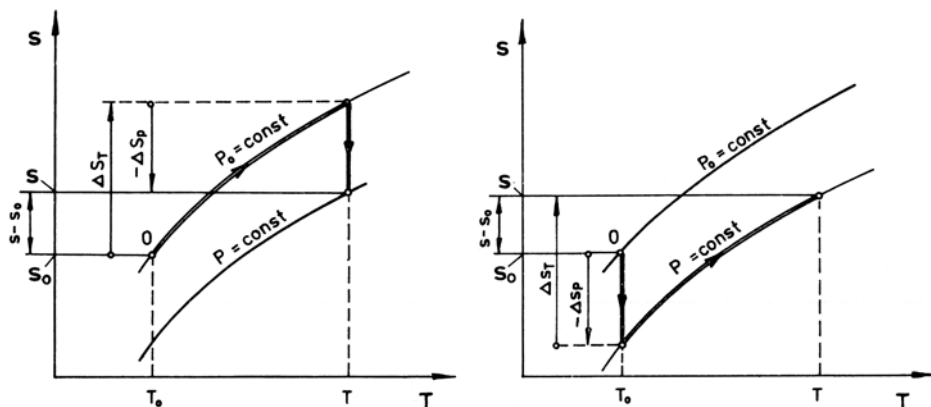
albo

$$\underline{s - s_0 = \left[\int_{T_0}^T \frac{c_p(T, P)}{T} dT \right]_P - \left[\int_{P_0}^P \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP \right]_{T_0}} \quad (5.40)$$

Niezależnie od drogi całkowania otrzymuje się każdorazowo ten sam wynik (entropia jest przecież funkcją stanu). Ilustruje to rys. 5.16, w którym entropia s przedstawiona jest jako funkcja T i P a zmienna \underline{P} występuje jako parametr.

Zmianę entropii spowodowaną temperaturą (pierwsza całka) w obu wzorach oznaczono na wykresach jako ΔS_T , a zmianę spowodowaną ciśnieniem (druga całka) jako ΔS_P .

Do obliczenia wyrażeń (5.39) i (5.40) potrzebne są oba równania stanu: kaloryczne $c_p(T, P)$ i termiczne $v(T, P)$.



Rys. 5.16. Niezależność przyrostu entropii gazu rzeczywistego: $s-s_0$ od kolejności (drogi) całkowania

W szczególnym przypadku gazu doskonałego równania stanu są bardzo proste:

$$c_p = \text{const}$$

$$v = \frac{R}{P} T$$

To drugie ma pochodną:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

Podstawiając to do (5.39), otrzymuje się:

$$s-s_0 = \int_{T_0}^T c_p \frac{dT}{T} - \int_{P_0}^P R \frac{dP}{P}$$

a po dokonaniu zaznaczonych działań:

$$s-s_0 = c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0}$$

Otrzymany wzór jest identyczny z wyprowadzonym uprzednio wzorem (5.23) – zgodnie zresztą z tym, czego można było oczekiwać.

Gdyby do wyprowadzenia wzięto na początku zapis I ZT z energią (a nie entalpią), to byłoby zamiast (5.28):

$$ds \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dq}{T} = \frac{du + PdV}{T}$$

a po analogicznych do tamtych przekształceniach, w trakcie których otrzymuje się ważny związek między energią a termicznym równaniem stanu:

$$\underline{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P} \quad (5.41)$$

dochodzi się do wyrażenia na elementarny przyrost entropii ds w postaci:

$$\underline{ds = \frac{c_v(T, v)}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv} \quad (5.42)$$

co po scałkowaniu daje wzory

$$\underline{s - s_0 = \left[\int_{T_0}^T \frac{c_v(T, v_0)}{T} dT \right]_{v_0} + \left[\int_{v_0}^v \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \right]_T} \quad (5.43)$$

$$\underline{s - s_0 = \left[\int_{T_0}^T \frac{c_v(T, v)}{T} dT \right]_v + \left[\int_{v_0}^v \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \right]_{T_0}} \quad (5.44)$$

Przemiany charakterystyczne w układzie T-s

Dwie przemiany:

izotermiczna: $T = \text{const}$

izentropowa: $s = \text{const}$

mają w układzie współrzędnych T-s przebieg oczywisty i jednakowy dla wszystkich substancji – była o tym mowa uprzednio.

Chcąc przedstawić przebieg pozostałych przemian charakterystycznych:

izochorycznej: $v = \text{const}$

izobarycznej: $P = \text{const}$

politropowej: $c = \text{const}$ tej w węższym sensie kiedy: $1 < \nu < \kappa$

ograniczmy się do gazów doskonałych.

Krzywe dla gazów rzeczywistych będą przebiegać podobnie – wystąpią jedynie pewne ograniczone odmienności kształtu spowodowane bardziej złożonymi równaniami stanu.

Izochora przebiega zgodnie z równaniem (5.20), do którego wprowadza się warunek:

$$v = v_0 = \text{const}$$

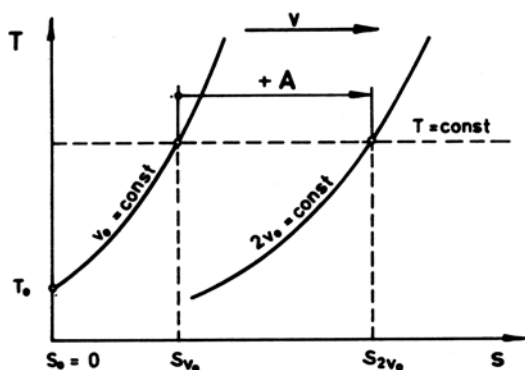
otrzymując:

$$s_{v_0} = c_v \ln \frac{T}{T_0} + s_0 \quad (5.45)$$

Zmiana roli zmiennej T z niezależnej na zależną daje po przekształceniu:

$$\underline{T = T_0 e^{\frac{s_{v_0} - s}{c_v}}} \quad (5.46)$$

co jest równaniem krzywej wykładniczej. Ma ona podstawę $e = 2,7183 > 1$ i dodatni wykładnik — jest więc krzywą rosnącą (rys. 5.17).



Rys. 5.17. Przebieg izochor w układzie T-s

Dla objętości dwukrotnie większej należy wprowadzić do (5.20) warunek:

$$v = 2v_0 = \text{const}$$

Otrzymuje się wtedy

$$s_{2v_0} = c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln 2 + s_0 \quad (5.47)$$

albo po uwzględnieniu (5.45):

$$s_{2v_0} = s_{v_0} + \underbrace{R \ln 2}_A = s_{v_0} + A \quad (5.48)$$

z czego wynika, że izochora dla dwukrotnie większej objętości jest krzywą podstawową przesuniętą w prawo o $A = R \ln 2 > 0$.

Izobara przebiega zgodnie z równaniem (5.23), do którego wprowadza się warunek

$$P = P_0 = \text{const}$$

otrzymując:

$$s_{P_0} = c_p \ln \frac{T}{T_0} + s_0 \quad (5.49)$$

a po odwróceniu zależności:

$$T = T_0 e^{\frac{s_{P_0} - s_0}{c_p}} \quad (5.50)$$

czyli znowu zależność wykładniczą.

Dla ciśnienia dwukrotnie większego:

$$P = 2P_0 = \text{const}$$

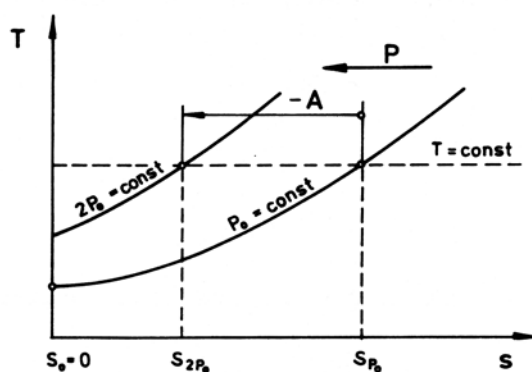
otrzymuje się

$$s_{2P_0} = c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln 2 + s_0 \quad (5.51)$$

a po uwzględnieniu (5.49):

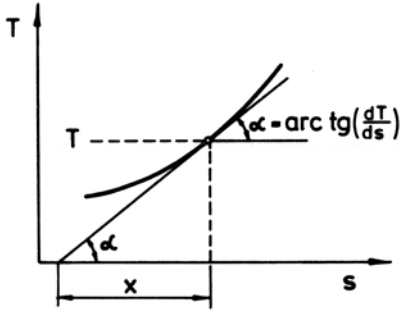
$$s_{2P_0} = s_{P_0} - \underbrace{R \ln 2}_A = s_{P_0} - A \quad (5.52)$$

Tak więc izobary dla kolejnych wyższych ciśnień przesunięte są w lewo – przeciwnie do izobar (rys. 5.18).



Rys. 5.18. Przebieg izobar w układzie T-s

Pochylenie krzywej przemiany wyraża kąt nachylenia stycznej α lub długości podstycznej x (rys. 5.19).



Rys. 5.19. Podstyczna do krzywej przemiany

Długość podstycznej można wyznaczyć jako:

$$x = \frac{T}{\text{tg } \alpha} = \frac{T}{\frac{dT}{ds}} = T \frac{ds}{dT} \quad (5.53)$$

ale

$$ds \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dq^\circ}{T} = \frac{c \cdot dT}{T} \quad (5.54)$$

co podstawione do (5.53) daje po uproszczeniach

$$\underline{x = c}$$

a więc długość podstycznej jest równa ciepłu właściwemu danej przemiany.

Powracając do izobar i izochor, mamy

$$c_p > c_v$$

a więc dłuższe podstyczne dla izobar, z czego wynika że izobary są bardziej pochylone, a izochory bardziej strome (rys. 5.20).

Rys. 5.20. Podstyczne: izobary izochory

Politropa jest przemianą o stałym ciepłe właściwym: $c = \text{const}$. Stąd do obliczenia entropii najlepsze jest przekształcenie wzoru definicyjnego takie jak (5.54):

$$ds = c \frac{dT}{T} \quad (5.55)$$

przy czym

$$c = c_v \frac{\nu - \kappa}{\nu - 1} \quad (5.56)$$

Po scałkowaniu w granicach stanów: odniesienia i bieżącego otrzymuje się

$$s - s_0 = c \ln \frac{T}{T_0} = c_v \frac{\nu - \kappa}{\nu - 1} \ln \frac{T}{T_0} \quad (5.57)$$

a po odwróceniu tej zależności:

$$T = T_0 e^{\frac{s-s_0}{c}} = T_0 e^{\frac{s-s_0}{c_v} \cdot \frac{v-1}{v-\kappa}} \quad (5.58)$$

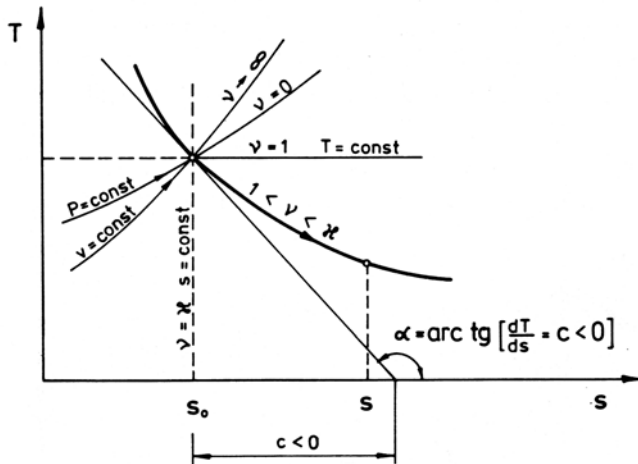
a więc, zgodnie z tym, czego się można było spodziewać od przemiany ogólnej gazu doskonałego, jest to krzywa wykładnicza, tak jak izochora i izobara, ale niekoniecznie rosnąca. W szczególności **politropa techniczna** scharakteryzowana przez wykładnik

$$1 < v < \kappa$$

ma ujemne ciepło właściwe $c < 0$, bowiem w (5.56) jest $v - \kappa < 0$ przy $v - 1 > 0$ i $c_v > 0$. Zatem funkcja wykładnicza w (5.58) ma dla rosnącej entropii $s > s_0$ ujemny wykładnik:

$$\frac{s-s_0}{c} < 0$$

i jest **malejąca**, co obrazuje rys. 5.21, na którym podano również krzywe pozostałych przemian charakterystycznych w układzie T-s. Podstyczna jest w przypadku tej malejącej funkcji ujemna (kąt $\alpha > \pi/2$ i $dT/ds < 0$).



Rys. 5.21. Przebieg politropy w układzie T-s

Wyprowadzone równania politropy w układzie T-s muszą również obejmować adiabatę i izotermę. Istotnie, dla $v = \kappa$ postawionego do (5.57) wypada

$$s - s_0 = 0$$

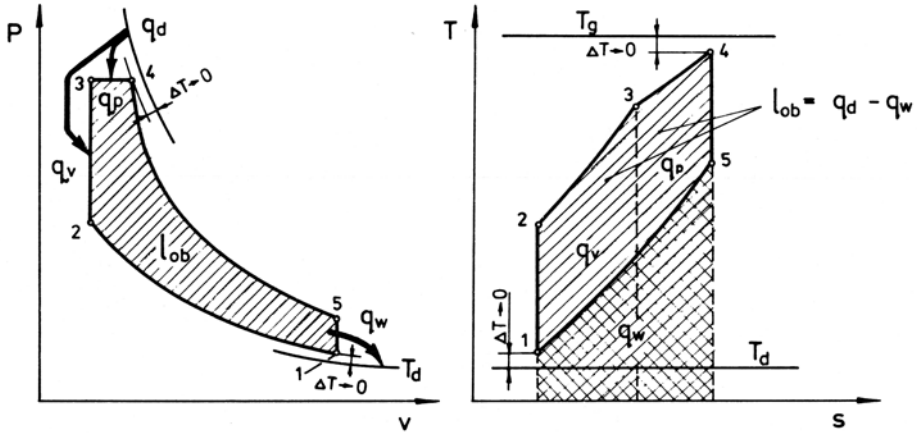
czyli

$$s = s_0 = \text{const}$$

a więc adiabata o równaniu $Pv^\kappa = \text{const}$ jest izentropą.

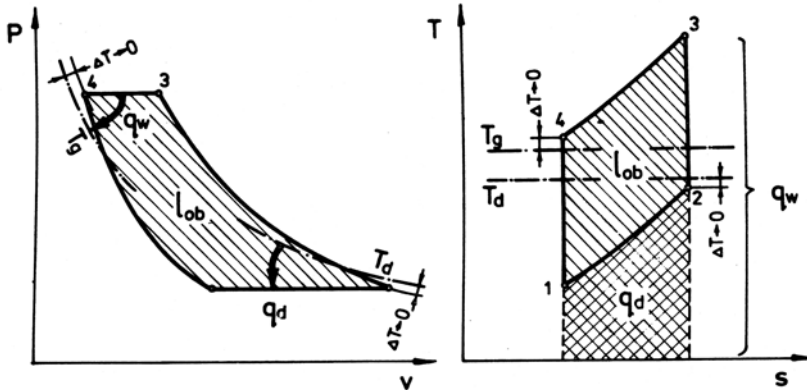
Dla $\nu = 1$ charakteryzującego, jak wiadomo, izotermę wypada z (5.58):

$$T = T_0 \cdot e^{\nu} = T_0 = \text{const}$$



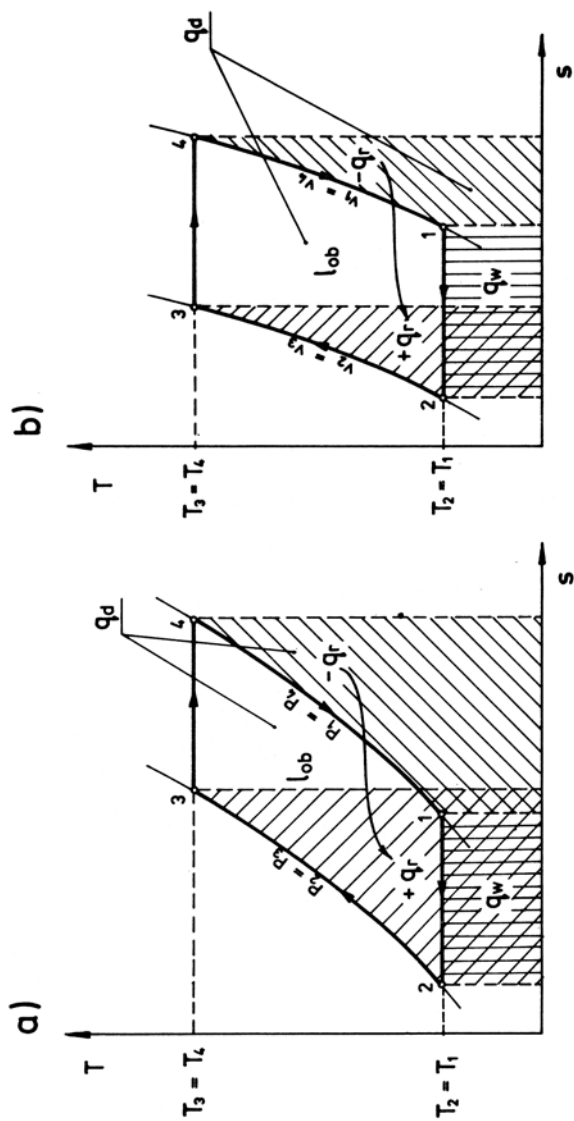
Rys. 5.22. Prawobieżny obieg Seiligera-Sabathé w układach P-v i T-s

Obiegi termodynamiczne można łatwo transponować z układu P-v w układ T-s znając poszczególne przemiany charakterystyczne. W każdym z tych układów współrzędnych zobrazowane są ważne wielkości: w układzie P-v te właśnie parametry i prace poszczególnych przemian, a w układzie T-s: temperatury, zarówno substancji, jak i zasobników energii cieplnej oraz ciepła doprowadzone i wyprowadzone, a także, jak wykazano uprzednio, praca całego obiegu.



Rys. 5.23. Lewobieżny obieg Joule'a w układach P-v i T-s

Rys. 5.22 przedstawia przykładowo prawobieżny obieg Seiligera-Sabathé w obu układach, a rys. 5.23 lewobieżny obieg Joule'a. Należy zwrócić uwagę na



Rys. 5.24. Obiegi z regeneracją ciepła na wykresie T-s: Ericsona (a) i Stirlinga (b)

wyraźnie odmienne położenie temperatur: źródeł ciepła i otoczenia – na zewnątrz i wewnątrz konturu obiegu.

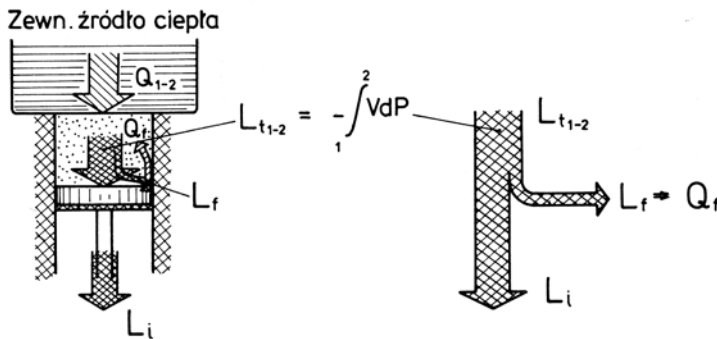
Szczególnie przejrzyste można przedstawić na wykresie T-s regenerację ciepła w obiegach, jak to pokazuje rys. 5.24 w odniesieniu do obiegów Ericsona i Stirlinga, znanych z rys. 4.21 i 4.22. Widać tu wyraźnie, jak dzięki ciepłu regeneracji powiększa się praca obiegu równoważna i tu polu wewnątrz krzywej obiegu:

$$\underline{l_{ob}} = \underline{\Sigma q^{\oplus} - |\Sigma q^{\ominus}|} = \underline{q_r + q_d - |q_r + q_w|} = \underline{q_d - q_w}$$

Ciepło doprowadzone z zewnętrznego źródła q_d jest w obydwu obiegach równoważne polu prostokąta pod izotermą 3–4, lecz dla zachowania przejrzystości rysunku nie zastosowano tu kreskowania.

Dysypacja na wykresach P-v i T-s

Rozpatrujemy dowolną przemianę, w której doprowadza się z zewnętrznego zasobnika ciepło Q_{1-2} do substancji roboczej rozprężającej się w cylindrze i wykonującej w cyklu roboczym pracę techniczną L_{1-2} (rys. 5.25). Tarcie wewnątrz substancji roboczej oraz tłoka (ściślej: pierścieni tłokowych) o ściankę cylindra powoduje przekształcenie części wykonanej pracy L_{1-2} , czyli pracy tarcia L_f w ciepło tarcia Q_f doprowadzane z powrotem do substancji roboczej (tłok i ścianki cylindra są adiabatyczne). W rezultacie na zewnątrz systemu odprowadzana jest, przez ruchomą część maszyny, na którą oddziałuje substancja robocza (tłok lub wirnik) praca L_i zwana w teorii silników indykowaną albo **wewnętrzną** (w teorii silników systemem jest silnik, a cylinder wewnętrzną jego częścią).



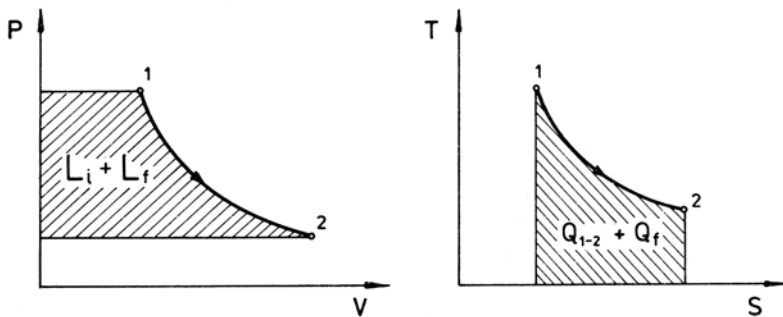
Rys. 5.25. Praca techniczna L_{1-2} wykonana przez gaz i praca przekazywana przez ruchomą granicę systemu

Pole pracy technicznej $L_{t_{1-2}}$ na wykresie P-v obejmuje pracę wewnętrzną L_i oraz pracę tarcia L_f (rys. 5.26):

$$L_{t_{1-2}} = -\int_1^2 VdP = L_i + L_f \quad (5.59)$$

Analogicznie pole pod krzywą przemiany na wykresie T-s równoważne całkowitemu ciepłu pobranemu przez substancję roboczą składa się z ciepła doprowadzonego ze źródła zewnętrznego Q_{1-2} i ciepła tarcia Q_f wytworzonego wewnątrz osłony adiabatycznej:

$$\int_1^2 TdS = Q_{1-2} + Q_f \quad (5.60)$$



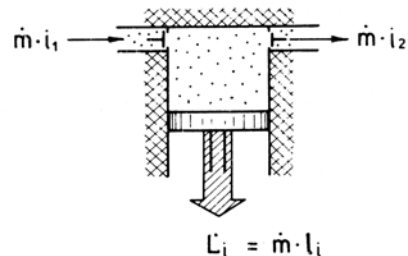
Rys. 5.26. Pola pod krzywymi przemiany w układach P-v i T-s zawierające również pracę wzgl. ciepło tarcia

Rozpatrzmy dla przykładu, bardzo ważną w teorii silników, **przemianę adiabatyczną z tarciami**, w której jest oczywiście $Q_{1-2} = q_{1-2} = 0$. Na wykresie T-s przedstawia ją linia 1-2, a pole pod tą linią jest równoważne ciepłu tarcia q_f – zgodnie zresztą z (5.60), ale dla $m = 1$ kg (rys. 5.28).

Rozpatrując silnik adiabatyczny, jako system otwarty (rys. 5.27) można z równania I zasady termodynamiki (2.27) uzyskać wzór na pracę, która jest pracą wykonaną przez gaz na tłoku, czyli pracą wewnętrzną:

$$l_i = h_1 - h_2 \quad (5.61)$$

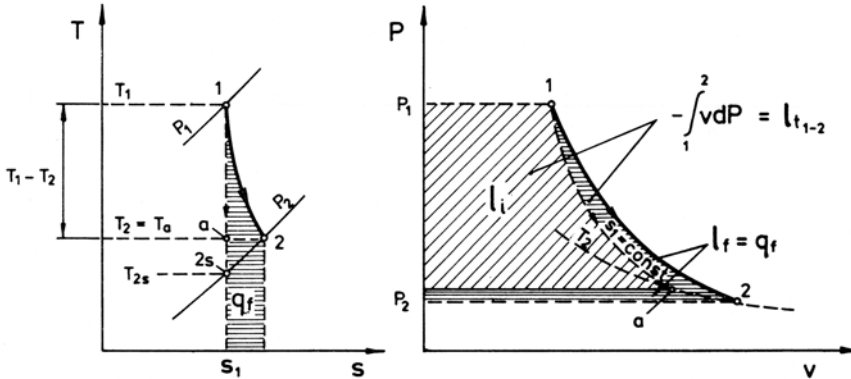
Jeżeli uznamy gaz za doskonały (lub półdoskonały), to wzór ten można przekształcić następująco:



Rys. 5.27. Przepływowy silnik adiabatyczny jako termodynamiczny system otwarty

$$l_i = h_1 - h_2 = c_p(T_1 - T_2) = c_p(T_1 - T_a) = (h_1 - h_a)_{s=\text{const}} = l_{1-a}$$

a więc praca wewnętrzna jest równa izentropowej pracy o takim samym spadku temperatury gazu, jak to unocznia wykres T-s na rys. 5.28.



Rys. 5.28. Dysypacja na wykresach P-v i T-s w przypadku przemiany adiabatycznej z tarcie

Aby znaleźć pole równoważne tej pracy na wykresie P-v, należy poprowadzić izentropę $s_1 = \text{const}$ i izotermę $T_2 = \text{const}$ – na ich przecięciu znajduje się punkt reprezentujący stan *a*. Pole na lewo od izentropowej przemiany 1-a jest równoważne pracy $l_{1-a} = l_i$. Pozostała część pola na lewo od przemiany 1-2 jest równoważna pracy tarcia:

$$l_f = -\int_1^2 v dP - l_i = l_{t,1-2} - l_i$$

Energia wewnętrzna oddana przez gaz do ruchomych części maszyny na sposób pracy jest w przemianie z dysypacją równa pracy wewnętrznej:

$$l_i = l_{1-a} - l_f = h_1 - h_2$$

będącej jedynie częścią (zaznaczoną na rys. 5.28) pola pracy technicznej przemiany 1-2.

W teorii silników używa się w związku z tym pojęcia **sprawności wewnętrznej**:

$$\eta_i = \frac{l_i}{l_s} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}} \quad (5.62)$$

którą można uważać za miarę nieodwracalności przemiany 1-2. Wyrażenie (5.62) upraszcza się w przypadku **gazu doskonałego** do postaci:

$$\eta_i = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_{2s}} \quad (5.63)$$

stanowiąc stosunek odcinków 1-a do 1-2s na wykresie T-s na rys. 5.28.

5.6. Zastosowanie fizyczne entropii

Entropia miarą nieodwracalności procesów

Rozpatrzmy kilka typowych procesów nieodwracalnych i porównajmy je z odpowiednimi procesami odwracalnymi. Zwrócimy przy tym uwagę na zachowanie się entropii.

a) **Ekspansja adiabatyczna bez tarcia** jest, jak pokazano na rys. 5.12, izentropowa – entropia podczas tej przemiany nie ulega zmianie. System odbywający tę przemianę obejmuje gaz w cylindrze zamknięty tłokiem. Można więc powiedzieć że **entropia systemu** odbywającego ekspansję odwracalną nie zmienia się, a jej przyrost jest zerowy:

$$\Delta S = 0 \quad (5.64)$$

Gdy tej samej przemianie towarzyszy dysypacja w postaci tarcia, to, jak pokazano na rys. 5.13, entropia gazu a tym samym entropia systemu wzrasta i doznaje **przyrostu**:

$$\Delta S = S_2 - S_1 > 0 \quad (5.65)$$

b) **Przenoszenie ciepła** od ciała A do ciała B odbywa się wskutek tego, że $T_A > T_B$ i jest to proces **nieodwracalny** – ciepło Q może się przenosić tylko od temperatury wyższej do niższej. Załóżmy że Q jest małe w stosunku do energii cieplnych obu ciał tak, że temperatury tych ciał nie ulegną wskutek przekazania Q żadnej mierzalnej zmianie – oba ciała odbędą więc przemiany izotermiczne (rys. 5.29). Pola pod liniami przemiany są równoważne temu samemu ciepłu |Q| wyprowadzonemu z ciała A i doprowadzonemu do ciała B. Pola te są równe, ale mają różne wysokości T_A i T_B , wobec czego odpowiednio różne będą podstawy ΔS obu prostokątów:

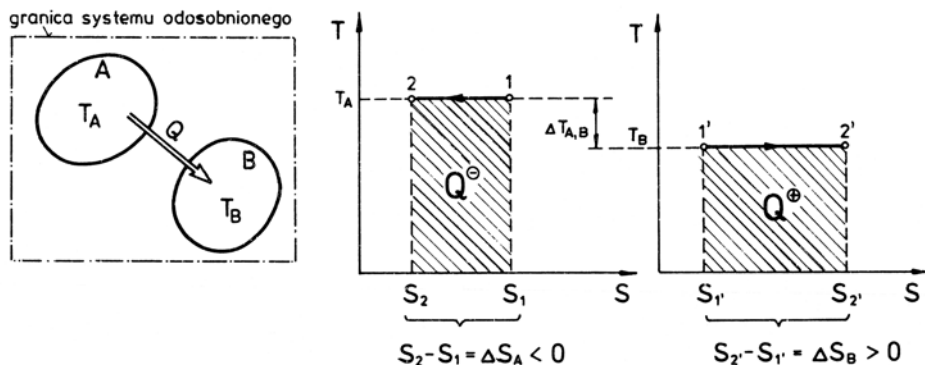
$$|\Delta S_A| < \Delta S_B$$

Zatem łączna zmiana entropii obydwu ciał biorących udział w procesie czyli **zmiana entropii systemu** jest większa od zera:

$$\Delta S_B - |\Delta S_A| > 0$$

albo krócej:

$$\Sigma \Delta S_i > 0 \quad (5.66)$$



Rys. 5.29. Przyrosty entropii ciał biorących udział w nieodwracalnym przekazywaniu ciepła przy skończonym spadku temperatury $\Delta T_{A,B}$

Odwracalne przenoszenie ciepła Q mogło by się odbyć przy zrównanych temperaturach obu ciał: $T_A = T_B$. Wtedy (rys. 5.30) wysokości obu prostokątów na wykresach T - s są takie same, co przy identycznych polach daje te same długości podstaw:

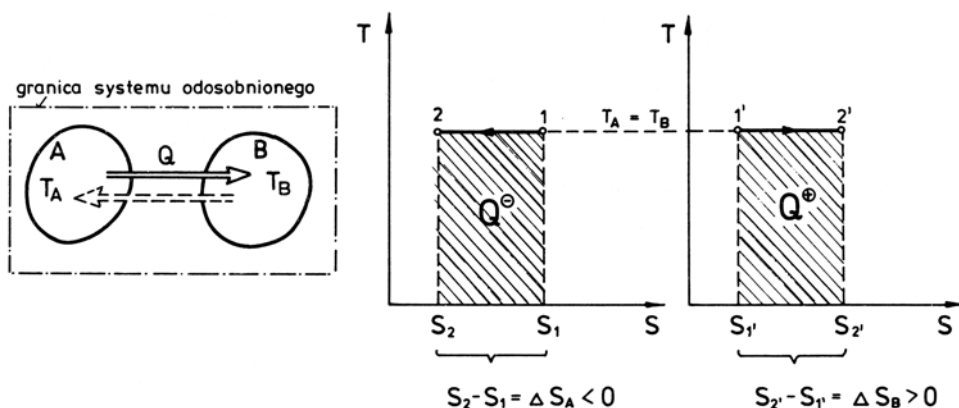
$$\Delta S_A = |\Delta S_B|$$

Suma przyrostów entropii wszystkich (obu) ciał biorących udział w procesie wyniosłaby w tym przypadku zero:

$$\Delta S_A = |\Delta S_B| = 0$$

albo krócej

$$\Sigma \Delta S_i = 0 \quad (5.67)$$



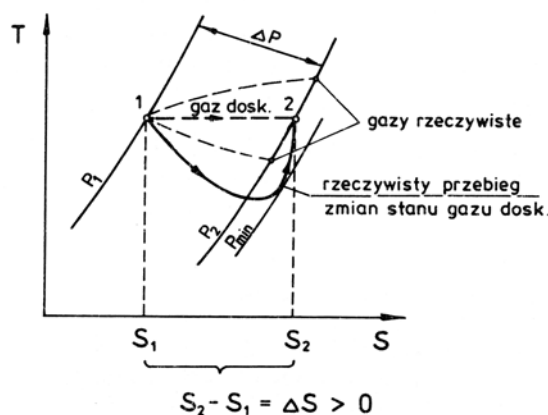
Rys. 5.30. Przyrosty entropii ciał biorących udział w odwracalnym przekazywaniu ciepła przy zerowym spadku temperatury

- c) **Dławienie** strumienia gazu w warunkach adiabatycznych powoduje **nieodwracalny** spadek ciśnienia od P_1 do P_2 spowodowany tarciem wewnątrz płynu – była o tym już mowa w rozdziale 4. Na rys. 5.31 pokazano izobary P_1 i P_2 w układzie $T-s$ oraz przejście od stanu 1 do stanu 2 opierając się na warunku (4.59) dla gazu doskonałego, a także linią ciągłą orientacyjny przebieg rzeczywistych zmian stanu gazu odpowiadający przebiegowi na wykresie $P-v$ z rys. 4.26.

Widać od razu, że

$$S_2 - S_1 = \Delta S > 0 \quad (5.68)$$

To samo odnosi się do gazów rzeczywistych, które wykazują pewien wzrost lub spadek temperatury podczas dławienia (efekt Joule-Thomsona – patrz dalej w rozdz. 10).



Rys. 5.31. Przyrost entropii spowodowany dławieniem gazu od ciśnienia P_1 do P_2

Stan końcowy w tym przypadku znajduje się w oparciu o warunek (4.59), co zaznaczono na rys. 5.31) cienkimi liniami przerywanymi.

Odwracalne obniżenie ciśnienia gazu od P_1 do P_2 można by przeprowadzić przez izentropową ekspansję tego gazu i wtedy entropia doznałaby zerowej zmiany – tak jak (5.64).

- d) **Wypływ gazu ze zbiornika** jest również procesem **nieodwracalnym** – spadek ciśnienia gazu w zbiorniku odbywa się bez wykonania pracy, a na wypływie ma miejsce dławienie – tak więc i w tym przypadku entropia gazu wzrasta, a przyrost entropii jest dodatni i spełnia nierówność (5.68).

Można by poprowadzić ten proces odwracalnie: rozprężając gaz z wykonaniem pracy bez dysypacji.

- e) **Mieszanie** dwu różnych płynów jest również ekspansją (od ciśnienia P do ciśnienia składnikowego P_i) bez wykonania pracy – jest więc procesem **nieodwracalnym**, w czasie którego entropia doznaje dodatniego przyrostu, wyrażonego nierównością (5.68).

Odwracalne mieszanie 2 gazów można by zrealizować w cylindrze z pół-przepuszczalnymi tłokami (przepuszczającymi jeden gaz a szczelnymi dla drugiego) – wtedy ekspansja połączona by była z wykonaniem pracy i podniesieniem jakiegoś ciężaru, co umożliwiłoby odwrócenie procesu. We wszystkich powyższych przypadkach procesy nieodwracalne różniły się tym od odwracalnych że suma przyrostów entropii **wszystkich ciał biorących udział w procesie** jest w procesach nieodwracalnych (rzeczywistych) zawsze większa od zera, a jedynie w procesach odwracalnych równa zero:

$$\boxed{\Sigma \Delta S_i \geq 0} \quad (5.69)$$

Przy tym przyrosty entropii poszczególnych ciał mogą być większe lub mniejsze od zera, chodzi jednak o **sumę**, która spełniać musi zawsze powyższą zależność.

Zależność ta jest analitycznym wyrazem II zasady termodynamiki. **Entropia systemu odosobnionego**, a takim są „wszystkie ciała biorące udział w procesie” nie ulega, wobec powyższego, zmianie w procesach odwracalnych, a w procesach nieodwracalnych doznaje zawsze (dodatnich) przyrostów wzrastając do osiągnięcia pewnej wartości maksymalnej:

$$\underline{S_{\text{odos}} = \Sigma S_i \rightarrow S_{\text{max}}} \quad (5.70)$$

którą osiąga wraz z nastaniem **równowagi wewnętrznej**, kiedy wskutek wyrównania parametrów i zniknięcia sił napędowych żadne procesy samorzutne nie zachodzą.

System odosobniony w stanie równowagi wewnętrznej nie jest zdolny do żadnych zmian samorzutnych, obrazowo mówiąc: jest martwy.

Opisana wyżej właściwość nosi nazwę: **zasady wzrostu entropii** (systemu odosobnionego). Wyznacza ona **kierunek** procesów, które przebiegają zawsze tak, by łączna entropia wszystkich ciał biorących udział w danym procesie wzrastała.

W oparciu o (5.70) można wyznaczyć **warunki równowagi systemu odosobnionego**. Wystarczy znaleźć na drodze matematycznej maksimum funkcji:

$$S_{\text{odos}} = \Sigma S_i(P, T \dots)$$

W tym celu należy powyższą funkcję zróżniczkować (częstkowo) względem poszczególnych parametrów tworzących układ zupełny parametrów i przyrównać te pochodne do zera. Z otrzymanych równań wyznacza się parametry P, T ..., które wyznaczają stan równowagi systemu odosobnionego.

Dla systemów nieodosobnionych przedstawione zostaną niżej inne niż entropia funkcje, których ekstrema charakteryzować będą stany równowagi.

5.7. Ogólne wyrażenie analityczne II zasady termodynamiki

Rozpatrzmy system zamknięty, który odbywa przemianę od stanu 1 do elementarnie bliskiego stanu 2. Funkcje stanu doznają elementarnych przyrostów: dU , dH , dS , a funkcje przemiany są elementarnie małe: doprowadzone z źródła o temperaturze T ciepło $\delta Q > 0$ i wykonana przez system praca $\delta L > 0$.

Niech rzeczona zmiana stanu odbywa się raz odwracalnie, a raz nieodwracalnie (rys. 5.32). Funkcje stanu doznają w obu przejściach takich samych zmian – takie same są bowiem stany 1 i 2. Natomiast ciepło i praca będą różne: $\delta Q^\circ \neq \delta Q$ i $\delta L^\circ \neq \delta L$; w przypadku pracy wiemy zresztą, że musi być

$$\delta L^\circ > \delta L \quad (5.71)$$

Dla procesu **odwracalnego** mamy zapis I ZT:

$$\delta Q^\circ = dU + \delta L^\circ \quad (5.72)$$

a z definicji entropii

$$\delta Q^\circ = T \cdot dS \quad (5.73)$$

Po przyrównaniu stron otrzymujemy tzw. równanie Gibbsa:

$$\underline{TdS = dU + \delta L^\circ} \quad (5.74)$$

Dla procesu **nieodwracalnego** zapis I ZT jest następujący:

$$\delta Q = dU + \delta L \quad (5.75)$$

Porównajmy prawą stronę tego równania z prawą (5.72): pierwszy wyraz jest identyczny $dU = idem$, a do drugich wyrazów odnosi się nierówność (5.71). Tak więc prawa strona (5.72) jest większa od prawej strony (5.75):

$$(\delta Q^\circ =) dU + \delta L^\circ > dU + \delta L (= \delta Q) \quad (5.76)$$

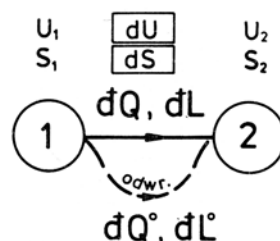
Zatem i lewe strony obu równań pozostają w tej samej relacji

$$\delta Q^\circ > \delta Q \quad (5.77)$$

tzn. ciepło doprowadzone ze źródła zewnętrznego jest w procesie odwracalnym (między 1 i 2) większe niż w nieodwracalnym (przy tych samych 1 i 2).

Wprowadzając do (5.77) wyrażenia (5.73) i (5.75), otrzymujemy:

$$\delta Q^\circ = Tds > dU + \delta L$$



Rys. 5.32. Odwracalne i nieodwracalne przejścia między bliskimi stanami 1 i 2 i związane z tym wielkości

Ostatecznie więc dla procesu **nieodwracalnego**:

$$\underline{TdS > dU + \delta L} \quad (5.78)$$

co czasami nazywane jest nierównością Clausiusa.

Praca w powyższych zależnościach jest łączną pracą wszystkich aspektów fizycznych zachodzącego zjawiska:

$$\delta L = PdV + \sum_{i=1}^n X_i dY_i$$

zgodnie z tabl. 1.1.

Przeważnie jednak ogranicza się rozważania do pracy zmiany objętości:

$$\delta L = PdV$$

Tak więc łącząc (5.74) i (5.78) otrzymuje się ogólny zapis analityczny II zasady termodynamiki:

$$\boxed{TdS \geq dU + PdV} \quad (5.79)$$

albo przy wykorzystaniu drugiej formy pierwszej zasady termodynamiki zawierającej entalpię, następujący zapis:

$$\boxed{TdS \geq dH - VdP} \quad (5.80)$$

Są to jednocześnie zapisane: nierówność Clausiusa i równanie Gibbsa.

5.8. Termodynamiczna skala temperatury

Temperatura bezwzględna T użyta w równaniu definicyjnym entropii (5.7) nie może zależeć od właściwości ciała mierzącego (zgodnie z zerową zasadą termodynamiki) tę temperaturę. Gdyby tak było, to np. sprawność obiegów odwrotnych, mających działać między dwoma określonymi zasobnikami energii cieplnej, zależałaby nie tylko od temperatur tych zasobników zgodnie z (5.14) i (5.15), ale również od tego, czym i jak mierzy się te temperatury.

W praktyce zdani jesteśmy jednak na konwencjonalne (umowne) metody pomiaru, w których korzysta się z określonych właściwości (np. rozszerzalności objętościowej cieczy lub gazu) substancji termometrycznej do określania temperatury, którą zwać będziemy **konwencjonalną** lub **empiryczną** i oznaczać tutaj przez ϑ .

W konwencjonalnej skali Celsjusza przypisuje się termometrowi (ciało III na rys. 1.8) znajdującemu się w równowadze z mieszkanką wody i lodu pod ciśnieniem 101,325 kPa (= 1 atm = 760 Tr) wartość 0°C – jest to tzw. punkt krzepnięcia wody, a gdy ten termometr znajdzie się w równowadze z mieszkanką wody i pary pod tym samym ciśnieniem, czyli w punkcie wrzenia wody – wartość 100°C. Zakres między 0°C i 100°C dzieli się na 100 **równych** części, otrzymując empiryczną skalę Celsjusza, którą oczywiście można ekstrapolować w dół i w górę.

Weźmy szereg termometrów szklanych, z rurką włoskowatą jako wskaźnikiem, napełnionych różnymi cieczami oraz odpowiedniej konstrukcji termometr napełniony silnie rozrzedzonym gazem i zanurzymy je we wspólnej kąpeli wodnej (rys. 5.3). Wszystkie te termometry zostały uprzednio wyzorcowane – w sposób dopiero co podany.

Po osiągnięciu równowagi odczytalibyśmy: po 60°C na termometrach napełnionych: gazem i rtęcią, 53°C na napełnionym alkoholem i 40°C na napełnionym wodą. W tej sytuacji potrzebny jest termometr **wzorcowy**, który pozwoliłby nie tylko stwierdzić, jaka jest prawdziwa i jedyna, czyli absolutna wartość temperatury tej kąpeli, ale umożliwiłby modyfikację podziałki (na nierównomierną) w termometrach wykazujących odchylenia wskazań od wartości poprawnej.

Łatwo się domyślić, że najdokładniejsze są wskazania **termometru gazowego** napełnionego silnie rozrzedzonym gazem. Bowiem dla $P \rightarrow 0$ właściwości gazu zbliżają się do doskonałych, a zmierzona temperatura empiryczna

$$\vartheta = \frac{PV}{mR} \rightarrow T \quad (5.81)$$

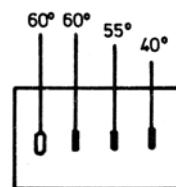
zbliży się do temperatury termodynamicznej. Termometr gazowy może zachowywać podczas pomiaru stałą objętość: $V = \text{const}$ lub stałe ciśnienie $P = \text{const}$ gazu mierzącego. Przeważnie stosuje się **termometr izochoryczny** (rys. 5.3) i wtedy jest

$$\vartheta = \frac{V}{mR} \cdot P = (\text{const}) \cdot P$$

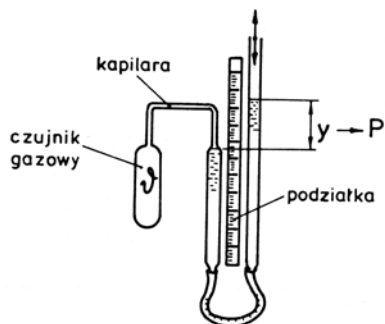
a temperaturę mierzy się w odniesieniu do wielkości ϑ_0 i P_0 w stanie umownym:

$$\vartheta = \frac{\vartheta_0}{P_0} \cdot P \quad (5.82)$$

co czyni zbędnym wyznaczanie masy gazu m i objętości czujnika V .



Rys. 5.33. Termometry dylatacyjne napełnione różnymi płynami, zanurzone w kąpeli termostatu

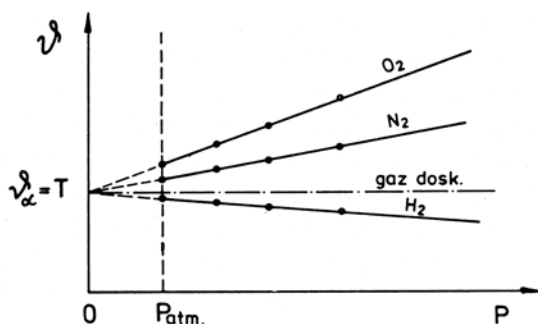


Rys. 5.34. Schemat termometru gazowego o stałej objętości

Chcąc wyznaczyć temperaturę absolutną, czyli termodynamiczną T , np. cieczy w termostacie z rys. 5.33 służącym do wzorcowania termometrów, należy mierzyć temperaturę ϑ wg (5.81) zmieniając masę gazu m w czujniku, a tym samym ciśnienie P_0 tego gazu w temperaturze odniesienia ϑ_0 . Otrzymuje się wtedy linię (rys. 5.35), która po ekstrapolacji do $P_0 = 0$ daje poszukiwaną wartość:

$$\vartheta_\alpha = T = \vartheta_0 \cdot \lim_{P_0 \rightarrow \infty} \frac{P}{P_0}$$

jednakową dla każdego gazu wypełniającego czujnik termometru i równą temperaturze gazu doskonałego T . Jest ona niezależna od rodzaju gazu użytego do pomiaru.



Rys. 5.35. Ekstrapolacja do zerowego ciśnienia (próżni) wskazań termometrów wypełnionych różnymi gazami

Jedynym punktem stałym skali termodynamicznej jest, od czasu Międzynarodowej Konferencji Miar w 1954 roku, temperatura punktu potrójnego wody (stan równowagi wody, lodu i pary) wynosząca

$$\vartheta_0 = 273,16 \text{ K}$$

Ta nieokrągła liczba, pomimo możliwości poczynienia bardziej wygodnego założenia, wynika z przejścia głównej cechy, skonstruowanej przez szwedzkiego astronoma A. Celsjusza (w roku 1742) skali empirycznej, w której przedział temperatur między punktami krzepnięcia i wrzenia wody pod ciśnieniem atmosferycznym podzielony jest na 100 jednostek:

$$T_{\text{wiz}} - T_{\text{krz}} = 100 \text{ K lub } ^\circ\text{C}$$

Pomiary temperatury termometrem gazowym, zawierającym na ogół hel He, są żmudne i trwają wiele miesięcy, a ich warunki ogłaszane są w piśmiennictwie naukowym. Dlatego tym termometrem wyznacza się jedynie dokładnie wartości temperatur tzw. punktów stałych Międzynarodowej Praktycznej Skali Temperatury (MPST). Obowiązująca obecnie wersja MPST pochodzi z roku 1990.

Punkty stałe MPST są temperaturami stanów charakterystycznych, wybranych (bardzo czystych) substancji: począwszy od punktu potrójnego (vide rozdz. 7.1) wodoru H_2 : 13,8033 K poprzez punkty potrójne neonu Ne, tlenu O_2 , argonu Ar i rtęci Hg do punktu potrójnego wody: 273,16 K i dalej przez normalne (tj. pod ciśnieniem 101,325 kPa) temperatury: topnienia (NTT) galu Ga, normalne temperatury krzepnięcia (NTK): indu In, cyny Sn, cynku Zn, glinu Al, srebra Ag i złota Au aż do NTK miedzi Cu: 1357,77 K (1084,62°C).

Przez odtworzenie w laboratorium tych stanów uzyskuje się możliwość wzorcowania lub sprawdzenia elektrycznych termometrów oporowych (platynowych) wysokiej klasy, które służą następnie do wzorcowania wszystkich innych termometrów w zakresie temperatur: od 13,8033 K do 1234,94 (961,78°C), czyli do NTK srebra.

W temperaturach powyżej 1234 K stosuje się pirometry optyczne lub nowocześniejsze fotoelektryczne wzorcowane na NTK srebra, złota i miedzi.

W tablicy 5.1 podano przykładowo odchyłki pomiarowe ($T-9$) dla termometrów gazowych izochorycznych, napełnionych helem He, wodorem H_2 i azotem N_2 , w kilku temperaturach bezwzględnych T, podanych jednak w skali Celsjusza jako t [°C]. Termometry te były wzorcowane w temperaturach krzepnięcia i wrzenia wody, dlatego w tych temperaturach odchyłki są zerowe. Im dalej od temperatur wzorcowania tym odchyłki są większe – dzieje się tak dlatego, że użyte do wyskalowania tych termometrów równanie stanu gazu doskonałego nie oddaje wiernie zachowania się gazów – szczególnie w niskich temperaturach, w których gazy są parami przegrzanymi. Najmniejsze odchyłki wykazuje termometr zawierający hel, który to gaz jako jednatomowy jest, jak wiemy z rozdziału 3, swoimi właściwościami najbardziej zbliżony do gazu doskonałego.

W krajach anglojęzycznych używana jest empiryczna skala **Fahrenheita**^{*)}, w której krzepnięciu wody przypisano 32°F, a wrzeniu wody pod ciśnieniem atmosferycznym (101,325 kPa): 212°F. Przeliczanie t_F [°F] na t [°C] odbywa się wg wzoru:

$$t = \frac{5}{9}(t_F - 32) \text{ [°C]} \quad (5.83)$$

^{*)} Daniel Fahrenheit urodzony w 1686 r. w Gdańsku, przypuszczalnie przy ul. Ogarnej 94, studiował w gdańskim Gimnazjum Akademickim, po czym przeniósł się do Amsterdamu, gdzie zasłynął jako konstruktor i wytwórca udanych termometrów, w tym pierwszych termometrów rtęciowych. Zmarł w Amsterdamie w 1736 r.

Tablica 5.1

Odchyłki temperatur termodynamicznych T od temperatur empirycznych ϑ zmierzonych izochorycznymi termometrami gazowymi napełnionymi różnymi gazami wg F. Henninga*)

$t = T - 273,15$ [°C]	$T - \vartheta$		
	He	H ₂	N ₂
300	+0,004	+0,048	+0,032
200	+0,002	+0,019	+0,013
100	0,000	0,000	0,000
50	-0,000	-0,004	-0,024
0	0,000	0,000	0,000
-50	+0,001	+0,015	+0,111
-100	+0,007	+0,080	+0,060
-183**)	+0,024	+0,270	+2,45

**)) zbliżone do normalnego punktu wrzenia tlenu O₂ (dokładnie: -182,96°C = 90,19 K)

Zero Fahrenheita: $t_F = 0^\circ\text{F}$ co odpowiada $t = -17,8^\circ\text{C}$, przyjęte zostało tak by w zimowych pomiarach meteorologicznych otrzymywać dodatnie liczby w skali Fahrenheita. Temperatura wrzenia wody: 212°F nie była dla Fahrenheita punktem wzorcowania termometrów, tym drugim punktem wzorcowania był punkt wrzenia rtęci, któremu przypisał 600°F.

Liczona od zera absolutnego ($T = 0\text{ K}$) skala w stopniach Fahrenheita nosi nazwę skali Rankine'a (°R). Wzór przeliczeniowy T_R na T jest bardzo prosty:

$$T = \frac{5}{9} T_R \text{ [K]} \quad (5.84)$$

*) Henning F.: Temperaturmessung. Leipzig: B.G. Teubner, 1955.

5.9. Warunki stabilności systemów termodynamicznych

System jest stabilny, jeżeli znajduje się w stanie równowagi trwałej, tzn. że po dowolnej elementarnie małej zmianie stanu powróci on **samorzutnie** do tego stanu.

Na przykład system pokazany na rys. 5.36a znajduje się w stanie mechanicznej równowagi trwałej.

Systemy znajdują się w równowadze ogólnej, czyli w **równowadze termodynamicznej**, wtedy gdy mają wyrównane w całym systemie wszystkie parametry (rozdział 1.5). Inaczej mówiąc, wtedy gdy poszczególne parametry wyrażone są pojedynczymi liczbami dla całego systemu (a nie funkcjami rozkładu tych parametrów w systemie).

Weźmy pod uwagę dowolny stan A, o którym nie wiemy, czy jest stanem stabilnym systemu, i wyobraźmy sobie, że jest on reprezentowany przez punkt w przestrzeni stanów. W tej przestrzeni istnieją stany sąsiednie B, które można podzielić na następujące 3 grupy:

Stany B_1 które mogą być osiągnięte ze stanu A na drodze **nieodwracalnej**. Wtedy dla przejścia A- B_1 mamy zgodnie z ogólnym wyrażeniem analitycznym II ZT:

$$\underline{TdS > dU + \delta L} \quad (5.85)$$

Jest to przejście samorzutne, ale samorzutny powrót od B_1 do A nie jest możliwy: odwrócenie zmian, tj. danie im przeciwnych znaków daje bowiem zapis:

$$T(-dS) > -dU - \delta L$$

matematycznie równoważny zapisowi

$$TdS < dU + \delta L$$

który w świetle (5.79) nie ma sensu fizycznego.

Wytrącenie systemu A takie, że znajdzie się on w stanie B_1 oznacza, że stan równowagi A był niestabilny, tj. był stanem równowagi chwiejnej. Gdyby to był system mechaniczny, to ten stan mógłby być stanem kulki na rys. 5.35b.

Równanie (5.85) stanowi **kryterium spontaniczności** (samorzutności) procesu – w tym przypadku przejścia między A- B_1 .



Rys. 5.36. Równowaga mechaniczna:
a) trwała, b) chwiejna

Stany B_2 mogą być osiągnięte na drodze **odwracalnej**. Dla takiego przejścia $A-B_2$ ogólne wyrażenie analityczne II ZT ma postać:

$$\underline{TdS = dU + dL^\circ} \quad (5.86)$$

Powrót jest w tym przypadku możliwy (w teorii rzecz jasna): odwrócenie zmian: $-dS$, $-dU$, $-dL$ nie zmienia w niczym równania (5.86), a wynika to również z samego odwracalnego charakteru procesu.

Stany B_3 dla osiągnięcia których musiałoby być:

$$TdS < dU + dL$$

nie są osiągalne na drodze naturalnej ze stanu A, gdyż przejście $A-B_3$ jako sprzeczne z II ZT nie jest możliwe. Stany B_3 są realne i realizowalne, ale nie na drodze przemian samorzutnych wychodzących ze stanu A.

Tak więc jedyną grupą stanów sąsiednich B, z których powrót do A jest możliwy, są stany B_2 , dla których:

$$\boxed{TdS = dU + dL^\circ} \quad (5.87)$$

lub

$$\boxed{TdS = dH + dL_t^\circ} \quad (5.88)$$

Są to **warunki równowagi dowolnego** systemu termodynamicznego, również takiego, w którym zachodzą zmiany chemiczne.

Dowolny system znajduje się w stanie równowagi trwałej, gdy (przy danych uwarunkowaniach na granicy systemu) może być poddany takim zmianom wirtualnym^{*)}, które są bez wyjątku odwracalne.

Z tego wynika ponownie, że każda przemiana odwracalna jest identyczna z kolejnym następstwem stanów równowagi trwałej.

Wszystkie systemy, w których odbywają się jakiegokolwiek procesy, dążą do osiągnięcia stanu równowagi trwałej, w której żadne samorzutne procesy już nie zachodzą. Posiłkując się warunkami (5.87) i (5.88) wyznaczymy bardziej szczegółowe warunki równowagi wybranych systemów.

^{*)} Wirtualny znaczy możliwy potencjalnie (w teorii), mogący zaistnieć.

Nie należy jednak mylić stanu równowagi, o którym mowa, ze stanem ustalonym, co niestety dość często się zdarza. Stan ustalony jest stanem, w którym zachodzą w systemie procesy, często intensywne, ale żadna z wielkości obserwowanych (parametry, strumienie energii i substancji) nie zmienia się jedynie w **czasie** – jest jednak zmienna w przestrzeni systemu.

Systemy adiabatyczne

Systemy adiabatyczne odznaczają się tym, że

$$\delta Q = \delta Q^\circ = TdS = 0$$

czyli że

$$dS = 0$$

co po scałkowaniu daje:

$$\underline{S = \text{const} = S_{\text{max}}} \quad (5.89)$$

a więc taki sam warunek, jaki obowiązuje dla systemu odosobnionego – wzór (5.70) – mimo że system adiabatyczny, w odróżnieniu od odosobnionego, może mieć kontakt z otoczeniem przez wymianę energii na sposób pracy.

System adiabatyczno-izochoryczny, w którym jedyną pracą, jaka mogłaby wystąpić, byłaby praca mechaniczna, ma następujący zapis warunku (5.87):

$$0 = dU + \delta L^\circ = dU + PdV$$

z czego wynika

$$dU = -PdV$$

ale izochoryczność: $V = \text{const}$ daje $dV = 0$, czyli

$$dU = 0, \text{ a więc } U = \text{const}$$

Równowaga systemu adiabatyczno-izochorycznego charakteryzuje się maksymalną wartością entropii S_{max} , jaka jest możliwa przy danej objętości V i danej energii U tego systemu.

System adiabatyczno-izobaryczny o wyłącznie mechanicznych działaniach wirtualnych ma warunek równowagi (5.88) w postaci:

$$0 = dH + \delta L_i^\circ = dH - VdP$$

z czego

$$dH = VdP$$

a że dla $P = \text{const}$ jest $dP = 0$, więc:

$$dH = 0, \text{ co daje } H = \text{const}$$

i równowaga systemu adiabatyczno-izobarycznego charakteryzuje się maksymalną wartością S_{\max} , jaka jest możliwa przy danym ciśnieniu P i danej entalpii H .

Systemy izotermiczne

Duże znaczenie dla teorii i techniki mają systemy, które zachowują stałą temperaturę $T = \text{const}$ dzięki kontaktowi z zasobnikiem energii cieplnej o tejże temperaturze T (termostatem), a więc systemy izotermiczne.

W takim przypadku wyrażenie ogólne II ZT można przekształcić następująco:

$$TdS = d(TS) = dU + dL^\circ$$

a następnie:

$$d(TS - U) = dL^\circ \quad (5.90)$$

Wyrażenie w nawiasie jest pewną funkcją stanu zwaną **energią swobodną** albo **potencjałem termodynamicznym Helmholtza**:

$$F \stackrel{\text{def}}{=} U - TS \quad [\text{kJ}] \quad (5.91)$$

Tak więc elementarna, wirtualna praca odwracalna:

$$\underline{dL^\circ} = -dF \quad (5.92)$$

jest równa elementarnemu **spadkowi** potencjału Helmholtza.

W przypadku **odwracalnej**, izotermicznej zmiany stanu od 1 do 2 można z (5.92) łatwo wyznaczyć pracę, która w myśl (5.2) jest pracą maksymalną:

$$\int_1^2 dL^\circ = - \int_1^2 dF$$

$$\underline{L_{1-2}^\circ} = \underline{L_{\max_{1-2}}} = F_1 - F_2 \quad (5.93)$$

Praca ta jest pracą ogólną – nie tylko objętościową – może się więc odnosić również do zjawisk np. chemicznych i elektrochemicznych (np. ogniów galwanicznych).

Wzór (5.93) wyjaśnia nazwę: **swobodna energia**, gdyż jej ubytek przekształcić można w całości w pracę.

Biorąc pod uwagę drugi zapis (5.88) ogólnego wyrażenia II ZT, otrzymuje się dla $T = \text{const}$:

$$TdS = d(TS) = dH + dL_t^\circ$$

albo

$$d(TS - H) = dL_t^\circ \quad (5.94)$$

Po wprowadzeniu dla nowej funkcji stanu, pod nazwą: **swobodna entalpia** albo **potencjał termodynamiczny Gibbsa**, oznaczenia:

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS \quad [\text{kJ}] \quad (5.95)$$

otrzymuje się zamiast (5.94):

$$\underline{dL_t^\circ = -dG} \quad (5.96)$$

jako drugi zapis warunku równowagi systemu izotermicznego.

Praca **odwracalnej** przemiany izotermicznej między stanami 1 i 2 wynosi

$$\int_1^2 dL_t^\circ = - \int_1^2 dG$$

czyli

$$L_{t_{1-2}}^\circ = L_{t_{\max 1-2}} = G_1 - G_2 \quad (5.97)$$

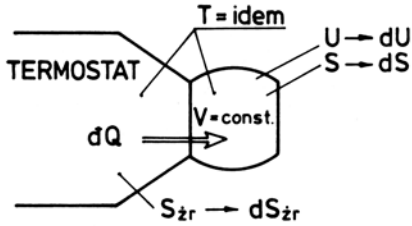
Jest ona równa spadkowi potencjału termodynamicznego Gibbsa albo równa spadkowi swobodnej entalpii. To ostatnie uzasadnia nazwę nowej funkcji, jako tej części entalpii, którą w najkorzystniejszych (bo odwracalnych) warunkach można zamienić w pracę techniczną.

System izotermiczno-izochoryczny jest systemem, w którym:

$$T = \text{const}$$

$$V = \text{const}$$

a więc systemem o sztywnych ściankach w doskonałym kontakcie z termostatem. (rys. 5.37).



Rys. 5.37. System izotermiczno-izochoryczny

Zakłada się wyłączność działań ciepłno-mechanicznych, tj. niewystępowanie zjawisk chemicznych, elektrycznych, magnetycznych i in. W takim przypadku elementarna praca wirtualna:

$$\delta L^0 = PdV = 0 \quad (5.98)$$

a zgodnie z (5.92)

$$dF = 0 \quad (5.99)$$

co oznacza, że funkcja F ma ekstremum – nie wiadomo tylko, czy to jest maksimum czy minimum tej funkcji.

Dlatego zbadamy zmianę entropii systemu odosobnionego, na który składają się: rozważany system o objętości V i termostat o temperaturze T . Niech w tym systemie nastąpi przepływ ciepła dQ (dla wyrównania jakiegoś wahnięcia temperatury podsystemu V) jak na rys. 5.37. Ciepło to w całości podwyższy energię wewnętrzną podukładu V :

$$\delta Q = dU + P dV = dU \quad (5.100)$$

wobec $V = \text{const}$ i $dV = 0$.

Termostat dozna spadku entropii

$$dS_{\text{term}} = -\frac{\delta Q}{T} = -\frac{dU}{T} \quad (5.101)$$

a entropia podsystemu V wzrośnie o dS . Energia swobodna podsystemu V dozna w tym procesie zmiany wynikającej ze zróżniczkowania (5.91) przy $T = \text{const}$:

$$dF = dU - TdS \quad (5.102)$$

Entropia całego systemu odosobnionego jest sumą zmian entropii obu podsystemów:

$$\Sigma dS \equiv dS_{\text{odos}} = dS_{\text{term}} + dS \quad (5.103)$$

a po podstawieniu (5.101) i dalszym przekształceniu:

$$dS_{\text{odos}} = -\frac{\delta Q}{T} + dS = -\frac{dU - TdS}{T}$$

Wykorzystując jeszcze (5.102), otrzymujemy:

$$dS_{\text{odos}} \equiv -\frac{dF}{T} = 0 \quad (5.104)$$

co na mocy (5.99) jest równe zero i świadczy o istnieniu ekstremum entropii tego systemu odosobnionego, dla którego, zgodnie z (5.70), musi to być maksimum. W takim przypadku druga pochodna, a więc i różniczka:

$$d^2S_{\text{odos}} = -\frac{d^2F}{T} < 0 \quad (5.105)$$

musi być mniejsza od zera. Nierówność (5.105) jest spełniona tylko wtedy, gdy

$$d^2F > 0 \quad (5.106)$$

a to oznacza, że przy $dF = 0$ zgodnie z (5.99) funkcja F ma minimum:

$$F = F_{\text{min}} = \text{const} \quad (5.107)$$

Równowagę systemu izotermiczno-izochorycznego charakteryzuje **minimum** energii swobodnej albo potencjału termodynamicznego Helmholtza.

Gdyby było $d^2F > 0$, to energia swobodna byłaby maksymalna: F_{max} , a entropia rozpatrywanego systemu odosobnionego minimalna: $(S_{\text{odos}})_{\text{min}}$ – system byłby w stanie równowagi chwilowej (jak na rys. 5.36b dla systemu mechanicznego), najmniejsza zmiana stanu spowodowałaby wystąpienie nieodwracalnego procesu, w którym entropia S_{odos} by rosła.

System izotermiczno-izobaryczny charakteryzuje się tym, że

$$T = \text{const}$$

$$P = \text{const}$$

co osiągane być może przez kontakt systemu, zamkniętego ruchomym tłokiem (zapewniającym $P = \text{const}$), z termostatem o temperaturze T (rys. 5.38).

Elementarna, wirtualna praca techniczna:

$$dL_t^o = -VdP = 0 \quad (5.108)$$

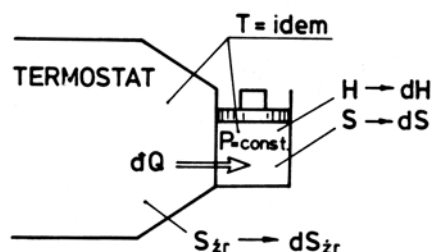
daje z (5.96):

$$dG = 0 \quad (5.109)$$

czyli ekstremum swobodnej entalpii.

Przeprowadzając rozumowanie analogiczne do poprzedniego, ujętego w równaniach (5.100) – (5.107), dochodzi się do

$$\boxed{G = G_{\text{min}} = \text{const}} \quad (5.110)$$



Rys. 5.38. System izotermiczno-izobaryczny

Równowagę systemu izotermiczno-izobarycznego charakteryzuje więc **minimum** entalpii swobodnej albo potencjału termodynamicznego Gibbsa.

Systemami, w których jest jednocześnie $T = \text{const}$ i $P = \text{const}$, są dla przykładu systemy zawierające 2 fazy w stanie równowagi: parę i ciecz, parę i ciało stałe (lód) albo zawierające 3 fazy: parę, ciecz i ciało stałe (punkt potrójny).

5.10. Równania termodynamiczne Maxwella

W dotychczasowym toku wykładu poznaliśmy następujące funkcje stanu:

energię wewnętrzną	U
entalpię	H
entropię	S
energię swobodną	F
entalpię swobodną	G

Wszystkie one mają zgodnie z (1.11) różniczkę zupełną, a ich pochodne mieszane spełniają warunek Schwarz'a (1.12). Możemy więc, wyznaczwszy różniczki zupełne tych funkcji w postaci (1.13), znaleźć w oparciu o warunek Schwarz'a (1.14) związki między tymi funkcjami stanu, zwane równaniami termodynamicznymi Maxwella.

Wyznaczymy poszczególne różniczki zupełne. W przypadku funkcji U i H posłużymy się wyrażeniami ogólnymi II ZT: (5.79) i (5.80) dla przejść odwracalnych:

$$\underline{dU = TdS - PdV} \quad (5.111)$$

$$\underline{dH = TdS + VdP} \quad (5.112)$$

W przypadku funkcji F i G różniczkujemy ich wyrażenia definicyjne (5.91) i (5.95), otrzymując dla pierwszej z nich:

$$F \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

a po uwzględnieniu (5.111):

$$\underline{dF = -PdV - SdT} \quad (5.113)$$

Dla swobodnej entalpii jest:

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

a po uwzględnieniu (5.112):

$$\underline{dG = VdP - SdT} \quad (5.114)$$

Wyrażenia przy pierwszej różniczce po prawej stronie równań (5.111) – (5.114) są pochodnymi: $P(x, y)$ we wzorze (1.13), a przy drugiej różniczce: $Q(x, y)$ w tym wzorze. Utwórzmy więc drugie pochodne mieszane w myśl (1.14) i przyrównajmy je do siebie. Otrzymamy wtedy następujące równania:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (5.115)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (5.116)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (5.117)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (5.118)$$

Wygodniej jest posługiwać się objętością V i entropią S odniesionymi do masy substancji \underline{m} . Wprowadzając odpowiednio masę \underline{m} do tych równań, otrzymuje się równania **Maxwella** w najbardziej znanej postaci:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v \quad (5.119)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P \quad (5.120)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \quad (5.121)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \quad (5.122)$$

Równania te pozwalają na wyprowadzenie wzorów do obliczania poszczególnych funkcji termodynamicznych. Wzory te będą inne niż dotąd poznane lub takie same, ale wyprowadzone na krótszej drodze.

Na przykład dla wyprowadzenia wzoru na entropię dowolnej substancji prostej, potrzebne w (5.27) pochodne cząstkowe wyznacza się od razu jako:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{T}{T} \frac{ds}{dT} = \frac{1}{T} \left(\frac{dq}{dT}\right)_P = \frac{c_P}{T} \quad (5.123)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (5.124)$$

co od razu prowadzi do wzoru (5.38).

Natomiast dla entalpii dowolnej substancji prostej można uzyskać nowy wzór, wychodząc z (5.112):

$$dh = Tds + vdP \quad (5.125)$$

Podstawia się tu ds z równania (5.38) i otrzymuje po uporządkowaniu:

$$dh = c_p(T, P) dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \right] dP \quad (5.126)$$

a po scałkowaniu:

$$h - h_0 = \int_{T_0}^T c_p(T, P_0) dT + \int_{P_0}^P \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \right] dP \quad (5.127)$$

Korzystając z równań Maxwella, można wyprowadzić szereg innych potrzebnych wyrażeń wiążących właściwości substancji prostej, przez co z ograniczonej ilości danych doświadczalnych można stworzyć bogaty zbiór tych właściwości, w szczególności można wyznaczyć wielkości trudne do zmierzenia z wielkości łatwych do zmierzenia.

Równania Maxwella są również przydatne w wyznaczaniu funkcji stanu za pomocą równania stanu danej substancji.

Porównanie wzorów (5.126) i (3.64) prowadzi do wniosku, że

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

a ponieważ współczynnik rozszerzalności objętościowej zdefiniowany jest wzorem (3.5) jako:

$$\beta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

więc

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v(1 - \beta T)$$

co umożliwia obliczanie przyrostów entalpii spowodowanych ciśnieniem (w gazach niedoskonałych) za pomocą znanego współczynnika rozszerzalności objętościowej β . W gazach doskonałych przyrost ten jest, jak łatwo sprawdzić, zerowy.

5.11. Molekularno-statystyczny sens entropii

Dotychczas posługiwaliśmy się pojęciem stanu termodynamicznego, który określany jest przez pomiar dwu lub większej liczby parametrów (rys. 5.39) – jest to więc **stan makroskopowy**. Determinuje on wartości wszystkich funkcji stanu, w tym energii wewnętrznej wynoszącej u_1 [kJ/kg].

Jednakże substancja składa się z **mikrocząsteczek**, które mają w każdej chwili określone energie ruchu i położenia. Te energie zmieniają się co chwila, wskutek wymiany pędu podczas zderzeń molekuł i ich fragmentów jak i wskutek zmian wzajemnego położenia tych cząstek. Zmiana energii cząstki następuje skokowo, o wielkość zwaną **kwantem energii**, tak że energia cząstki jest zawsze wielokrotnością kwantu.

Chwilowy rozkład energii całkowitej u_1 [kJ/kg] pomiędzy poszczególne cząstki oraz rozkład samych cząstek w przestrzeni nazywamy **stanem mikroskopowym ciała**.

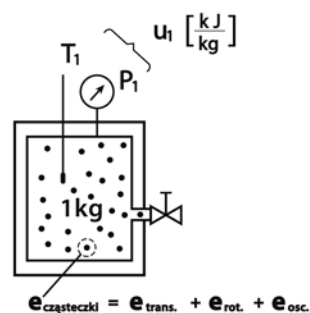
Zasada nieoznaczoności Heisenberga, orzekająca o niemożliwości jednoczesnego dokładnego określenia położenia i prędkości cząstki, prowadzi do tego, że poznawszy dokładną prędkość (a więc i energię) cząstki można określić położenie jedynie przez pewną mikroprzestrzeń, wewnątrz której cząstka ta powinna się znajdować. Tak więc położenia cząstek są również skwantyfikowane, a ich liczba, aczkolwiek ogromna, jest jednak skończona, tak samo jak liczba rozkładów całkowitej energii u_1 pomiędzy cząstkami.

Wskutek ustawicznego ruchu molekuł oraz wymiany energii w zderzeniach co chwilę jest inny zbiór indywidualnych stanów (energii i położenia) molekuł przy niezmięnionej łącznej energii ciała: $u_1 = \text{const}$.

Dla przykładu: w pewnej chwili energia u_1 jest równomiernie rozdzielona na wszystkie cząstki, w innej jedna połowa cząstek ma $2/3 u_1$ a druga połowa $1/3 u_1$, w jeszcze innej chwili energie poszczególnych cząstek wzrastają według postępu arytmetycznego itp.

Rozpatrując z kolei położenie, można wyróżnić taki mikrostan, w którym molekuły rozłożone są równomiernie w objętości gazu, inny w którym 60% molekuł zawartych jest w jednej a 40% w drugiej połowie itd.

Zbiór mikrostanów jest zbiorem dyskretnym, a ilość mikrostanów składających się na dany makrostan jest **skończona**, chociaż wyraża ją ogromna liczba Ω .



Rys. 5.39. Stan makroskopowy zbioru molekuł gazu

Każdy **makrostan 1** ciała fizycznego jest realizowany przez określoną liczbę mikrostanów tego ciała (Ω_1) i liczba ta stanowi wagę statystyczną albo **prawdopodobieństwo termodynamiczne tego makrostanu**.

Prawdopodobieństwo termodynamiczne różni się tym od matematycznego, które jest ułamkiem właściwym (≤ 1), że jest wyrażone ogromną liczbą Ω_1 . O wielkości tej liczby można wyrobić sobie pewne pojęcie, jeżeli weźmie się pod uwagę najpierw liczbę molekuł wypełniających np. 1 um^3 gazu:

$$\frac{v_A}{M \cdot v_0} = \frac{6,023 \cdot 10^{26}}{22,71} = 2,65 \cdot 10^{25}$$

a następnie wyobrazi sobie tę ogromną ilość rozkładów energii i molekuł w przestrzeni, jakim ta wielka liczba molekuł podlega.

Przypuśćmy, że gaz z rys. 5.39 powiększył swą objętość osiągając stan 2, w którym $v_2 > v_1$. Jeżeli przemiana była przy $T_1 = T_2 = \text{const}$, to dla gazów doskonałych i półdoskonałych również $u_1 = u_2 = \text{const}$. Zwiększona objętość gazu stwarza nowe możliwości rozkładu przestrzennego molekuł tak, że $\Omega_2 \gg \Omega_1$. Wobec tego szansa samorzutnego odtworzenia stanu **1** jest w nowych warunkach znikoma – chyba nigdy nie zaobserwuje się przemieszczenia wszystkich molekuł do przestrzeni v_1 , gdyż

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = 10^x$$

gdzie x jest rzędu miliardów. Nawet gdyby taka sytuacja się zdarzyła, to uznalibyśmy ją za błąd pomiarowy.

Tak więc każdy stan następny ma większe prawdopodobieństwo termodynamiczne (większą liczbę rozkładów energii i molekuł w przestrzeni) od poprzedniego.

Inczej mówiąc: zmiana stanu makroskopowego połączona jest ze **wzrostem prawdopodobieństwa termodynamicznego Ω** .

Tak samo zachowuje się entropia systemu odosobnionego, co prowadzi do hipotezy, że entropia systemu odosobnionego S jest jakąś (na razie nieznaną) funkcją prawdopodobieństwa termodynamicznego danego stanu Ω :

$$S = f(\Omega) \quad (5.128)$$

Tym samym entropia staje się miarą prawdopodobieństwa termodynamicznego danego stanu makroskopowego. Hipoteza ta została w pełni potwierdzona przez skutki, jakie wynikają z jej użycia do analizy zjawisk fizycznych.

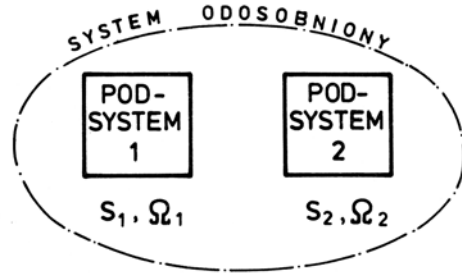
Pozostaje jedynie wyznaczyć postać nieznannej funkcji f , co uczynimy w sposób, jaki to zrobił Max Planck.

Weźmy pod uwagę system **odosobniony** składający się z dwu podsystemów: 1 i 2 (rys. 5.40).

Łączna entropia systemu wynosi

$$S = S_1 + S_2 \quad (5.129)$$

Prawdopodobieństwo termodynamiczne całego systemu Ω wynika z tego, że każdemu mikrostanowi podsystemu 1 przyporządkowuje się kolejno każdy mikrostan podsystemu 2, wobec czego zgodnie z zasadami kombinatoryki



Rys. 5.40. Dwa niezależne systemy ciał tworzące system odosobniony

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2 \quad (5.130)$$

Po podstawieniu (5.128) i (5.130) do (5.129) otrzymuje się:

$$f(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2) \quad (5.131)$$

co różniczkujemy cząstkowo względem Ω_1 (przy $\Omega_2 = \text{const}$), otrzymując:

$$\Omega_2 \cdot f'(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = f(\Omega_1)$$

To różniczkujemy z kolei względem Ω_2 (przy $\Omega_1 = \text{const}$), uzyskując w rezultacie:

$$\Omega_1 \cdot \Omega_2 f''(\Omega_1 \cdot \Omega_2) + f'(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = 0$$

co po uwzględnieniu (5.130) przyjmuje postać:

$$\Omega \cdot f''(\Omega) + f'(\Omega) = 0 \quad (5.132)$$

Rozwiązanie ogólne tego równania różniczkowego drugiego rzędu jest następujące:

$$f(\Omega) = k \cdot \ln \Omega + k_0 \quad (5.133)$$

Wobec zależności (5.128) możemy ten wynik podstawić, z odpowiednimi indeksami i z uwzględnieniem (5.130), do (5.129), by otrzymać:

$$k \ln(\Omega_1 \cdot \Omega_2) + k_0 = k \ln \Omega_1 + k_0 + k \ln \Omega_2 + k_0$$

albo

$$k \cdot \ln(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = k(\ln \Omega_1 + \ln \Omega_2) + k_0$$

co prowadzi do

$$k_0 = 0$$

Ostatecznie otrzymujemy uniwersalną zależność:

$$S = k \cdot \ln \Omega \quad (5.134)$$

Taki sam wzór otrzymał L. Boltzmann (1844-1908) na gruncie mechaniki statystycznej.

W świetle tej zależności **entropia ciała fizycznego jest logarytmem termodynamicznego prawdopodobieństwa stanu**, w jakim ciało się znajduje, przy czym stała k , zwana stałą Boltzmanna, jest uniwersalną stałą niezależną od rodzaju substancji. To ostatnie pozwala wyznaczyć stałą k za pomocą najwygodniejszej substancji, jaką jest gaz doskonały – otrzymuje się wówczas:

$$k = \frac{\tilde{R}}{\nu_A} = \frac{8314,3}{6,023 \cdot 10^{26}} = 1,380 \cdot 10^{-23} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right]$$

W związku z powyższym można również odpowiednio sformułować **II zasadę termodynamiki**:

Każdy system odosobniony dąży samorzutnie (w wyniku procesów nieodwracalnych) do stanu o najwyższym prawdopodobieństwie termodynamicznym (Ω_{\max}). Natomiast w procesach odwracalnych prawdopodobieństwo termodynamiczne systemu odosobnionego nie ulega zmianie.

W procesach odwracalnych stan późniejszy musi mieć to samo prawdopodobieństwo co poprzedni, bo inaczej nie byłby możliwy samorzutny powrót do stanu poprzedniego.

System odosobniony, który osiągnął Ω_{\max} , znajduje się w równowadze wewnętrznej, tzn. nie wykazuje jakichkolwiek rozkładów parametrów makroskopowych – wszystkie są wyrównane i określone pojedynczymi liczbami. Stan równowagi trwałej jest **najbardziej prawdopodobnym** stanem systemu odosobnionego.

Jednocześnie w stanie równowagi występuje **największe nieuporządkowanie** systemu odosobnionego, a chaotyczny ruch cząstek w całej objętości daje efekt makroskopowy w postaci wyrównanych w całej objętości parametrów. Samorzutne uporządkowanie np. przez rozdział cząstek o wyższej energii kinetycznej, a tym samym i temperaturze, od cząstek o niższej energii i temperaturze jest bardzo mało prawdopodobne. System odosobniony dążąc do stanu o najwyższej entropii i najwyższym prawdopodobieństwie dąży tym samym do stanu o najwyższym nieuporządkowaniu. Natomiast największe uporządkowanie (przestrzenne) wykazuje kryształ, który topiąc się, a następnie parując zmierza do stanu maksymalnego nieuporządkowania – aby do tego doszło, muszą wystąpić zmiany warunków na granicy systemu.

Przekazywanie energii na sposób ciepła związane jest z chaotycznymi ruchami cząstek, natomiast przekazywanie jej na sposób pracy wymaga uporządkowanego ruchu cząstek (w kierunku ruchu np. tłoka w cylindrze). Z tej przyczyny te dwa sposoby zmiany energii systemu nie są równoważące.

Zależność (5.134) umożliwia obliczenie prawdopodobieństwa termodynamicznego stanu gazu np. w warunkach otoczenia.

Wtedy entropia bezwzględna 1 m³ gazu wynosi

$$S = 1 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} = 1000 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

wobec czego

$$\Omega = e^{\frac{S}{k}} = e^{\frac{1000}{1.38} \cdot 10^{23}} \approx e^{(10)^{26}}$$

co jest liczbą niewyobrażalnie wielką i stanowi ilość wszystkich możliwych mikrostanów składających się na założony wyżej makrostan gazu.

6. EGZERGIA

6.1. Egzergia substancji i ciepła

Jedną z konsekwencji II zasady termodynamiki było udowodnione twierdzenie, że praca wykonana przez substancję odbywającą **odwracalną** przemianę między dwoma stanami 1 i 2 jest zawsze większa od pracy uzyskanej w jakichkolwiek przemianach nieodwracalnych (rzeczywistych) między tymi stanami i jest pracą **maksymalną**, jaką można by uzyskać, gdy zmienia się stan tej substancji od 1 do 2.

Określając stan 2 przez temperaturę otoczenia T_{ot} i ciśnienie substancji w otoczeniu P_{ot} dochodzimy do pojęcia **egzergii**, czyli **pracy maksymalnej**, jaką można otrzymać z ciała fizycznego dążącego na drodze przemian odwracalnych do równowagi z otoczeniem, przy ewentualnym wykorzystaniu bezwartościowego ciepła z otoczenia.

Ta praca maksymalna, jako odwracalna, nie jest pracą realną, ale maksymalną zdolnością do wykonania pracy, która będzie zrealizowana w takim stopniu, w jakim konstruktor i użytkownik urządzenia ograniczą nieodwracalności przemian rzeczywistych.

Ciało fizyczne, które może wykonać pracę maksymalną równoznaczną z egzergią, dzięki temu że nie jest w równowadze z otoczeniem, można wykorzystać dwojako do wykonania pracy:

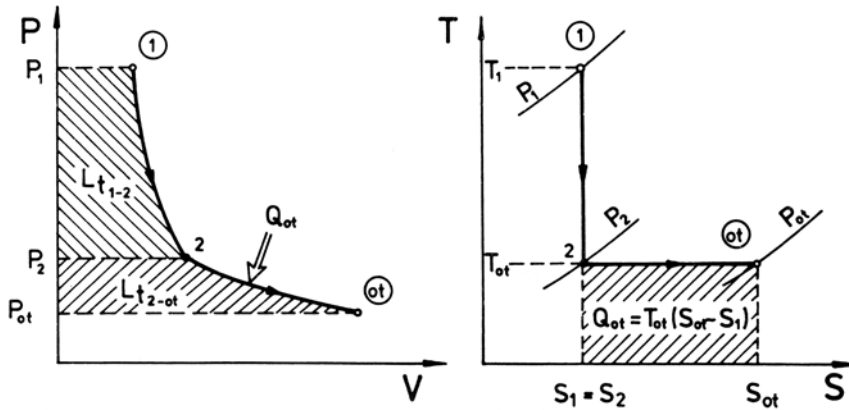
- bezpośrednio jako substancję roboczą o masie m w jakimś silniku,
- pośrednio jako zasobnik (źródło) energii termicznej do zasilenia prawobieżnego obiegu termodynamicznego ciepłem Q_d .

W pierwszym przypadku mamy do czynienia z egzergią substancji o parametrach T_1 i P_1 , w drugim z egzergią ciepła pobieranego ze źródła o temperaturze T .

Egzergia substancji

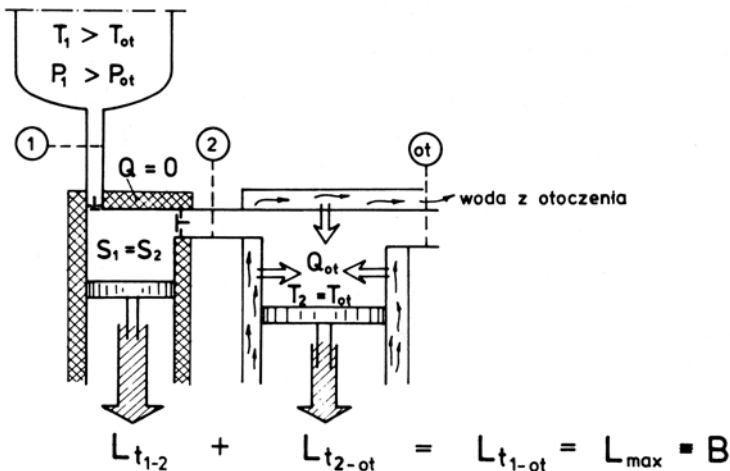
Egzergia substancji mającej parametry T_1 i P_1 , różne od parametrów otoczenia, może być wyznaczona przez obliczenie pracy odwracalnych przemian, zmierzających do zrównania parametrów z otoczeniem:

$$T_1 \rightarrow T_{ot} \quad P_1 \rightarrow P_{ot}$$



Rys. 6.1. Przejście odwracalne substancji lotnej: izentropą i izotemą od dowolnego stanu do stanu otoczenia

Takimi odwracalnymi przemianami są **izentropa**, w której $T_1 \rightarrow T_{ot}$, a następnie **izoterma** $T_{ot} = \text{const}$, w której $P_2 \rightarrow P_{ot}$ (rys. 6.1). Obie przemiany są odwracalne, jeżeli nie występuje tarcie, a doprowadzanie ciepła z otoczenia, do substancji odbywającej przemianę izotermiczną, odbywa się bez spadku temperatury. Przemiany te mogą się odbywać w silniku 2-cylindrowym (rys. 6.2) – każda w oddzielnym cylindrze: izentropowa w cylindrze doskonale izolowanym, izotermiczna na gazie częściowo rozprężonym (stąd większa średnicy cylindra), będącym w doskonałym kontakcie termicznym z otoczeniem, np. z wodą z otoczenia.



Rys. 6.2. Maszyna mogąca realizować przemiany z rys. 6.1 wg J. Madejskiego

Cykl roboczy pierwszego cylindra daje pracę techniczną:

$$L_{t_{1-2}} = H_1 - H_2 \quad (6.1)$$

Z drugiego cylindra otrzymuje się pracę, którą dla dowolnej substancji wyznaczyć należy z równania I zasady termodynamiki:

$$Q_{2-ot} = H_{ot} - H_2 + L_{t_{2-ot}} \quad (6.2)$$

czyli

$$L_{t_{2-ot}} = H_2 - H_{ot} + Q_{2-ot} \quad (6.3)$$

Ciepło pobrane z otoczenia można, zgodnie z rys. 6.1, wyrazić jako:

$$Q_{2-ot} = T_{ot} \cdot (S_{ot} - S_2) = T_{ot} \cdot (S_{ot} - S_1) \quad (6.4)$$

co po podstawieniu do (6.3) daje

$$L_{t_{2-ot}} = H_2 - H_{ot} + T_{ot} \cdot (S_{ot} - S_1) \quad (6.5)$$

Sumaryczna praca techniczna obydwu przemian odwracalnych jest pracą maksymalną, czyli egzergią substancji w stanie 1 i wynosi

$$\underline{B \equiv L_{\max} = H_1 - H_{ot} + T_{ot} \cdot (S_{ot} - S_1) \text{ [kJ]}} \quad (6.6)$$

albo po obustronnym podzieleniu przez masę substancji m:

$$\boxed{b \equiv l_{\max} = h_1 - h_{ot} + T_{ot}(s_{ot} - s_1) \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right]} \quad (6.7)$$

co jest egzergią jednostkową.

Przy danych parametrach otoczenia jest egzergia funkcją stanu (1) rozpatrywanej substancji; tą samą funkcją stanu jest praca maksymalna, która nie jest funkcją przemiany, gdyż każda przemiana odwracalna daje tę samą (maksymalną) ilość pracy.

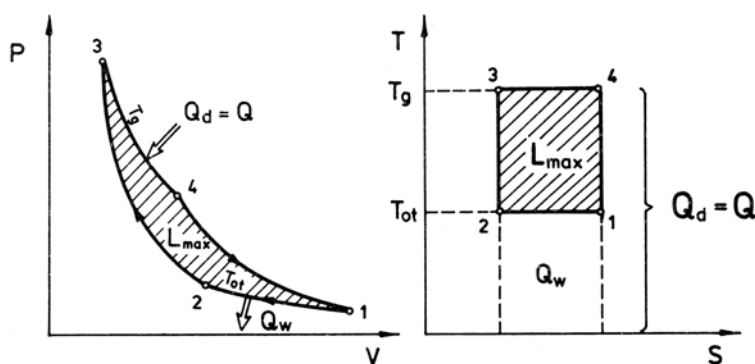
Znając egzergię jednostkową b oblicza się egzergię całkowitą ze wzoru:

$$\underline{B = m \cdot b \text{ [kJ]}} \quad (6.8)$$

Egzergia ciepła

Egzergia ciepła pobranego ze źródła o temperaturze T jest równa pracy maksymalnej, jaką może wykonać obieg prawobieżny zasilony tym ciepłem, jeżeli procesy doprowadzenia i wyprowadzenia ciepła oraz wszystkie przemiany obiegu zrealizowane zostaną odwracalnie. Przy zadanych temperaturach T i T_{ot} wszystkie obiegi odwracalne mają tę samą sprawność równą:

$$\eta_{\max} \Big|_{T_{ot}} = 1 - \frac{T_{ot}}{T} \quad (6.9)$$



Rys. 6.3. Egzergia ciepła jako praca maksymalna odwracalnego obiegu Carnota

Tak więc egzergia ciepła Q pobranego ze źródła o temperaturze T wynosi

$$B \equiv L_{\max} = \left(1 - \frac{T_{ot}}{T}\right) Q \quad (6.10)$$

Przykładem technicznego systemu, który kosztem ciepła Q wytwarza pracę L_{\max} , może być czterocylindrowy silnik realizujący obieg Carnota, pokazany schematycznie na rys. 4.24. W każdym z cylindrów odbywa się jedna z przemian pokazanych na rys. 6.3 – w tym celu dwa cylindry są w pełni izolowane, by zapewnić adiabatyczność przemian, a dwa są w doskonałym kontakcie termicznym ($\Delta T = 0$) z zasobnikami energii cieplnej: górnym o temperaturze T i dolnym (otoczeniem) o temperaturze T_{ot} .

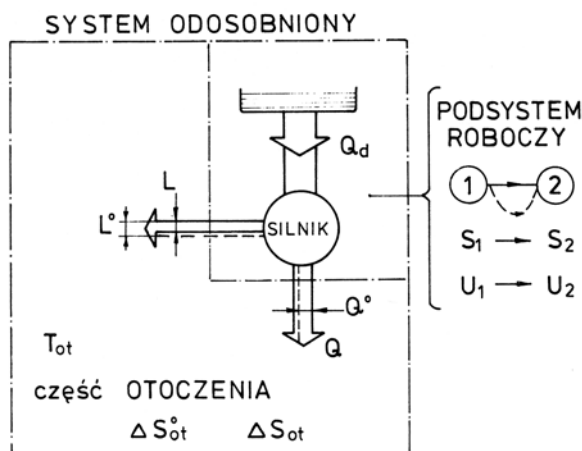
6.2. Prawo Gouy–Stodoli

Przedmiotem prawa Gouy–Stodoli jest zmniejszenie pracy spowodowane przez nieodwracalności, a więc strata energii w procesach naturalnych.

Z poprzedniego wiemy, że dodatnia praca przemiany rzeczywistej L_{1-2} jest zawsze mniejsza od pracy przemiany odwracalnej między tymi samymi stanami krańcowymi L_{1-2}° . Spowodowane to jest nieodwracalnościami występującymi w procesach rzeczywistych – miarą wielkości tych nieodwracalności jest, jak stwierdziliśmy uprzednio, łączny przyrost entropii wszystkich ciał biorących udział w procesie: $\Sigma \Delta S_i$. Musi więc istnieć związek

$$\Delta L = L_{1-2}^{\circ} - L_{1-2} = f(\Sigma \Delta S_i) \quad (6.11)$$

Aby tę zależność wyznaczyć, weźmy pod uwagę system odosobniony składający się z dwu podsystemów: roboczego i tej części otoczenia, która bierze udział w procesie (rys. 6.4).



Rys. 6.4. Odwracalne i nieodwracalne przejście $1 \rightarrow 2$ systemu odosobnionego składającego się z podsystemu roboczego i wystarczającego dużej części otoczenia

Niech w tym systemie dokona się przemiana od stanu 1 do stanu 2 dwukrotnie: raz odwracalnie, a raz nieodwracalnie. W pierwszym przypadku silnik wykonuje obieg odwracalny (np. obieg Carnota), dający większą pracę L° i mniejsze ciepło Q° , a w drugim dowolny obieg nieodwracalny (np. obieg Otto), dający mniejszą pracę L i większe ciepło do otoczenia Q . Dla podukładu roboczego zapis pierwszej zasady termodynamiki ma w przypadku nieodwracalnym następującą postać:

$$-Q = U_2 - U_1 + L \quad (6.12)$$

albo

$$U_1 - U_2 = Q + L \quad (6.13)$$

Ten spadek energii wewnętrznej jest oczywiście jednakowy w obu przypadkach, gdyż stany 1 i 2 podsystemu roboczego są jednakowe. Dla przypadku odwracalnego mamy:

$$U_1 - U_2 = Q^\circ + L^\circ \quad (6.14)$$

Po przyrównaniu stronami (6.13) i (6.14) otrzymuje się:

$$Q^\circ + L^\circ = Q + L \quad (6.15)$$

albo

$$L^\circ - L \equiv \Delta L = Q - Q^\circ (\equiv \Delta Q) \quad (6.16)$$

co oznacza, że zmniejszenie otrzymywanej pracy wskutek nieodwracalności ΔL jest równe zwiększeniu ilości ciepła oddawanego przez podsystem roboczy do otoczenia.

Otoczenie przyjmuje ciepło Q i powiększa swoją entropię o wartość

$$\Delta S_{\text{ot}} = \frac{Q}{T_{\text{ot}}} \quad (6.17)$$

a w przypadku odwracalnym o

$$\Delta S_{\text{ot}}^\circ = \frac{Q^\circ}{T_{\text{ot}}} \quad (6.18)$$

Wyznamy Q wzgl. Q° z (6.17) i (6.18) i podstawmy do (6.16) – otrzymamy wtedy:

$$\Delta L = T_{\text{ot}}(\Delta S_{\text{ot}} - \Delta S_{\text{ot}}^\circ) \quad (6.19)$$

Rozpatrzmy teraz zmianę entropii całego systemu odosobnionego. Jest ona sumą przyrostów entropii: podsystemu roboczego $S_2 - S_1$ i otoczenia ΔS_{ot} wzgl. $\Delta S_{\text{ot}}^\circ$.

Analityczny zapis drugiej zasady termodynamiki dla przypadku nieodwracalnego:

$$S_2 - S_1 + \Delta S_{\text{ot}} = \Sigma \Delta S > 0 \quad (6.20)$$

i dla przypadku odwracalnego:

$$S_2 - S_1 + \Delta S_{\text{ot}}^\circ = 0 \quad (6.21)$$

dają po odjęciu (6.21) od (6.20):

$$\Delta S_{\text{ot}} - \Delta S_{\text{ot}}^\circ = \Sigma \Delta S$$

co po podstawieniu do (6.19) daje poszukiwaną zależność:

$$\Delta L \equiv L^\circ - L = T_{ot} \cdot \Sigma \Delta S \quad (6.22)$$

wyrażającą prawo Gouy–Stodoli, według którego zmniejszenie pracy wskutek nieodwracalności jest proporcjonalne do sumy przyrostów entropii wszystkich ciał biorących udział w procesie.

Zmniejszenie pracy wskutek nieodwracalności ΔL jest równoznaczne ze stratą egzergii ΔB i obejmuje stratę już wykonanej pracy wskutek zachodzących zjawisk dysypacyjnych (tarcia i ciepła Joule'a) jak również stratę **możliwości** wykonania pracy wskutek nieodzownych, skończonych sił napędowych w procesach wyrównawczych (spadki temperatur, ciśnień etc).

To zmniejszenie pracy ΔL uwidacznia się, zgodnie z (6.16), w zwiększonej ilości ciepła ΔQ oddawanego do otoczenia: wodzie lub powietrzu, chłodzącym podsystem roboczy.

6.3. Bilans egzergii

Egzergia nie podlega, w przeciwieństwie do energii, prawu zachowania. W procesach naturalnych, zachodzących zawsze nieodwracalnie, **części egzergii znika (zużywa się)**, przekształcając się w **anergię**, tj. bezwartościową część energii, i to w stopniu określonym przez nieodwracalności procesu zgodnie z prawem Gouy–Stodoli (6.22). Bezwartościową energią jest energia termiczna otoczenia – pobrane z tego źródła, mającego temperaturę T_{ot} , ciepło ma zgodnie ze wzorem (6.10), egzergię równą zero.

Tak więc bilans egzergii nie zamyka się i dopiero uwzględnienie strat egzergii ΔB pozwala napisać równanie:

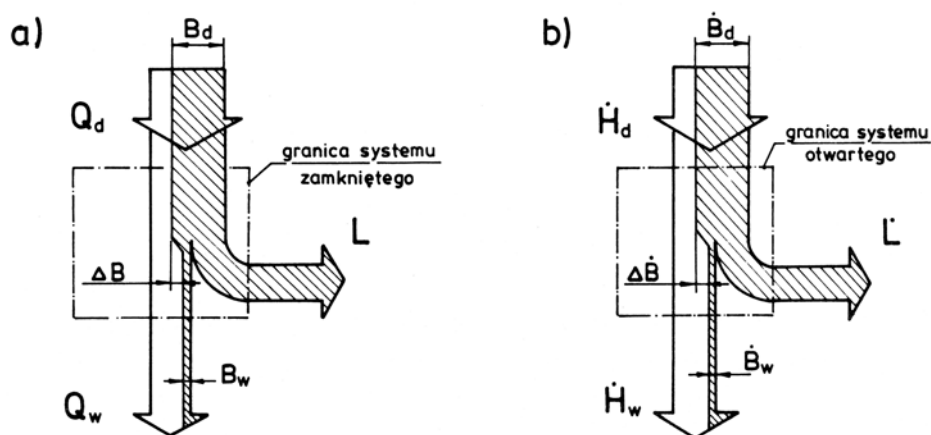
$$B_d = L + B_w + \Delta B \quad (6.23)$$

w którym: B_d – jest egzergią doprowadzoną,
 B_w – egzergią wyprowadzoną z systemu.

Bilans egzergii na tle bilansów energii dla systemu zamkniętego (a), który realizuje obieg motoryczny, i dla systemu otwartego (b), którym jest silnik przepływowy zasilany strumieniem substancji \dot{m} [kg/s], przedstawia rys. 6.5.

Równanie (6.23) umożliwia wyznaczenie straty egzergii

$$\underline{\underline{\Delta B = B_d - B_w - L}} \quad (6.24)$$



Rys. 6.5. Bilanse egzergy na tle bilansów energetycznych: systemu zamkniętego (a) i otwartego (b)

Jej wartość musi oczywiście być taka sama jak wyznaczona z prawa Gouy–Stodoli: wzór (6.22)

6.4. Sprawność egzergy

Sprawność określa, ogólnie biorąc, stosunek korzyści (efektów) do nakładów. Jeżeli nakładem jest ciepło, jak to było w obiegach motorycznych, to mówimy wtedy o **sprawności termicznej**:

$$\eta = \frac{L}{Q_d} = \frac{\dot{L}}{\dot{Q}_d} \leq \eta_{\max} \Big|_{T_{\text{ot}}}^T \quad (6.25)$$

Sprawność ta osiąga wartość maksymalną w przypadku obiegu realizowanego odwracalnie:

$$\eta_{\max} \Big|_{T_{\text{ot}}}^T = \frac{L_{\max}}{Q_d} = 1 - \frac{T_{\text{ot}}}{T} < 1 \quad (6.26)$$

Tak więc sprawność termiczna silnika cieplnego może w przypadku idealnym osiągać η_{\max} , ale nigdy nie może osiągnąć liczby jeden (byłoby to wtedy perpetuum mobile II rodzaju).

Od pojęcia sprawności oczekuje się jednak, że może ona w przypadku idealnym osiągnąć liczbę 1. Ten postulat spełnia **sprawność egzergy**, w której nakładem jest wartościowa część doprowadzonej energii cieplnej, czyli egzergia:

$$\eta_B = \frac{L}{B_d} = \frac{L}{L_{\max}} = \frac{\dot{L}}{\dot{B}_d} \leq 1 \quad (6.27)$$

Wartość tej sprawności daje bezpośrednią orientację w stopniu doskonałości urządzenia; np. $\eta_B = 0,7$ świadczy o odległości 0,3 (30%) od ideału.

Sprawności egzergetyczne obiegów termodynamicznych

Dla obiegów termodynamicznych można wyprowadzić proste wyrażenia do obliczania sprawności egzergetycznej. Rozpatrzmy kolejno obiegi prawo- i lewobieżne.

Obiegi prawobieżne charakteryzuje sprawność **termiczna**:

$$\eta = \frac{l_{ob}}{q_d} = \frac{L_{ob}}{Q_d} = \frac{\dot{L}_{ob}}{\dot{Q}_d} \quad (6.28)$$

Natomiast sprawność **egzergetyczną** wyraża wzór (6.27), w którym występuje egzergia B_d ciepła doprowadzonego ze źródła o temperaturze T wyrażona wzorem (6.10):

$$\eta_B = \frac{L_{ob}}{B_d} = \frac{L_{ob}}{\left(1 - \frac{T_{ot}}{T}\right) Q_d} = \frac{\eta}{\eta^o} \quad (6.29)$$

A więc sprawność egzergetyczną obiegu motorycznego wyraża stosunek sprawności termicznej tego obiegu do sprawności obiegu odwracalnego, np. Carnota, włączonego między to samo źródło ciepła o temperaturze T i otoczenie:

$$\eta_B = \frac{\eta}{\eta_{max}} \Big|_{T_{ot}} = \frac{\eta}{\eta^o} \Big|_{T_{ot}} \leq 1 \quad (6.30)$$

Obiegi lewobieżne charakteryzują sprawności **termiczne** ε wg (4.54) i (4.55), które w przypadku chłodniczej pompy ciepła mogą być większe od jedności:

$$\varepsilon = \frac{Q_d}{|L_{ob}|} \geq 1 \quad (6.31)$$

a w przypadku grzejnej pompy ciepła są zawsze większe od jedności:

$$\varepsilon_g = \frac{|Q_w|}{|L_{ob}|} = \frac{|Q_w|}{|Q_w| - Q_d} > 1 \quad (6.32)$$

Tak więc nie spełniają one wymagań, by sprawność mieściła się w przedziale 0...1.

Przez odniesienie sprawności termicznych do sprawności maksymalnych, tj. do sprawności odpowiednich obiegów realizowanych odwracalnie, otrzymuje się, analogicznie do (6.30), wzór obliczeniowy na **sprawność egzergetyczną** obiegu lewobieżnego:

$$\varepsilon_B = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\max}} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon^{\circ}} \leq 1 \quad (6.33)$$

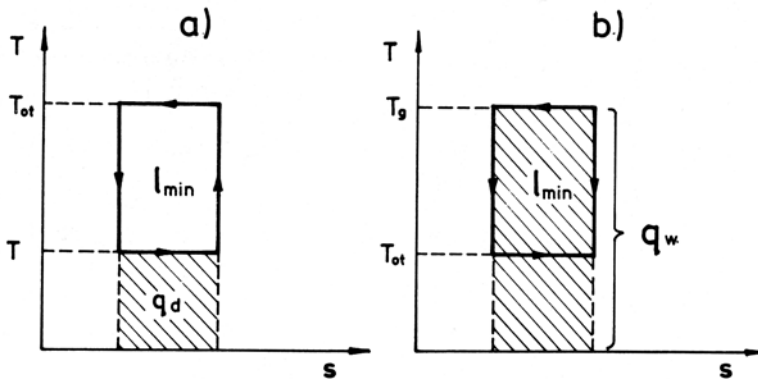
w którym dla **chłodniczej** pompy ciepła przy temperaturze dolnego zasobnika energii cieplnej wynoszącej T mamy:

$$\varepsilon^{\circ} = \frac{q_d}{|l_{\min}|} = \frac{T}{T_{ot} - T} \quad (6.34)$$

a dla **grzejnej** pompy ciepła, ogrzewającej pomieszczenie o temperaturze T_g :

$$\varepsilon^{\circ} = \frac{|q_w|}{|l_{\min}|} = \frac{T_g}{T_g - T_{ot}} \quad (6.35)$$

Odwracalne obiegi Carnota osiągające powyższe sprawności pokazane są w układzie T - s na rys. 6.6.



Rys. 6.6. Lewobieżne, odwracalne obiegi Carnota: chłodniczej (a) i grzejnej (b) pompy ciepła

Dla udowodnienia powyższego wzoru obliczeniowego na sprawność egzergytną dokonamy przekształceń wzoru **definitywnego**:

$$\varepsilon_B \stackrel{\text{def}}{=} \frac{B_{\text{WYTW}}}{L_{\text{ob}}} \quad (6.36)$$

Jako korzyść występuje tu egzergia (B_{WYTW}) wytworzona przez działanie pompy ciepła.

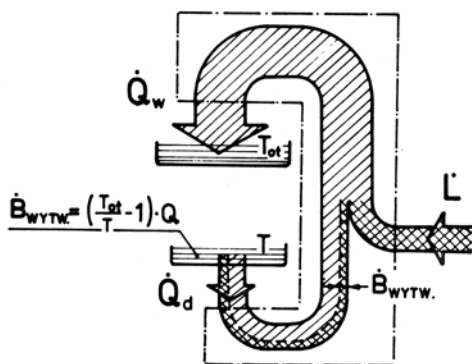
W przypadku **grzejnej** pompy ciepła jest to praca maksymalna, jaką można wytworzyć w umyślnym odwracalnym obiegu motorycznym zasilonym ciepłem Q_w , dostarczonym uprzednio do pomieszczenia o temperaturze T_g przez pompę ciepła:

$$B_{\text{WYTW}} \equiv L_{\text{max}} = \eta^{\circ} \Big|_{T_{\text{ot}}}^{T_g} \cdot Q_w = \left(1 - \frac{T_{\text{ot}}}{T_g}\right) Q_w = \frac{Q_w}{\frac{T_g}{T_g - T_{\text{ot}}}}$$

Podstawienie tego do (3.36) daje w połączeniu z (6.35), jako wynik ostateczny, sprawność egzergytną wyrażoną wzorem (6.33).

Nieco trudniejsze jest wyznaczenie B_{WYTW} w przypadku **chłodniczej** pompy ciepła.

Tu wytworzenie egzergii polega na stworzeniu w dolnym, niskotemperaturowym zasobniku energii cieplnej (w komorze chłodniczej) pojemności cieplnej równej ciepłu doprowadzonemu do obiegu pompy ciepła Q_d (rys. 6.7). Tę pojemność cieplną można wykorzystać do wykonania pracy L_{max} w ten sposób, że oddzielny, wymaginowany, odwracalny obieg motoryczny zasilany ciepłem Q_{ot} z otoczenia może do niej odprowadzić swoje ciepło odpadowe, czyli ciepło wyprowadzone, równe ilościowo Q_d .



Rys. 6.7. Egzergia wytworzona przez wyprowadzenie ciepła Q_d z niskotemperaturowego zasobnika energii (chłodni)

Wytworzona w tym obiegu praca maksymalna jest właśnie egzergią wytworzoną:

$$B_{\text{WYTW}} \equiv L_{\text{max}} = \eta^{\circ} Q_{\text{ot}} \quad (6.37)$$

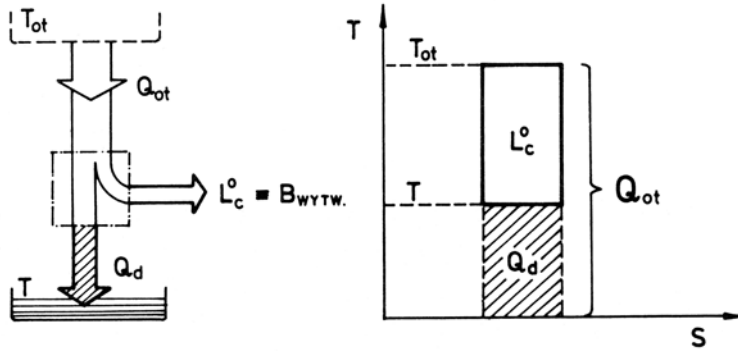
Ilustruje to rys. 6.8, w którym tym wymaginowanym motorycznym obiegiem odwracalnym jest obieg Carnota.

Dla tego obiegu pomocniczego jest oczywiście

$$Q_{\text{ot}} = L_{\text{max}} + Q_d = \eta^{\circ} Q_{\text{ot}} + Q_d$$

z czego

$$Q_{\text{ot}} = \frac{Q_d}{1 - \eta^{\circ}} \quad (6.38)$$



Rys. 6.8. Wytworzenie energii B_{WYTW} przez prawobieżny, odwracalny obieg Carnota

a po podstawieniu tego do (6.37) otrzymuje się:

$$B_{WYTW} = \frac{\eta^o}{1 - \eta^o} Q_d \quad (6.39)$$

co po prostych przekształceniach z użyciem

$$\eta^o = 1 - \frac{T}{T_{ot}} \quad (6.40)$$

proceedzi do wyrażenia

$$B_{WYTW} = \frac{Q_d}{\frac{T}{T_{ot} - T}} = \frac{Q_d}{\varepsilon^o} \quad (6.41)$$

w którym do mianownika wprowadzono skrót (6.34).

Po podstawieniu (6.41) do wzoru definicyjnego (6.36) otrzymuje się, po uwzględnieniu (6.31), wzór obliczeniowy (6.33), dowodząc tym samym jego słuszności.

7. WŁAŚCIWOŚCI JEDNOSKŁADNIKOWYCH PAR NASYCONYCH

7.1. Proces izobarycznego parowania

Rozpatrzmy zachowanie się cieczy zamkniętej w cylindrze tłokiem, mającym (wraz z obciążnikiem) ciężar G [kN]. Tłok wywiera na substancję, na której spoczywa, ciśnienie

$$P = \frac{G}{A} = \frac{G}{\frac{\pi d^2}{4}} = \text{const}$$

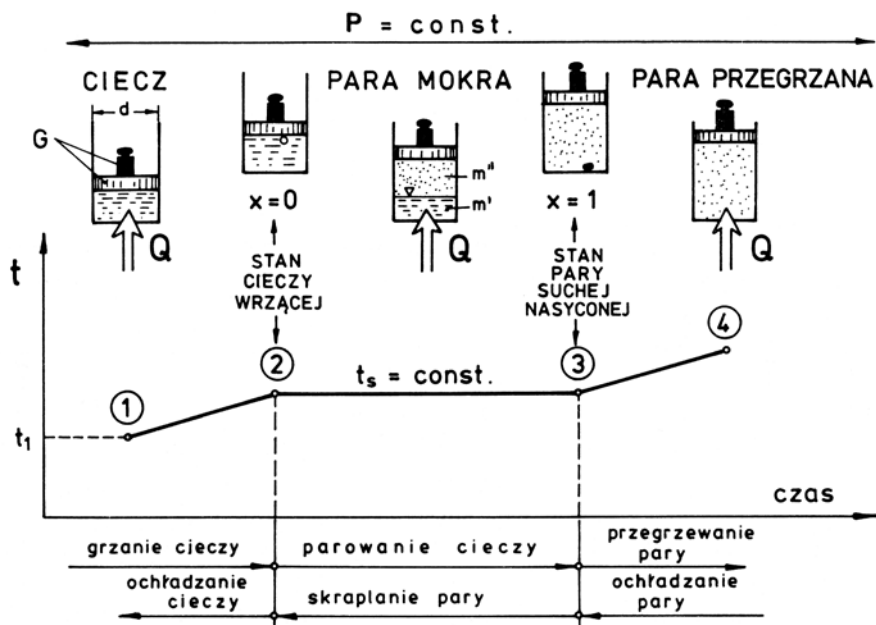
które, dzięki stałości G i d pozostaje stałe w całym dalszym procesie (rys. 7.1).

Po włączeniu ogrzewania zaobserwuje się wzrastanie temperatury cieczy, które zakończy się z chwilą powstania pierwszych pęcherzyków pary (punkt pęcherzyków) – od tej chwili temperatura cieczy i pary (jednakowa dla obydwu faz) pozostaje stała, a kontynuowanie grzania powoduje ubywanie masy cieczy i przyrastanie masy pary. Ta dwufazowa mieszanina **cieczy wrzącej i pary suchej nasyconej** o jednakowym ciśnieniu i jednakowej temperaturze, ale rozmaitych proporcjach masowych między fazami, nazywa się **parą mokrą**.

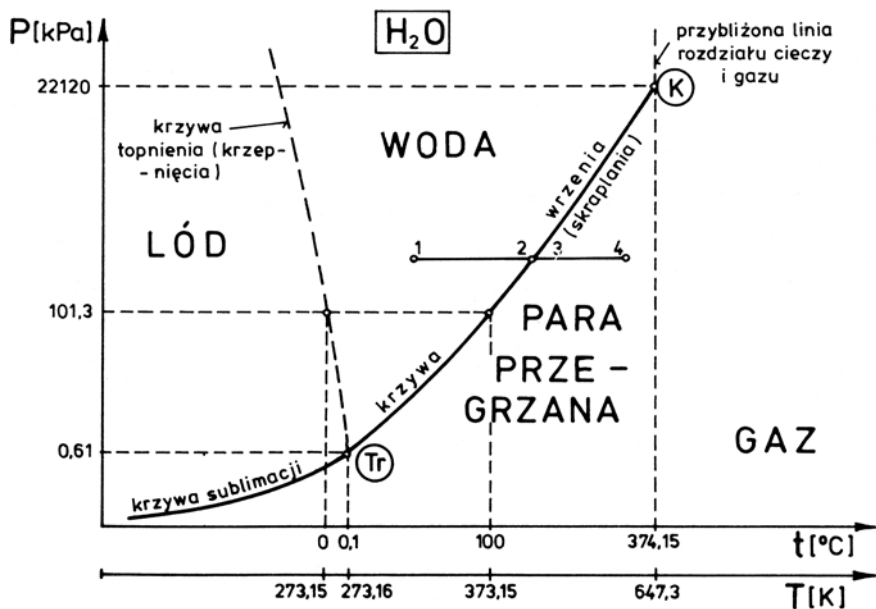
Gdy odparuje reszta cieczy, to powstała para ma jeszcze początkowo temperaturę nasycenia $T_s(t_s)$ i jest **parą suchą nasyconą** a następnie, przy utrzymującym się ogrzewaniu, wykazuje wzrost temperatury. Ta para mająca temperaturę wyższą od temperatury nasycenia przy tym samym ciśnieniu, jest **parą przegrzaną**.

Odwrócenie procesu przez włączenie chłodzenia powoduje ochładzanie pary przegrzanej do temperatury nasycenia i skroplenie pierwszej porcji pary suchej nasyconej tworząc parę mokrą, następnie dalsze skraplanie pary aż do całkowitego jej przekształcenia w ciecz o temperaturze nasycenia, a przy utrzymującym się chłodzeniu cieczy dalsze obniżane temperatury tej cieczy.

Temperatura wrzenia wody albo skraplania pary, czyli **temperatura nasycenia**, jest zależna od **ciśnienia**. Wiadomo na ogół, że woda wrze w temperaturze 100°C pod ciśnieniem $101,325 \text{ kPa} = 760 \text{ mm Hg}$. Jeżeli ciśnienie



Rys. 7.1. Procesy izobarycznego wytworzenia pary przegrzanej i jej powrotnego skroplenia

Rys. 7.2. Krzywa nasycenia dla H_2O

jest wyższe, to również temperatura nasycenia jest wyższa – pokazuje to dla H_2O wykres na rys. 7.2.

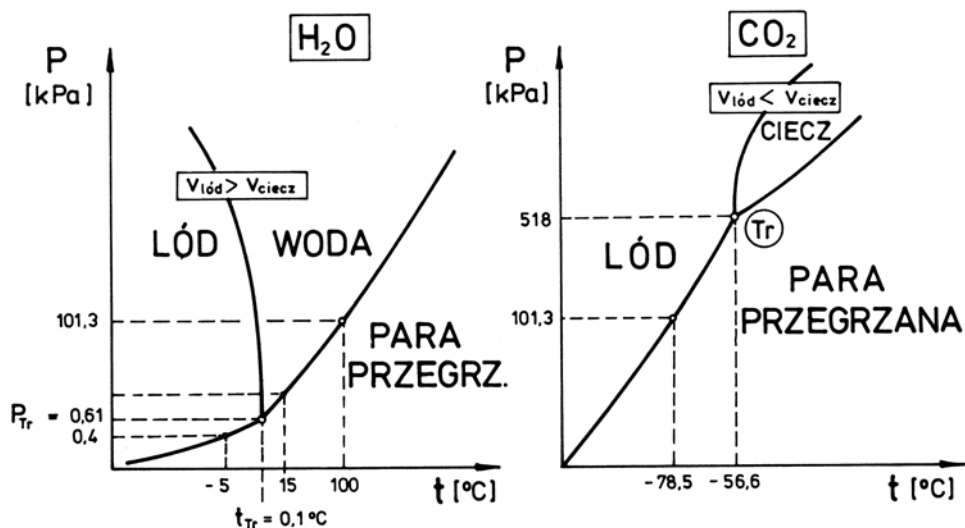
Krzywa nasycenia, która przyporządkowuje każdej temperaturze odpowiednie ciśnienie nasycenia (lub każdemu ciśnieniu odpowiednią temperaturę nasycenia), składa się z dwu części: **krzywej wrzenia (skraplania)** między punktami K i T_r oraz krzywej sublimacji poniżej punktu T_r . Punkt K jest **punktem krytycznym** odpowiadającym stanowi krytycznemu, w którym gęstość cieczy jest taka sama jak gęstość pary albo inaczej mówiąc objętości właściwe cieczy i pary są jednakowe – przy zmianie stanu skupienia nie pojawia się powierzchnia rozdziału faz.

Punkt T_r jest **punktem potrójnym** wyznaczającym te wartości temperatury i ciśnienia, dla których współlistnieją w równowadze 3 fazy: stała (lód), ciekła i lotna (parowa).

Poniżej punktu potrójnego przebiega **krzywa sublimacji** wyznaczająca parametry przejścia fazowego: ciało stałe (lód) – para lub na odwrót.

Z punktu potrójnego T_r wychodzi jeszcze trzecia linia: jest to **krzywa topnienia** (krzepnięcia) wyznaczająca parametry przejścia fazowego: ciało stałe (lód) – ciecz.

Umowną linią rozgraniczającą punkty odpowiadające stanom pary przegrzanej od tych dla gazu jest izoterma $T_k = \text{const}$.



Rys. 7.3. Porównanie krzywych nasycenia H_2O i CO_2

Krzywa nasycenia przebiega tym wyżej (w wyższych, dla danej temperatury ciśnieniach), im substancja jest **łatwiej wrząca**. Ilustruje to rys. 7.3, na którym pokazano krzywe dla H_2O i CO_2 . Punkt potrójny dla łatwiej

wrzącego CO_2 leży znacznie wyżej: 518 kPa przy $-56,6^\circ\text{C}$ od ciśnienia nasycenia H_2O przy tej temperaturze, skoro już przy -20°C jest dla H_2O zaledwie 0,10 kPa; natomiast przy tym samym ciśnieniu, np. 101,4 kPa temperatura nasycenia CO_2 wynosi $-78,5^\circ\text{C}$, a dla H_2O : $+100^\circ\text{C}$.

Uwagę zwracają na rys. 7.3 odmienne przebiegi krzywych topnienia (krzepnięcia): regułą jest nachylony w prawo przebieg, jaki wykazuje krzywa dla CO_2 , natomiast ochylony w lewo przebieg dla H_2O jest wyjątkiem. Wiąże się to z charakterystycznym dla H_2O wzrostem objętości lodu w stosunku do objętości wody (powodującym m.in. pęknięcie na mrozie naczyń szklanych wypełnionych wodą) – ściśle uzasadnienie tego podane jest dalej.

Odchylenie w lewo krzywej topnienia wyjaśnia, dlaczego pod wysokim ciśnieniem, np. wywołanym przez ciężar człowieka skupiony na ostrej krawędzi łyżwy, lód o niskiej nawet temperaturze topi się dając wodę, dzięki której tarcie łyżwy o lód jest płynne, a więc niewielkie.

Krzywa sublimacji dla CO_2 wyjaśnia, dlaczego zestalony blok CO_2 nazywa się **suchym lodem**: pod ciśnieniem atmosferycznym blok taki nie topi się, lecz ulega bezpośredniej **sublimacji** w parę CO_2 , przy czym temperatura powstającej pary jest bardzo niska, niższa od zaznaczonej na wykresie ($-78,5^\circ\text{C}$), bowiem para ta staje się składnikiem otaczającego blok powietrza i ma ciśnienie składnikowe $P_{\text{CO}_2} < P_{\text{atm}} = 101,3$ kPa.

Również para wodna wytwarzana na powierzchni wody otoczonej **powietrzem** atmosferycznym ma ciśnienie P_p mniejsze od atmosferycznego P_{atm} . W szczególności, gdy powietrze to ma objętość ograniczoną do V [m^3] (system zamknięty), to po pewnym czasie ustali się stan równowagi, w którym całość mieć będzie jednolitą temperaturę T a ciśnienie – zgodnie z prawem Daltona – wynosić będzie:

$$P_{\text{atm}} = P_p + P_g$$

Przy czym P_g jest ciśnieniem składnikowym suchego powietrza a ciśnienie pary P_p jest ciśnieniem nasycenia wyznaczonym przez temperaturę T . Np. do temperatury 15°C przynależy $P_p = 1,7$ kPa, a dla -5°C (nad lodem) jest 0,4 kPa.

Warunek równowagi pary mokrej

Para mokra jest systemem dwufazowym (para + ciecz) o stałej temperaturze $T = \text{const}$ i stałym ciśnieniu $P = \text{const}$. Równowagę takiego systemu charakteryzuje zgodnie z (5.114) minimum potencjału termodynamicznego Gibbsa:

$$G = G_{\text{min}} = \text{const} \quad (7.1)$$

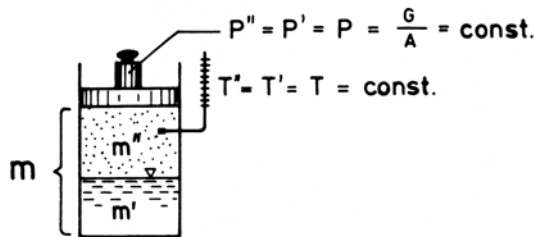
Wprowadzając potencjały jednostkowe obu faz: g' i g'' , można powyższe wyrazić jako:

$$G = g'm' + g''m'' = \text{const} \quad (7.2)$$

Jednostkowe potencjały są dla danych T i P stałe:

$$g' = g' - Ts' = \text{const} \quad (7.3)$$

$$g'' = h'' - Ts'' = \text{const}$$



Rys. 7.4. Podział masy (m) pary mokrej na masę pary suchej nasyconej (m'') i cieczy wrzącej (m')

toteż po zróżniczkowaniu (7.2) otrzymuje się:

$$dG = g'dm' + g''dm'' = 0 \quad (7.4)$$

Ale

$$m' + m'' = m = \text{const} \quad (7.5)$$

a więc

$$\begin{aligned} dm' + dm'' &= 0 \\ dm'' &= -dm' \end{aligned} \quad (7.6)$$

co oznacza, że ubytek masy cieczy równy jest przyrostowi masy pary.

Podstawienie (7.6) do (7.4) daje po skróceniu warunek równowagi izotermiczno-izobarycznego systemu dwufazowego:

$$g' = g'' \quad (7.7)$$

tzn., że jednostkowe potencjały termodynamiczne Gibbsa obu faz są sobie równe.

Odnosi się to oczywiście*) do wszelkich systemów dwufazowych, a więc również takich jak lód–para, lód–ciecz.

Dla systemu trójfazowego (lód–ciecz–para) jest analogicznie:

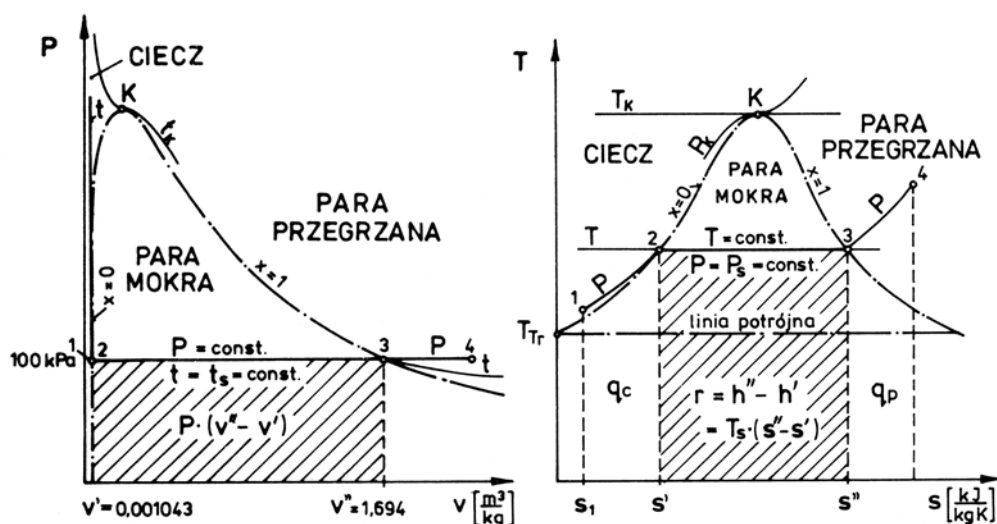
$$\underline{g' = g'' = g'''} \quad (7.8)$$

Jeżeli faz byłoby więcej, np. wskutek występowania jeszcze odmian alotropowych ciała stałego, to dochodzi równość dalszych potencjałów jednostkowych Gibbsa.

*) Nie było bowiem potrzeby konkretyzować rodzaju faz w toku powyższego wyprowadzenia.

7.2. Energia cieplna i entalpia w procesie parowania

Zmiany energii cieplnej w procesie parowania widoczne są w postaci pól pracy i ciepła na wykresach $P-v$ i $T-s$ (rys. 7.5). Wykresy te zawierają dwie charakterystyczne linie wychodzące ze wspólnego wierzchołka K odpowiadającego stanowi krytycznemu: są to tzw. krzywe graniczne.



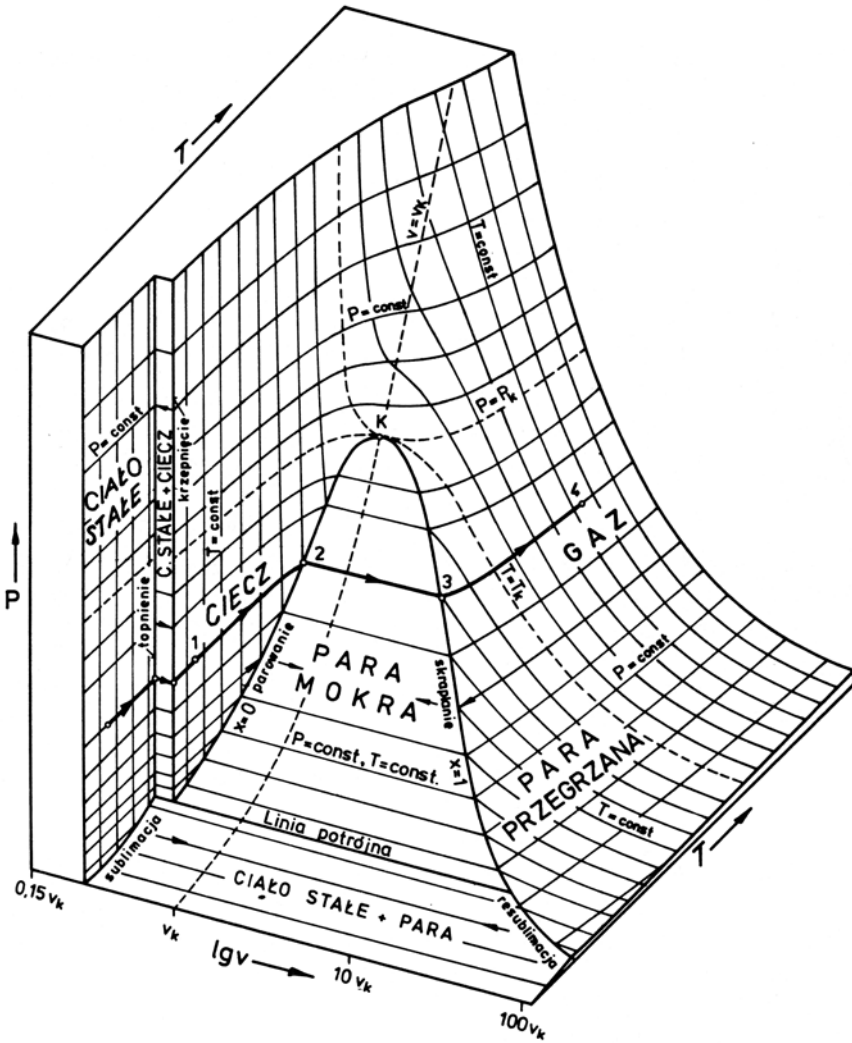
Rys. 7.5. Izobaryczne wytworzenie pary przegrzanej na wykresach $P-v$ i $T-s$

Lewa krzywa graniczna (nazywana też **dolną**) jest miejscem geometrycznym punktów odpowiadających stanowi **cieczy wrzącej**.

Prawa krzywa graniczna (nazywana też **górną**) jest miejscem geometrycznym punktów odpowiadających stanowi **pary suchej nasyconej**.

Między krzywymi granicznymi są punkty odpowiadające stanom **pary mokrej**.

Powierzchnia stanów równowagi w układzie współrzędnych $P-v-T$ przedstawiona jest na rys. 7.6. Poznane już wykresy $P-T$ i $P-v$ są, jak widać, rzutami na odpowiednią płaszczyznę odpowiednich linii przestrzennych.



Rys. 7.6. Przestrzeń stanów P-v-T substancji prostej

Ciepło grzania cieczy

Ciepło grzania cieczy określone jest za pomocą ciepła właściwego tej cieczy:

$$q'_c = \int_{t_0}^{t_1} c_w dt = c_w \Big|_{t_0}^{t_1} \cdot (t_1 - t_0) \quad (7.9)$$

Przebieg **izobary** cieczy na wykresie T - s jest również określony przez ciepło właściwe tej cieczy.
Wobec

$$ds \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dq}{T} = c_w \frac{dT}{T}$$

jest po scałkowaniu przy $c_w = c_w \Big|_{T_0}^{T_1} = \text{const}$:

$$s - s_0 = \int_{T_0}^T c_w \frac{dT}{T} = c_w \ln \frac{T}{T_0}$$

z czego:

$$\boxed{T = T_0 e^{\frac{s - s_0}{c_w}}}$$

Jest to więc krzywa wykładnicza, podobnie jak w gazach doskonałych, przebiegająca jednak blisko lewej krzywej granicznej – tak blisko że dla ciśnień wystarczająco niższych od krytycznego, pokrywa się ona z lewą krzywą graniczną. W sąsiedztwie punktu krytycznego izobary przebiegają inaczej: mają tam punkt przegięcia (rys. 7.5).

Entalpia cieczy wrzącej h' określona jest przez ciepło izobarycznego grzania cieczy od **temperatury odniesienia** $T_0 = T_{Tr} = 273,16 \text{ K} = +0,01^\circ\text{C}$ do temperatury nasycenia T_s :

$$\boxed{h' = c_w \Big|_{T_0}^T \cdot (T_s - T_0) + h_0} \quad (7.10)$$

Jako **stan odniesienia** przyjęto dla H_2O (na V Międzynarodowej Konferencji Własności Pary Wodnej w Londynie w 1956 r.) punkt potrójny o parametrach

$$T_{Tr} = 273,16 \text{ K}$$

$$P_{Tr} = 611,2 \text{ Pa}$$

i dla tego stanu przyjęto jednostkową entropię fazy ciekłej s'_0 i jednostkową swobodną energię tej fazy f'_0 równe zero:

$$s'_0 = 0, \quad f'_0 = 0$$

Wobec tego, że

$$f'_0 = u'_0 - T_0 s'_0 = 0$$

jest

$$u'_0 = 0$$

Tablica 7.1

Wyciąg z tablic wody i pary wodnej w stanie nasyconia

1. Uszerzeganie wg temperatury

t [°C]	P _s [kPa]	Woda wrząca x = 0			Ciepło parowania r [kJ/kg]	Para sucha nasycona x = 1		
		v' [m ³ /kg]	h' [kJ/kg]	s' [kJ/kgK]		v'' [m ³ /kg]	h'' [kJ/kg]	s'' [kJ/kgK]
0,00	0,611	0,0010002	-0,04	-0,0002	2500,8	206,3	2501,6	9,1577
20	2,337	0,0010017	83,86	0,2963	2454,3	57,84	2538,2	8,6684
40	7,375	0,0010078	167,45	0,5721	2406,9	19,55	2574,4	8,2583
60	19,920	0,0010171	251,09	0,8310	2358,6	7,679	2609,7	7,9108
80	47,36	0,0010292	334,92	1,0755	2308,8	3,409	2643,0	7,6132
100	101,33	0,0010437	419,06	1,3069	2256,9	1,673	2676,0	7,3554
120	198,54	0,0010606	503,72	1,5276	2202,2	0,8915	2706,0	7,1293
140	361,4	0,0010801	589,10	1,7390	2144,0	0,5085	2733,1	6,9284
160	618,1	0,0011022	675,47	1,9425	2081,3	0,3068	2756,7	6,7475
180	1002,7	0,0011275	763,12	2,1393	2013,1	0,1938	2776,3	6,5819
200	1554,9	0,0011565	852,37	2,3307	1938,6	0,1272	2790,9	6,4278
220	2319,8	0,0011900	943,67	2,5178	1856,2	0,0864	2799,9	6,2817
240	3347,8	0,0012291	1037,6	2,7020	1764,6	0,05965	2802,2	6,1406
260	4694,3	0,0012756	1134,9	2,8848	1661,5	0,04213	2796,4	6,0010
280	6420,2	0,0013324	1236,8	3,0683	1543,6	0,03013	2780,4	5,8586
300	8592,7	0,0014041	1345,0	3,2552	1406,0	0,02165	2751,0	5,7081
320	11 289	0,0014995	1462,6	3,4500	1241,1	0,01548	2703,7	5,5423
340	14 605	0,0016387	1595,5	3,6616	1030,7	0,01078	2626,2	5,3427
360	18 675	0,0018959	1764,2	3,9210	721,3	0,00694	2485,4	5,0600
374,15	22 120	0,00317	2107,4	4,4429	0	0,00317	2107,4	4,4429

2. Uszerzeganie wg ciśnienia

P [kPa]	t_b [°C]	Woda wrząca x = 0			Ciepło parowania τ [kJ/kg]	Para sucha nasycona x = 1		
		v' [m ³ /kg]	h' [kJ/kg]	s' [kJ/kgK]		v'' [m ³ /kg]	h'' [kJ/kg]	s'' [kJ/kgK]
1	6,98	0,001000	29,34	0,1060	2485,0	129,20	2514,4	8,9767
20	60,09	0,001017	251,45	0,8321	2358,4	7,650	2609,9	7,9094
40	75,89	0,0010265	317,65	1,0261	2319,2	3,993	2636,9	7,6709
60	85,95	0,001033	359,93	1,1454	2293,6	2,732	2653,6	7,5327
80	93,51	0,001039	391,72	1,2330	2274,0	2,087	2665,8	7,4352
100	99,63	0,001043	417,51	1,32027	2257,9	1,694	2675,4	7,3598
200	120,23	0,001061	504,78	1,5301	2201,6	0,8854	2706,3	7,1268
400	143,62	0,001084	604,67	1,7764	2133,0	0,4622	2737,6	6,8943
600	158,84	0,001101	670,42	1,9308	2085,0	0,3155	2755,5	6,7575
800	170,41	0,001115	720,94	2,0457	2046,5	0,2403	2767,5	6,6596
1000	179,88	0,001127	762,61	2,1382	2013,6	0,1943	2776,2	6,5828
2000	212,37	0,001139	908,59	2,4469	1888,6	0,09954	2797,2	6,3367
4000	250,33	0,001252	1087,4	2,7965	1712,9	0,04975	2800,3	6,0685
6000	275,55	0,001319	1213,7	3,0273	1571,3	0,03244	2785,0	5,8909
8000	294,97	0,001384	1317,1	3,2076	1442,8	0,02353	2759,9	5,7471
10000	310,96	0,001453	1408,0	3,3605	1319,7	0,01804	2727,7	5,6198
12000	324,65	0,001527	1491,8	3,4972	1197,4	0,01428	2689,2	5,5002
14000	336,64	0,001610	1571,6	3,6242	1070,7	0,01150	2642,4	5,3803
16000	347,33	0,001710	1650,5	3,7471	934,3	0,009308	2584,9	5,2531
18000	356,96	0,001838	1734,8	3,8765	779,1	0,007498	2513,9	5,1128
20000	365,70	0,002038	1826,5	4,0149	591,9	0,005877	2418,4	4,9412
22120	374,15	0,00317	2107,4	4,4429	0	0,00317	2107,4	4,4429

Zatem entalpia wody w stanie odniesienia:

$$\underline{h'_0} = u'_0 + P_0 v'_0 = \underline{P_0 v'_0} \quad (7.11)$$

Objętość właściwa wody w zakresie ciśnień od 100 kPa do 20 MPa zmienia się zaledwie o 0,5%, tak więc można ją traktować jako stałą:

$$v' \approx 0,001 \text{ m}^3/\text{kg}$$

a entalpia odniesienia dla umiarkowanych ciśnień (poniżej 4 MPa) może być pominięta:

$$h'_0 \approx 0$$

Dokładne wartości entalpii właściwej cieczy wrzącej h' oraz objętości właściwej v' i entropii właściwej s' tej cieczy podane są w **tablicach parowych** jako funkcje ciśnienia nasycenia P oraz oddzielnie jako funkcje temperatury nasycenia T , a najczęściej t [$^{\circ}\text{C}$]. Przykładem może być załączony wyciąg z tablic pary wodnej zaczerpnięty z podręcznika E. Schmidta^{*)}.

Ciepło parowania

Ciepło parowania jest równoważne polu pod izobaro-izotermą na wykresie T - s :

$$q_{\text{par}} \equiv r = \int_{s'}^{s''} T_s ds = T_s \int_{s'}^{s''} ds = T_s(s'' - s')$$

Mamy więc:

$$r = T_s(s'' - s') \quad (7.12)$$

albo

$$\underline{s'' - s'} = \frac{r}{T} \quad (7.13)$$

Korzystając z pierwszej zasady termodynamiki dla izobarycznego ($P = \text{const.} \rightarrow dP = 0$) parowania mamy:

$$d^*q_p = dh - v dP^0 = dh$$

^{*)} Schmidt E. Technische Thermodynamik. Springer-Verlag 1975.

a po scałkowaniu w granicach stanu cieczy wrzącej (h') i pary suchej nasyconej (h''):

$$q_p \equiv r = h'' - h' \quad (7.14)$$

Wprowadzamy do tego entalpie obydwu faz wyrażone wzorem definicyjnym:

$$\begin{aligned} h' &= u' + P_s v' \\ h'' &= u'' + P_s v'' \end{aligned} \quad (7.15)$$

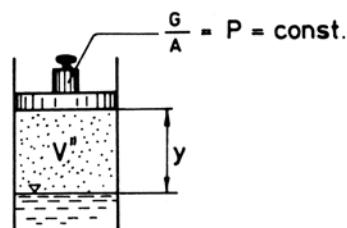
i otrzymujemy po uporządkowaniu:

$$r = u'' - u' + P_s(v'' - v') \quad (7.16)$$

Pierwszy człon po prawej jest tzw. **wewnętrznym** ciepłem parowania: $\varphi = u'' - u'$ i stanowi energię potrzebną do pokonania sił przyciągania cząstek tworzącej się dopiero pary przez pozostałe cząstki cieczy – sił przeciwdziałających się wyjściu cząstek poza swobodną powierzchnię cieczy. To wewnętrzne ciepło parowania stanowi ok. 90% całości.

Pozostałą, niewielką część ciepła r stanowi drugi człon, zwany **zewnętrznym** ciepłem parowania: $\psi = P_s(v'' - v')$. Jest to praca absolutna zwiększenia objętości cieczy do objętości pary pod ciśnieniem P_s . Praca ta przedstawiona jest na wykresie $P-v$ (rys. 7.5) jako pole pod izobarą P_s na odcinku $v' \rightarrow v''$.

Skutkiem wykonania tej pracy jest wzrost energii potencjalnej tłoka i obciążnika z rys. 7.7, podniesionych na wysokość y .



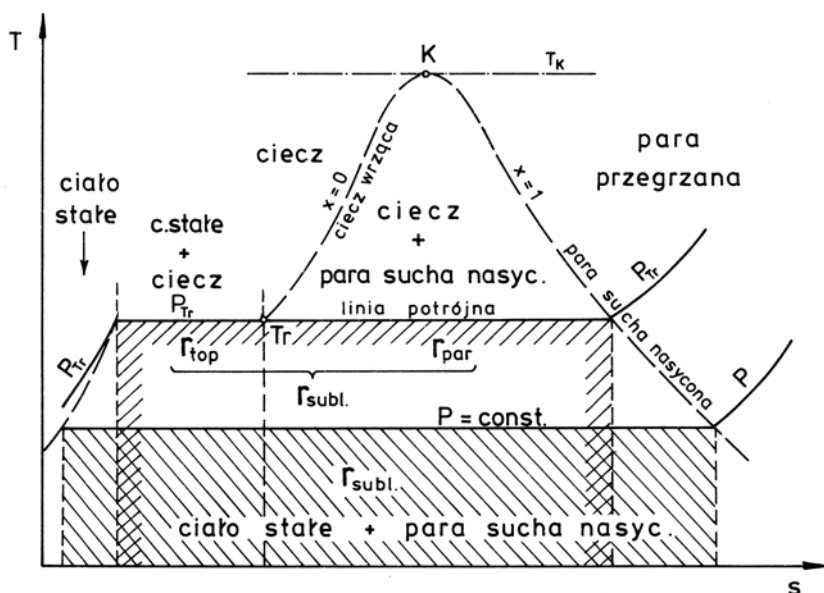
Rys. 7.7. Wzrost energii potencjalnej tłoka spowodowany pracą wzrostu objętości powstającej pary suchej nasyconej

Ciepło sublimacji

W temperaturach niższych od temperatury punktu potrójnego nie może istnieć ciecz w stanie równowagi trwałej – tylko ciało stałe (lód) i para. Widoczne to jest na wykresie rys. 7.2. Jak to wygląda na wykresie $T-s$, pokazuje rys. 7.8, w którym pokazano również obszar reprezentujący stany ciała stałego i stany przejściowe: od ciała stałego do cieczy, czyli topnienie i od ciała stałego do pary czyli sublimację.

Parowanie lodu w temperaturze (i ciśnieniu) punktu potrójnego wymaga ciepła sublimacji będącego sumą ciepła topnienia lodu i parowania cieczy:

$$r_s = r_{top} + r_{par} \quad (7.17)$$



Rys. 7.8. Izobara punktu potrójnego i ciepło sublimacji na wykresie T-s

Na przykład dla H_2O ciepło sublimacji w temperaturze $T_{Tr} = 273,16 \text{ K} = 0,01^\circ\text{C}$ wynosi

$$r_s = 332,4 + 2500,8 = 2833,2 \text{ kJ/kg}$$

Jest tak dlatego, że najpierw lód ulega stopnieniu, a potem odparowuje powstała woda. W niższych temperaturach lód paruje bezpośrednio, a ciepła sublimacji mają inne, zależne od temperatury (i związanego z nią ciśnienia) wartości:

$$r_s = f(T)$$

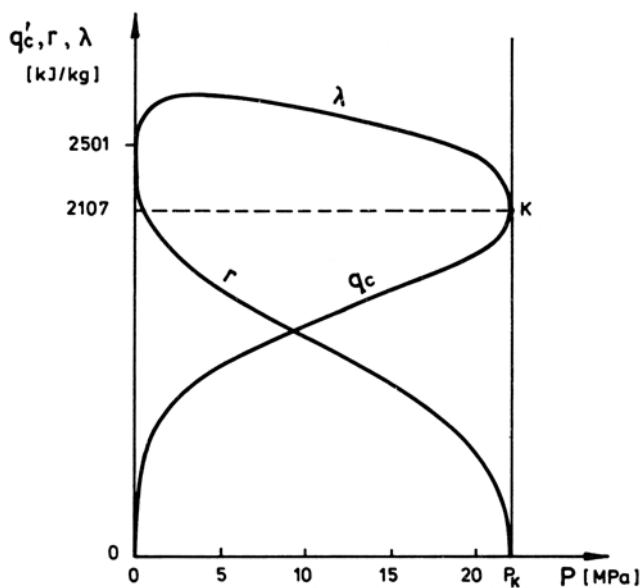
podobnie jak to ma miejsce w przypadku ciepła parowania wody.

Ciepło tworzenia pary

Przez ciepło tworzenia pary λ rozumie się ilość ciepła potrzebną do wytworzenia pary suchej nasyconej z wody o temperaturze 0°C (dokładniej: $t_{Tr} = +0,01^\circ\text{C}$). Składa się ono z ciepła grzania cieczy od tej temperatury do temperatury nasycenia (przy danym ciśnieniu) q'_c i ciepła parowania r :

$$\lambda = q'_c + r \quad (7.18)$$

Wielkość tego ciepła zależy od ciśnienia, jak to pokazuje rys. 7.9, przy czym wzrost ciepła cieczy q'_c (dla $P_{Tr} = 611,2$ Pa jest $q'_0 = 0$) i spadek ciepła parowania r (od 2500,8 kJ/kg przy P_{Tr} do $r = 0$ przy P_k) dają w efekcie płaskie maksimum dla λ występujące przy $P = 3,06$ MPa (wzgl. $T = 508$ K = 235°C). Przy tym ciśnieniu trzeba zużyć najwięcej ciepła do wytworzenia pary suchej nasyconej.



Rys. 7.9. Zmienność ciepła: grzania cieczy (q_c), parowania (r) i tworzenia pary (λ) z ciśnieniem

Entalpia pary suchej nasyconej h'' różni się nieznacznie od ciepła tworzenia tej pary: jako suma entalpii cieczy wrzącej h' i ciepła parowania r :

$$h'' = h' + r \quad (7.19)$$

może być przekształcona przy użyciu (7.10) i (7.9), a następnie (7.18) do następujących postaci:

$$h'' = q'_c + r + h_0 = \lambda + h_0 \quad (7.20)$$

Jak zaznaczono wyżej, dla ciśnień do 4 MPa h_0 określone wzorem (7.11) jest pomijalnie małe wobec q'_c , tym bardziej więc wobec λ , i wtedy

$$h'' \approx \lambda$$

Dokładne wartości entalpii pary h'' wg (7.19) wzgl. (7.20) podane są w tablicach parowych — ich wyciąg zawiera tabl. 5.

7.3. Równanie Clausiusa–Clapeyrona

Weźmy jeszcze raz pod uwagę parę mokrą w równowadze przy $P = \text{const.}$ i $T = \text{const.}$ (rys. 7.4). Prześledzimy wirtualną, elementarnie małą zmianę stanu tej pary, podczas której obie fazy doznają takich samych zmian obu parametrów: $dP = \text{idem}$ i $dT = \text{idem}$. Również funkcje stanu zmieniają się o tak samo małą wartość w obydwu fazach – wśród nich swobodna entalpia właściwa:

$$g = h - Ts = f(T, P) \quad (7.21)$$

zmienia się o

$$dg = d(h - Ts) = dh - sdT - Tds \quad (7.22)$$

Ogólny warunek równowagi trwałej podany był wzorem (5.92). W odniesieniu do 1 kg substancji i przy ograniczeniu rozważań do zjawisk termomechanicznych ma on postać następującą:

$$Tds = dh - vdP \quad (7.23)$$

Po podstawieniu tego do (7.22) i redukcji dh otrzymujemy:

$$dg = vdP - sdT \quad (7.24)$$

Ta zmiana entalpii swobodnej jest taka sama dla cieczy wrzącej i dla pary suchej nasyconej, zatem:

$$v'dP - s'dT = v''dP - s''dT$$

Po prostym przekształceniu mamy z tego:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'} \quad (7.25)$$

a po uwzględnieniu (7.13) otrzymujemy równanie Clausiusa–Clapeyrona:

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{r}{T(v'' - v')}} \quad (7.26)$$

w którym pochodna na lewej stronie jest współczynnikiem kierunkowym krzywej zmiany fazowej na wykresie P – T (rys. 7.2 i 7.3). Równanie to odnosi się do wszelkich systemów dwufazowych, a więc poza parą mokrą m.in. do systemów zawierających dwie odmiany alotropowe ciała stałego.

Prawa strona równania zawiera dwa wyrazy zawsze dodatnie: r i T oraz różnicę objętości obydwu faz: $v'' - v'$, która może być większa lub mniejsza od zera, przez co określa znak całego wyrażenia i pochodnej dP/dT .

Dla wrzenia i sublimacji jest zawsze:

$$v'' > v' \quad \text{i} \quad \frac{dP}{dT} < 0$$

a kąt nachylenia stycznej do krzywej parowania jest ostry. Tak samo jest na ogół dla **topnienia** prawie wszystkich substancji.

W wyjątkowych przypadkach jest odwrotnie: tak jak w przypadku **wody**, która kurczy się przy topnieniu:

$$v'' < v' \quad \text{i} \quad \frac{dP}{dT} < 0$$

co oznacza, że krzywa topnienia wody odchylona jest w lewo dając ujemny tangens kąta nachylenia stycznej i rozwarty kąt nachylenia (rys. 7.2 i 7.3).

Równanie Clausiusa–Clapeyrona łączy wielkości termiczne (P , v , T) z kalorycznymi (r) i może służyć do wyliczenia np. objętości właściwych pary nasyconej v'' ze znanych (zmierzonych uprzednio) $P_s(T)$ i r – tak jak to uczynił swego czasu Zeuner układając swoje tablice parowe.

7.4. Stan i funkcje stanu pary mokrej

Stopień suchości i objętość pary mokrej

Skład mieszaniny dwu faz: cieczy i pary suchej nasyconej składających się na parę mokrą określa się za pomocą **stopnia suchości** pary mokrej:

$$x \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m''}{m' + m''} \quad (7.27)$$

który, jak widać, jest udziałem, masowym pary suchej nasyconej w mieszaninie. Jest on drugim, po ciśnieniu P (wzgl. temperaturze T), parametrem charakteryzującym **stan pary mokrej**.

Stopień suchości x może przyjmować wartości w zakresie od $x = 0$, kiedy $m'' = 0$ i mamy do czynienia z samą cieczą wrzącą, do $x = 1$ kiedy $m' = 0$ i w rozpatrywanej objętości jest tylko para sucha nasycona.

Tak więc lewa (dolna) krzywa graniczna scharakteryzowana jest przez $x = 0$, a prawa (górną) krzywa graniczna przez $x = 1$.

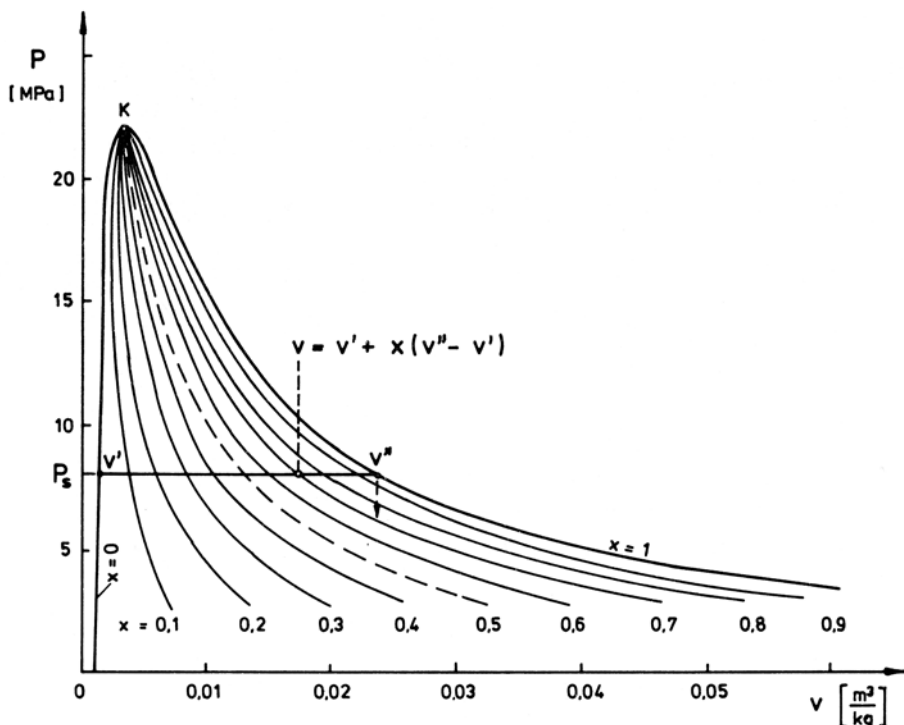
Pośrednie wartości x dzielą izobaro–izotermy pary mokrej na odcinki proporcjonalne do swoich wartości.

Objętość pary mokrej jest oczywiście sumą objętości cieczy wrzącej i objętości pary suchej nasyconej:

$$V = V' + V'' = m'v' + m''v'' \quad (7.28)$$

Dzieląc obie strony tego równania przez łączną masę ($m' + m''$) otrzymuje się objętość właściwą pary mokrej:

$$v = \frac{V}{m' + m''} = \frac{m'}{m' + m''} v' + \frac{m''}{m' + m''} v'' \quad (7.29)$$



Rys. 7.10. Linie stałego stopnia suchości pary mokrej $x = \text{const.}$ na wykresie $P-v$

a po prostym przekształceniu i uwzględnieniu (7.27)

$$\underline{v = (1-x)v' + xv''} \quad (7.30)$$

albo

$$\boxed{v = v' + x(v'' - v')} \quad (7.31)$$

Zakładając okrągłe wartości $x = 0,1; 0,2; 0,3$ itd., otrzymuje się z tego wzoru dla poszczególnych izobar $P_s(T) = \text{const.}$ przy pomocy tablicowych wartości v' i v'' objętości pary mokrej v , które jako punkty na wykresie $P-v$ dają po połączeniu **linie stałego stopnia suchości** $x = \text{const.}$

Przykład takiego wykresu $P-v$ podaje rys. 7.10.

Funkcje stanu pary mokrej

Poszczególne funkcje stanu: energia cieplna u , entalpia s oraz swobodna energia f i swobodna entalpia g są w przypadku pary mokrej określane przez 2 parametry tworzące zestaw zupełny: ciśnienie P lub temperaturę T oraz stopień suchości x .

Energia cieplna pary mokrej składa się z energii cieczy wrzącej: $U' = m'u'$ i energii pary suchej nasyconej $U'' = m''u''$ dających łącznie:

$$U = U' + U'' = m'u' + m''u'' = (m' + m'')u \quad (7.32)$$

Dzieląc obie strony przez łączną masę pary mokrej: $(m' + m'')$, otrzymuje się:

$$u = \frac{m'}{m' + m''} u' + \frac{m''}{m' + m''} u'' \quad (7.33)$$

a po prostych przekształceniach:

$$\underline{u = (1 - x)u' + xu''} \quad (7.34)$$

albo

$$\boxed{u = u' + x(u'' - u')} \quad (7.35)$$

Biorąc pod uwagę wewnętrzne ciepło parowania $\varphi = u'' - u'$, otrzymuje się wzór:

$$u = u' + x\varphi \quad (7.36)$$

Wartości u' i u'' nie są dziś ujęte w tablicach parowych, tak jak to było dawniej, ale można je bez większego trudu wyznaczyć z tablicowych wartości entalpii jako:

$$\begin{aligned} u' &= h' - P_s v' \\ u'' &= h'' - P_s v'' \end{aligned} \quad (7.37)$$

Entalpia pary mokrej jest również wielkością addytywną:

$$H = H' + H'' = m'h' + m''h'' = (m' + m'')h \quad (7.38)$$

Po prostych przekształceniach tego wzoru otrzymuje się

$$\underline{h = (1-x)h' + xh''} \quad (7.39)$$

albo

$$h = h' + x(h'' - h') = h' + xr \quad (7.40)$$

Należy zwrócić uwagę na interpretację graficzną entalpii na wykresie T-s: Z pierwszej zasady termodynamiki:

$$\delta q = dh - v dP$$

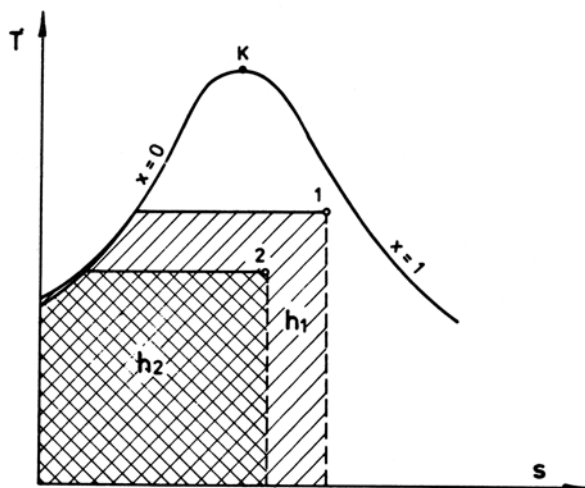
dla procesu **izobarycznego**: $P = \text{const.}$ jest $dP = 0$, zatem

$$dh = \delta q$$

albo po scałkowaniu:

$$h_1 - h_0 = q_{0-1}$$

Znaczy to, że entalpia względna może być przedstawiona, tak jak ciepło przemiany izobarycznej, przez **pole pod izobarą** od stanu odniesienia do danego stanu. Ilustruje to rys. 7.11 dla 2 przykładowych stanów: 1 i 2.



Rys. 7.11. Entalpia pary mokrej jako pole na wykresie T-s pod izobarą

Entropia pary mokrej wyznaczana jest tak samo jak dotąd rozpatrywane funkcje stanu:

$$s = s' + s'' = m's' + m''s'' = (m' + m'')s$$

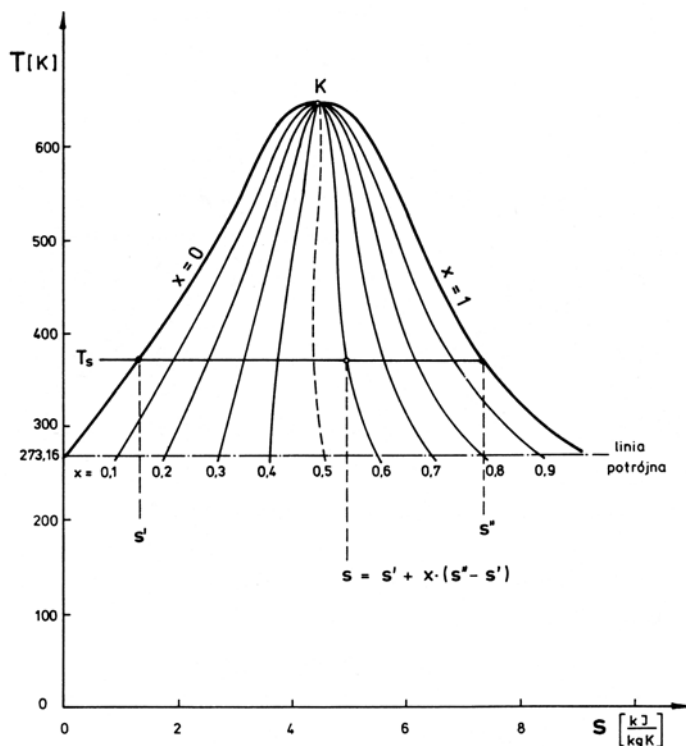
Po przekształceniu otrzymuje się wzór analogiczny do poprzednich:

$$\underline{s = (1-x)s' + xs''} \quad (7.41)$$

albo

$$\boxed{s = s' + x(s'' - s') = s' + x \frac{r}{T}} \quad (7.42)$$

Wykorzystując ten wzór można wyznaczyć dla wybranych stopni suchości, np. $x = 0,1; 0,2; 0,3$ itd. wartości entropii \underline{s} dla poszczególnych temperatur $T_s(P)$ za pomocą tablicowych wartości s' i s'' dla tych temperatur. Wyznaczonym entropiom \underline{s} odpowiadają punkty na wykresie $T-s$, a punkty o tych samych wartościach \underline{x} można połączyć – otrzymuje się w ten sposób linie stałego stopnia suchości $x = \text{const}$.



Rys. 7.12. Linie stałego stopnia suchości pary mokrej $x = \text{const}$ na wykresie $T-s$

Wykres $T-s$ z naniesionymi liniami $x = \text{const}$ przedstawiony jest na rys. 7.12.

7.5. Przemiany charakterystyczne pary mokrej

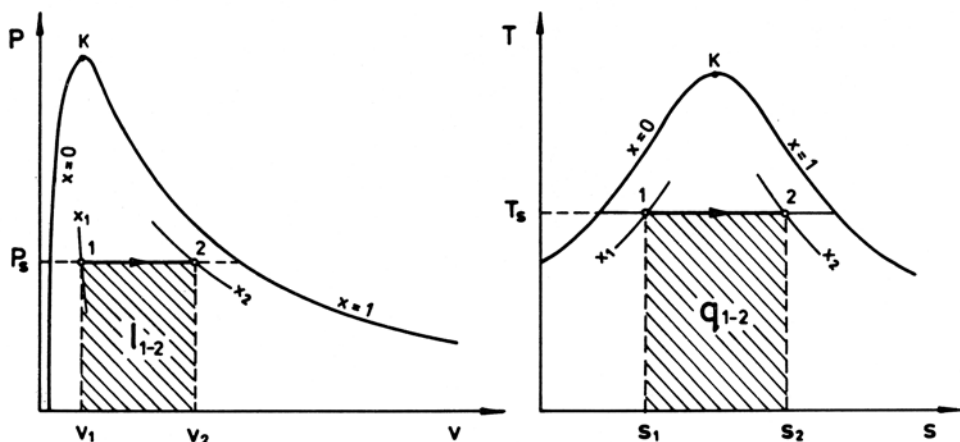
Przemiana izobaryczo-izotermiczna

Wykresy tej przemiany, w której zachodzi jednocześnie:

$$P_1 = P_2$$

$$T_1 = T_2$$

przedstawia w układach współrzędnych $P-v$ i $T-s$ rys. 7.13. Realizuje się ją podczas wytwarzania (lub skraplania) pary np. w cylindrze przedstawionym na rys. 7.1. Stany końcowe 1 i 2, tak jak i stany pośrednie, różnią się jedynie stopniem suchości pary mokrej x .



Rys. 7.13. Przemiana izobaryczo-izotermiczna pary mokrej na wykresach $P-v$ i $T-s$

Poszczególne funkcje przemiany przedstawiają się następująco:

Praca absolutna

$$l_{1-2} = \int_1^2 P_1 dv = P_1 \int_1^2 dv = P_1(v_2 - v_1) \quad (7.43)$$

a po uwzględnieniu (7.31)

$$\underline{l_{1-2} = P_1(v'' - v')(x_2 - x_1)} \quad (7.44)$$

Praca techniczna jest dla $P = \text{const}$ i $dP = 0$ równa zero:

$$l_{t_{1-2}} = -\int_1^2 v dP = 0$$

co potwierdza wykres $P-v$ w rys. 7.13.

Ciepło przemiany wyznacza się z pierwszej zasady termodynamiki:

$$d^+q = dh - v dP$$

z której dla $dP = 0$ po scałkowaniu otrzymuje się

$$q_{1-2} = h_2 - h_1 \quad (7.45)$$

a po uwzględnieniu (7.40)

$$\underline{q_{1-2} = (h'' - h')(x_2 - x_1) = r(x_2 - x_1)} \quad (7.46)$$

Ten sam wzór otrzymać można zapisując z wykresu $T-s$:

$$q_{1-2} = T(s_2 - s_1)$$

i uwzględniając (7.42).

Ciepło właściwe przemiany

$$c_p = c_T = \frac{d^+q}{dT}$$

jest matematycznie nieokreślone wobec $dT = 0$ i nie istnieje.

Przemiana izochoryczna

Przemiana ta, w której

$$V_1 = V_2 \quad (7.47)$$

lub

$$\underline{v_1 = v_2} \quad (7.48)$$

realizowana jest w zamkniętym zbiorniku o sztywnych ściankach np. w kotle przedstawionym na rys. 7.14. Wskutek doprowadzenia (lub odprowadzenia) ciepła zmienia się ciśnienie (wraz z temperaturą nasycenia) i stopień suchości pary mokrej x . Ten ostatni wyznaczyć można z (7.48) po podstawieniu v_2 wg (7.31):

$$\underline{x_2 = \frac{v_1 - v'_2}{v''_2 - v'_2}} \quad (7.49)$$

Poszczególne funkcje przemiany przedstawiają się następująco:

Praca absolutna jest równa zero, gdyż dla $v = \text{const}$ i $dv = 0$ jest

$$l_{1-2} = \int_1^2 P dv = 0$$

Praca techniczna

$$l_{t_{1-2}} = - \int_1^2 v_1 dP = v_1 \int_1^2 dP = -v_1(P_2 - P_1) \quad (7.50)$$

Ciepło przemiany wyznacza się z pierwszej zasady termodynamiki:

$$\delta q = du + P dv$$

z której dla $dv = 0$ mamy po scałkowaniu:

$$q_{1-2} = u_2 - u_1 \quad (7.51)$$

Wartości u_2 i u_1 trzeba wyznaczyć z entalpii

$$\begin{aligned} u_2 &= h_2 - P_2 v_2 \\ u_1 &= h_1 - P_1 v_1 \end{aligned} \quad (7.52)$$

a same entalpie i objętości właściwe ze wzorów (7.40) i (7.31) z użyciem tablic parowych i znanych stopni suchości x_2 i x_1 . Tablice parowe nie zawierają bowiem wartości u'' i u' które potrzebne są do wzoru (7.35) na u .

Przemiana izentropowa

Jest to przemiana adiabatyczna odwracalna (bez dysypacji energii, co na ogół znaczy: bez tarcia). W niej entropia pary mokrej nie ulega zmianie, zatem

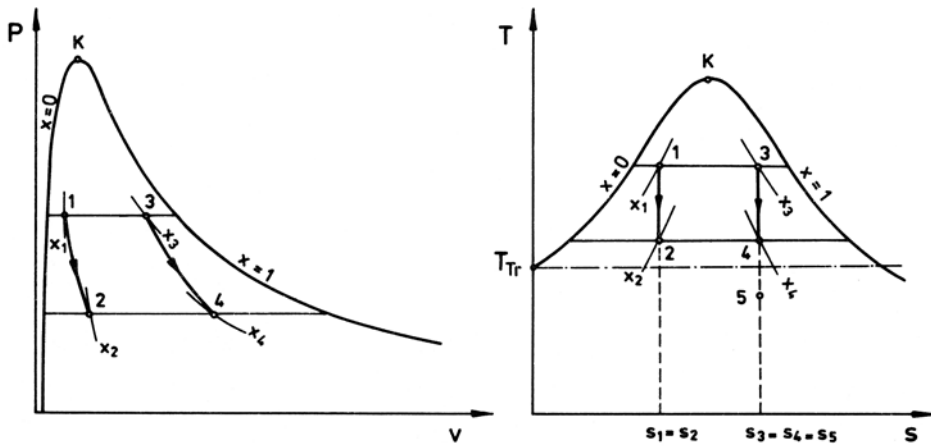
$$\underline{s_1 = s_2} \quad (7.53)$$

Przez podstawienie do tego s_2 wg wzoru (7.42) otrzymuje się wyrażenie na końcowy stopień suchości pary:

$$\underline{x_2 = \frac{s_1 - s'_2}{s''_2 - s'_2} = \frac{(s_1 - s'_2) T_2}{r_2}} \quad (7.54)$$

a po podstawieniu jeszcze wyrażenia na wyjściową entropię s_1 wg (78.42)

$$x_2 = \frac{s'_1 - s'_2 + x_1(s''_1 - s'_1)}{s''_2 - s'_2} = \frac{s'_1 - s'_2 + x_1 \frac{r_1}{T_1}}{\frac{r_2}{T_2}} \quad (7.55)$$



Rys. 7.16. Przemiany izentropowe dla małych (1–2) i dużych (3–4), początkowych stopni suchości x

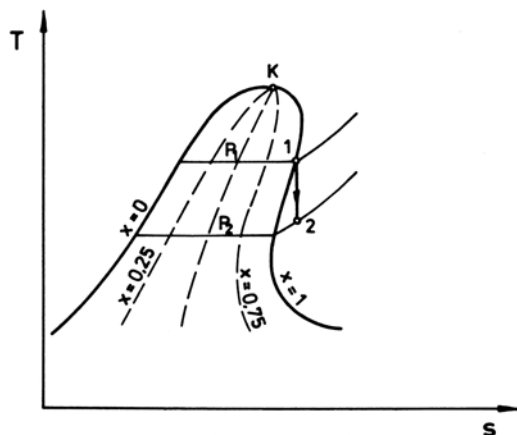
Znane x_2 wraz z P_2 (lub T_2) w zupełności określają stan końcowy 2 i umożliwiają wyznaczenie np. objętości właściwej v_2 czy entalpii h_2 .

Krzywe przemiany izentropowej w układach P–v i T–s pokazane są na rys. 7.16. Przy **ekspansji** w obszarze stopni suchości mniejszych od $x \approx 0,5$ obserwuje się wzrost stopnia suchości: $x_2 > x_1$ (osuszenie) pary, a w obszarze dużych stopni suchości spadek stopnia suchości pary: $x_4 < x_3$, a więc zwiększenie ilości cieczy zawartej w parze. To ostatnie jest bardzo ważne dla **silników** zasilanych parą nasyconą suchą lub o dużym stopniu suchości: $x_1 \geq 0,97$. Ekspansja w silnikach nie powinna doprowadzać do obniżenia stopnia suchości poniżej $x = 0,90$, bowiem większe ilości cieczy niż 10...12% są szkodliwe zarówno dla maszyn tłokowych (groźba rozbicia pokrywy cylindra) jak i wirnikowych (silna erozja łopatek).

Ekspansja adiabatyczna pary może przekroczyć linię potrójną, wtedy w stanie końcowym (punkt 5 na rys. 7.16) jest substancja 2-fazowa składająca się z pary i kryształków lodu (śniegu).

Kształt wykresu T–s jest dla technicznie ważnych substancji taki jak dla H_2O – jedynie niektóre substancje **organiczne** wykazują przechylenie krzywych granicznych w prawo, tak jak pokazuje rys. 7.17 dla benzolu. W tym przypadku ekspansja izentropowa pary suchej nasyconej daje stan końcowy leżący w obszarze pary przegrzanej, a nie mokrej jak we wszystkich innych substancjach. Podobnie przechylone w prawo są wykresy T–s dla toluolu, eteru, tlenku dwumetylu i in.

Funkcje przemiany to w tym przypadku jedynie prace: absolutna i techniczna – ciepło tu nie występuje na mocy założenia definiującego przemianę.



Rys. 7.17. Odmienny kształt wykresu T-s dla niektórych substancji organicznych, np. benzolu

Praca absolutna wyznaczana jest z równania pierwszej zasady termodynamiki dla $q_{1-2} = 0$:

$$l_{1-2} = u_1 - u_2 \quad (7.56)$$

Obie energie jednostkowe u_1 i u_2 oblicza się w sposób podany wzorami (7.52). **Praca techniczna** jest tą wielkością, którą zawsze się wyznacza przy obliczeniu silników i sprężarek. Wyzacza się ją z drugiego zapisu pierwszej zasady termodynamiki z uwzględnieniem $q_{1-2} = 0$:

$$\boxed{l_{t_{1-2}} = h_1 - h_2} \quad (7.57)$$

w którym obie entalpie: h_1 , h_2 oblicza się wzorem (7.40) z użyciem tablic parowych.

Krzywą przemiany w układzie P-v można wykreślić **orientacyjnie** przy pomocy empirycznego równania opracowanego przez Zeunera i Rankine'a dla mokrej pary o początkowym stopniu suchości $x_1 \geq 0,7$:

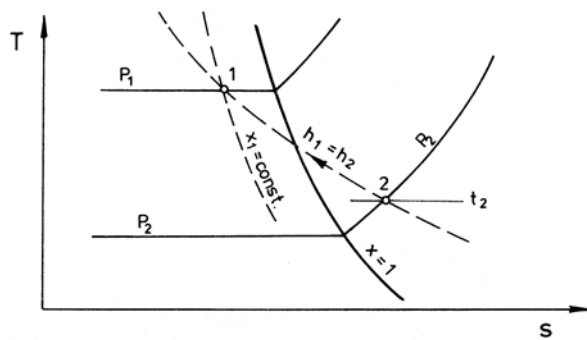
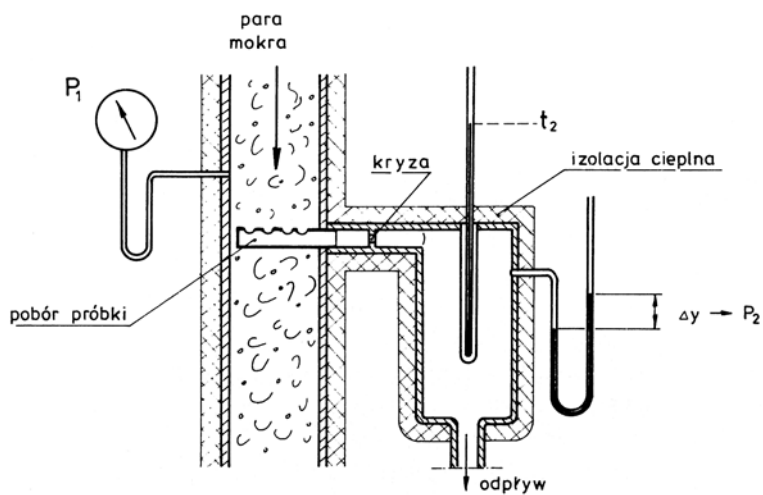
$$Pv^{1,035+0,1x} = \text{const} \quad (7.58)$$

Ma ono zastosowanie dla ciśnień nie przekraczających 2,5 MPa.

Jeżeli ekspanduje para nasycona sucha ($x_1 = 1$), to równanie ma postać

$$Pv^{1,135} = \text{const} \quad (7.59)$$

a krzywa przebiega tuż poniżej prawej krzywej granicznej.



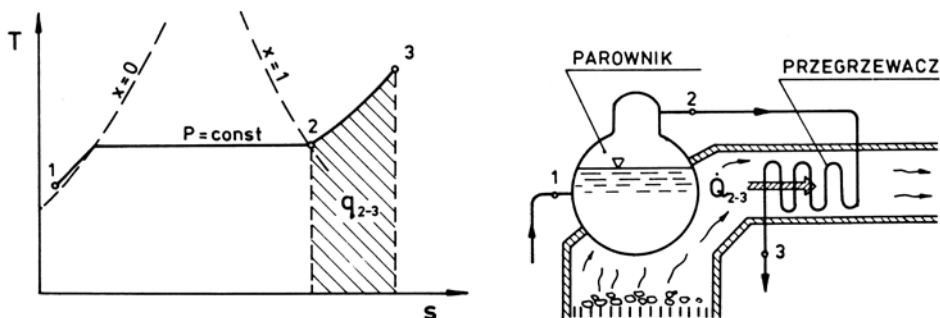
Rys. 7.19. Schemat kalorymetru dławiącego

8. WŁAŚCIWOŚCI PAR PRZEGRZANYCH

Parą przegrzaną jest substancja lotna o temperaturze wyższej od temperatury nasycenia przy danym ciśnieniu. Gdy temperatura tej substancji jest wyższa od temperatury krytycznej, to nazywa się ją gazem. Rozgraniczenie pary przegrzanej od gazu jest umowne – pod względem fizycznym obie te substancje lotne nie różnią się od siebie.

Mają one właściwości gazu rzeczywistego (niedoskonałego) zależne od dwu parametrów: temperatury T i ciśnienia P .

Wytworzenie pary przegrzanej może się odbywać w sposób podany na rys. 7.1. W technicznych wytwornicach pary wodnej działających w sposób ciągły wytworzona w tzw. **parowniku** para nasycona, sucha lub o bliskim jedności stopniu suchości x , kierowana jest do oddzielnego wymiennika ciepła zwanego **przegrzewaczem** i tam nagrzewa się (po ewent. odparowaniu resztek wilgoci i osiągnięciu $x = 1$) do pożądanej temperatury (rys. 8.1).



Rys. 8.1. Przeważanie pary: prezentacja na wykresie T-s i schemat realizacji w wytwornicy pary

Różnicę między temperaturą pary przegrzanej i temperaturą nasycenia nazywa się **przegrzaniem pary**.

8.1. Równanie stanu

Równaniami stanu par są równania odpowiednich gazów rzeczywistych omówione w rozdziale 3.2. W niniejszym rozdziale zostanie zwrócona uwaga na parę wodną, jako na substancję najbardziej rozpowszechnioną a zarazem odznaczającą się wyjątkowymi właściwościami. Ponadto wzięte zostanie pod uwagę najprostsze równanie stanu gazu rzeczywistego oparte na analizie zachowania się mikrocząstek, czyli równanie van der Waalsa.

Para wodna

Para wodna ma bardzo złożone równanie stanu – podano je w rozdziale 3. jako wzór (3.25). Sprawdźmy jednak jak wielkie byłyby błędy, gdyby zastosować do pary wodnej po prostu równanie stanu gazu doskonałego (3.10). Użyjmy tego równania do obliczenia objętości właściwej pary suchej nasyconej:

$$v''_{gd} = \frac{RT_s}{P} = \frac{0,462 \cdot (273,15 + t_s)}{P} \quad (8.1)$$

w którym stałą gazową wyznaczono jako

$$R = \frac{8,3143}{18} = 0,462 \text{ kNm/kg} \cdot \text{K} \quad (8.2)$$

Tablica 8.1 podaje wyniki tych obliczeń oraz błędy w stosunku do dokładnej wartości v'' zaczerpniętej z tablic parowych. Jak widać, przy bardzo małych ciśnieniach błędy nie przekraczają 1%. Toteż para wodna będąca składnikiem powietrza atmosferycznego, będącego tym samym **powietrzem wilgotnym**, może być traktowana jak gaz doskonały – ciśnienia składnikowe pary są bowiem w tym powietrzu niewielkie.

Równanie stanu przegrzanej pary wodnej, opracowane przez Wukałowicza (3.25), posłużyło do ułożenia współcześnie używanych tablic pary przegrzanej, podających m.in. objętość właściwą

$$v = f(T, P) \quad (8.3)$$

Tablica 8.1

Wyznaczanie objętości właściwej pary wodnej przegrzanej w granicznym przypadku pary suchej nasyconej

P [kPa]	t_s [°C]	v'' [m ³ /kg]	Równ. Clapeyrona		Równ. Molliera	
			v''_{gd} [m ³ /kg]	$\frac{v''_{gd} - v''}{v''}$ [%]	$v''_{Moll.}$ [m ³ /kg]	$\frac{v''_{Moll.} - v''}{v''}$ [%]
10	45,83	14,670	14,735	0,4	14,665	-0,03
50	81,35	3,240	3,276	1,0	3,240	0,0
100	99,63	1,694	1,722	1,6	1,694	0,0
500	151,84	0,3747	0,393	4,8	0,3750	0,08
1 000	179,88	0,1943	0,209	7,7	0,1946	0,16
5 000	263,91	0,03943	0,050	26,9	0,0395	0,18
10 000	310,96	0,01804	0,027	50,0	0,0181	0,67
20 000	365,70	0,005877	0,015	151,3	0,0069	17,0
22 120	374,15	0,00317	0,014	330,0	0,0057	81,2

Jest ono zbyt skomplikowane dla niekomputerowych obliczeń inżynierskich. Do takich obliczeń, w zakresie do 15 MPa, a w temperaturach powyżej 400°C też do wyższych ciśnień, nadaje się dość prosty i rozwikłany wzgl. v wzór R. Molliera (1932 r.):

$$v = 0,461 \frac{T}{P} - \frac{1,45}{\left(\frac{T}{100}\right)^{3,1}} - \frac{0,603 \cdot P^2}{\left(\frac{T}{100}\right)^{13,5}} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right] \quad (8.4)$$

We wzorze tym jest: P [kPa], T [K]. Wyniki obliczeń dla skrajnego przypadku pary suchej nasyconej i błędy względem wartości dokładnej v'' podaje druga część tabl. 8.1.

Równanie van der Waalsa

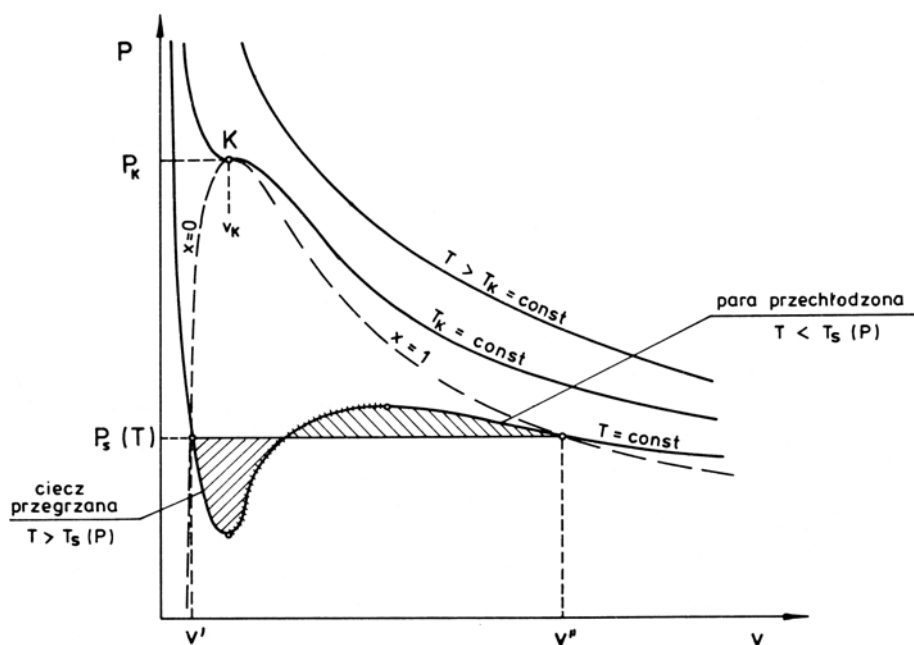
Omówione w rozdziale 3. równanie van der Waalsa (3.21):

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (8.5)$$

można po prostych przekształceniach doprowadzić do postaci następującej:

$$Pv^3 - (Pb + RT)v^2 + av - ab = 0 \quad (8.6)$$

Jest to, w układzie współrzędnych $P-v$, równanie parabol trzeciego stopnia dla określonej temperatury T , czyli równanie **izotermy**. Rys. 8.2 pokazuje trzy izotermy: jedna ma 2 ekstrema, jedna ma punkt przegięcia, a pozostałe dla temperatur wyższych mają przebieg monotoniczny. Izoterma z punktem przegięcia jest izotermą krytyczną – w punkcie przegięcia jest punkt krytyczny K o współrzędnych (v_K, P_K) . Tak więc lewe, stromo opadające do minimum gałęzie niższych położonych izoterm leżą w obszarze cieczy, a prawe, opadające od maksimum łagodnie, leżą w obszarze pary przegrzanej. Między nimi mieści się obszar pary mokrej. Jednak izoterma van der Waalsa w tym obszarze nie wykazuje charakterystycznej tożsamości z izobarą.



Rys. 8.2. Izotermy van der Waalsa na wykresie $P-v$

Dla znalezienia izobary, odpowiadającej rozpatrywanej izotermie, weźmy pod uwagę warunek równowagi pary mokrej (7.7):

$$g' = g'' \quad (8.7)$$

czyli

$$h' - Ts' = h'' - Ts'' \quad (8.8)$$

albo

$$u' + P_s v' - Ts' = u'' - P_s v'' - Ts'' \quad (8.9)$$

Z tego wyznaczamy:

$$s'' - s' = \frac{u'' - u'}{T} + \frac{P_s(v'' - v')}{T} \quad (8.10)$$

Z drugiej strony można tę samą różnicę entropii wyznaczyć z równania definicyjnego i I zasady termodynamiki:

$$ds \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dq}{T} = \frac{du + PdV}{T} \quad (8.11)$$

co po scałkowaniu przy $T = \text{const}$ daje:

$$s'' - s' = \frac{u'' - u'}{T} + \frac{1}{T} \int_{v'}^{v''} PdV \quad (8.12)$$

Przyrównujemy (8.10) do (8.12) i otrzymujemy po stosownych uproszczeniach:

$$\int_{v'}^{v''} PdV = P_s(v'' - v') \quad (8.13)$$

Całka po lewej jest pracą (rozszerzenia powstającej pary suchej nasyconej) zwaną zewnętrznym ciepłem parowania ψ i podaną wzorem (7.16) – jest ona równa polu prostokąta o wysokości P_s i podstawie $(v'' - v')$. Wykreślając izobary $P_s = \text{const}$ przecina się odpowiadającą jej izotermę nasycenia w 3 punktach, z czego dwa zewnętrzne wyznaczają wartości v' i v'' będące granicami całki w (8.13), a pole pod falistą częścią izotermy między tymi dwoma punktami jest równe polu wspomnianego prostokąta.

Uzasadnia to konstrukcję tzw. prostej Maxwella, wyznaczającej ciśnienie nasycenia P_s przynależne do izotermy van der Waalsa, przez takie poprowadzenie izobary P_s , aby pola zakreskowane na rys. 8.2 były sobie równe. Z kolei przez połączenie otrzymanych punktów przecięcia wyznaczających v' i v'' na pozostałych izotermach, otrzymuje się krzywe graniczne: $x = 0$ i $x = 1$.

Odcinek izotermy van der Waalsa $T = \text{const}$, w obszarze pary mokrej, od punktu (P_s, v') do minimum ma znaczenie fizyczne i jest zbiorem punktów odpowiadających metastabilnym (niestatecznym) stanom **cieczy przegrzanej**, tzn. cieczy o temperaturze T wyższej niż temperatura nasycenia T_s związana z obniżonym poniżej P_s ciśnieniem P , które na tę ciecz działa.

Również odcinek pary od maksimum do punktu (P_s, v'') ma znaczenie fizyczne: jest zbiorem punktów odpowiadających metastabilnym stanom **pary przeschłodzonej** tzn. pary o temperaturze T niższej od temperatury T_s wynikającej z ciśnienia P , pod jakim ta para się znajduje.

Punkty pośrednie między obu ekstremami nie mają odpowiedników w rzeczywistości fizycznej: składają się na krzywą, której styczne nachylone są pod kątem ostrym względem osi v , a współczynniki kierunkowe tych stycznych są dodatnie:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T > 0 \quad (8.14)$$

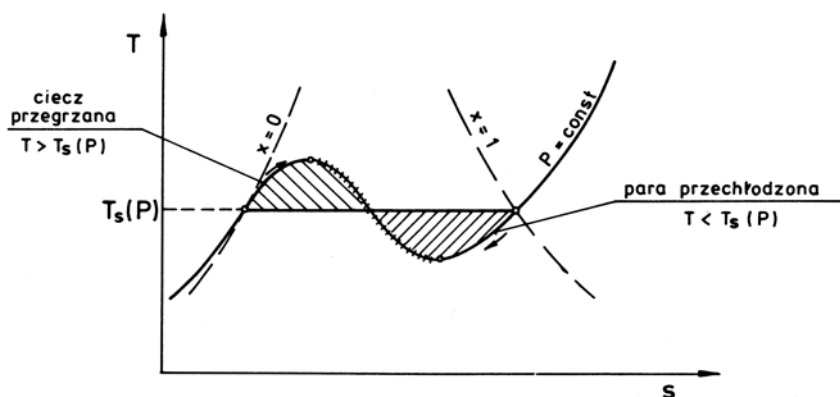
co zachodziłoby, gdyby jednocześnie

$$dP > 0 \quad \text{i} \quad dv > 0$$

lub

$$dP < 0 \quad \text{i} \quad dv < 0$$

Fizycznie oznaczałoby to jednoczesny wzrost ciśnienia (sprężanie) i wzrost objętości właściwej (ekspansję) lub jednoczesny spadek ciśnienia (rozprężanie) i spadek objętości właściwej (kompresję) rozpatrywanej substancji przy niezmieniającej się temperaturze: $T = \text{const}$. Takich zjawisk nie obserwuje się jednak w naturze i dlatego ten odcinek krzywej nie ma znaczenia fizycznego.



Rys. 8.3. Izobary van der Waalsa na wykresie $P-s$

Rys. 8.3 pokazuje w układzie $T-s$ izobary van der Waalsa, która szczególnie prosto przedstawia wzrost temperatury cieczy przy przegrzaniu i spadek temperatury pary przy przechłodzeniu, wtedy gdy ciśnienie substancji pozostaje niezmienione.

Przegrzaną (nawet do 180°C) kroplę wody wytwarza się przy ciśnieniu atmosferycznym przez nagrzewanie tej kropli unoszącej się w oleju, co zapobiega zaburzeniom. Jakikolwiek zaburzenie powoduje bowiem eksplozywny rozpad przegrzanej wody na parę suchą i ciecz wrzącą, a temperatura tej substancji spada gwałtownie do temperatury nasycenia.

Przechłodzona para powstaje podczas bardzo szybko zachodzącej ekspansji pary suchej w kanałach łopatkowych turbin. Przechłodzenia mogą tam osiągnąć nawet 30 K.

Jak z powyższego widać, nawet tak prosty i nieskomplikowany model oddziaływania na siebie cząstek, jak ten przedstawiony w rozdziale 3. na podstawie którego van der Waals wprowadził dwie tylko poprawki do równania stanu gazu doskonałego, daje równanie stanu reprodukujące nie tylko stany gazu rzeczywistego, ale również stany pary i cieczy, a nawet niestabilne stany pary przechłodzonej i cieczy przegrzanej.

Można z tego równania wyznaczyć również parametry punktu krytycznego K – w nim bowiem izoterma $T_k = \text{const}$ ma na wykresie $P-v$ punkt przegięcia, tzn. styczna do niej ma przebieg poziomy i współczynnik kierunkowy:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0$$

oraz drugą pochodną w tym punkcie

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0$$

Obliczając obie te pochodne z równania van der Waalsa (8.5) i kładąc $P = P_k$, $v = v_k$ i $T = T_k$, otrzymuje się równania

$$\frac{2a}{v_k^3} + \frac{RT_k}{(v_k - b)^2} = 0 \quad (8.15)$$

$$-\frac{6a}{v_k^4} + \frac{2RT_k}{(v_k - b)^3} = 0 \quad (8.16)$$

a z nich oraz równania van der Waalsa (8.5) trzy parametry punktu krytycznego:

$$P_k = \frac{a}{27b^2} \quad (8.17)$$

$$v_k = 3b \quad (8.18)$$

$$T_k = \frac{8}{27} \frac{a}{bR} \quad (8.19)$$

Jak widać, objętość właściwa płynu w stanie krytycznym jest trzykrotną wartością kowolumenu (objętości wyłączonej).

Z równań (8.17) i (8.18) można wyznaczyć stałe równania van der Waalsa:

$$a = 3P_k v_k^2 \quad (8.20)$$

$$b = \frac{v_k}{3} \quad (8.21)$$

a z równania (8.19) tzw. stosunek krytyczny

$$\frac{RT_k}{P_k v_k} = \frac{8}{3} = 2,67$$

Odwrotność tego stosunku jest znanym z rozdz. 3. stopniem ściśliwości Z w stanie krytycznym:

$$Z_k = \frac{P_k v_k}{RT_k} = \frac{3}{8} = 0,375 \quad (8.22)$$

jednakowym dla wszystkich gazów. W rzeczywistości wartości Z_k są niższe i wynoszą przykładowo: 0,330 dla H_2 , 0,292 dla N_2 i O_2 oraz zaledwie 0,224 dla H_2O . Świadczy to o **przybliżonym** jedynie i raczej jakościowym charakterze równania van der Waalsa.

Przez podstawienie (8.20) i (8.21) oraz R z (8.22) do równania van der Waalsa (8.5) otrzymuje się po prostych przekształceniach **bezwymiarową** postać tego równania

$$\left[\frac{P}{P_k} + 3 \left(\frac{v_k}{v} \right)^2 \right] \left(3 \frac{v}{v_k} - 1 \right) = 8 \frac{T}{T_k} \quad (8.23)$$

Wprowadzając jeszcze oznaczenia skrótowe:

$$\frac{P}{P_k} = P_r, \quad \frac{v}{v_k} = v_r, \quad \frac{T}{T_k} = T_r$$

które nazywa się **parametrami zredukowanymi**, dochodzi się do **uogólnionej** lub **zredukowanej** postaci równania stanu gazów rzeczywistych van der Waalsa:

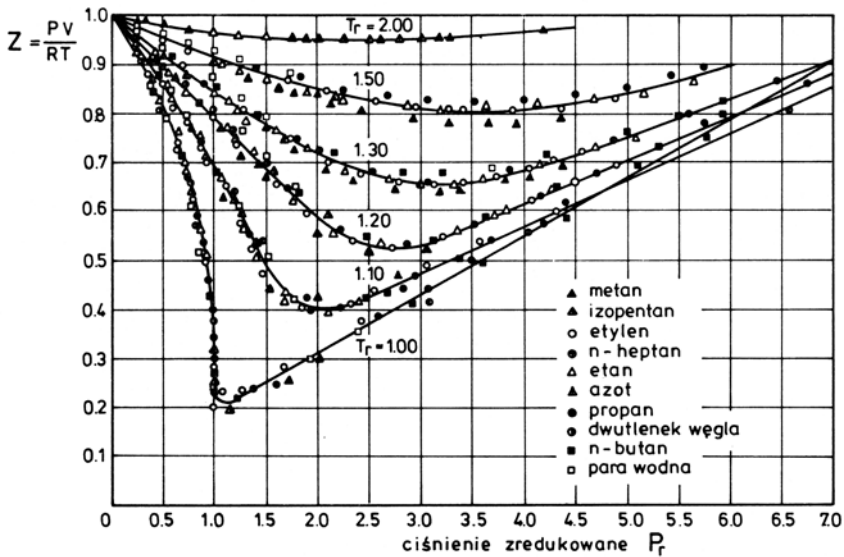
$$\underbrace{\left(P_r + \frac{3}{v_r^2} \right)}_{\text{}} (3v_r - 1) = 8T_r \quad (8.24)$$

nie zawierającej żadnej jawnej stałej materiałowej. Równanie to powinno się sprawdzać dla wszystkich gazów i cieczy, a więc dla wszystkich **płynów**. Płyny te mają oczywiście w poszczególnych stanach, określonych przez te same parametry P i T różne objętości właściwe v , ale po redukcji powinno się z (8.24) otrzymywać jednakowe wartości v_r . Są to tzw. stany odpowiadające sobie albo krócej: **stany odpowiednie**.

Niewielka dokładność równania van der Waalsa czyni go mało przydatnym do praktycznych obliczeń, ale idea otrzymanego wyżej uniwersalnego **równania stanów odpowiednich** znalazła zastosowanie do korelacji w tej postaci danych doświadczalnych pewnych grup substancji odznaczających się

podobieństwem budowy molekularnej. Przy ograniczonej liczbie danych doświadczalnych można bowiem zbudować równanie przydatne do obliczeń gazu, dla którego nie ma żadnych danych.

Korzystając z parametrów zredukowanych, tworzy się ponadto uniwersalne wykresy stopnia ściśliwości $Z = f(P_r, T_r)$, jak na rys. 8.4, a także wybranych funkcji stanu, ciepła właściwego, przewodności cieplnej, lepkości, napięcia powierzchniowego i in.*). W związku z tym mówi się o **podobieństwie termodynamicznym**, dzięki któremu można ze zmierzonych właściwości kilku substancji określić właściwości innych, nieznanymi substancji.



Rys. 8.4. Stopień ściśliwości gazów Z w funkcji parametrów zredukowanych: P_r i T_r .

Jak mało dokładne jest równanie van der Waalsa w przypadku pary wodnej, można się łatwo przekonać. Obliczamy ze wzorów (8.20) i (8.21) przy pomocy danych z tablicy 7.1: $P_k = 22\,120 \cdot 10^3$ Pa i $v_k = 0,00317$ m³/kg współczynniki: $a = 666,8$ i $b = 0,001057$ m²/kg. Otrzymujemy w ten sposób równanie stanu:

$$\left(P + \frac{666,8}{v^2}\right)(v - 0,001057) = 462 \text{ T}$$

Z niego można obliczyć temperaturę dla danych np. $P = 1,0$ MPa i $v = 0,2059$ m³/kg. Otrzymuje się $T = 450,36$ K = 177,2°C, podczas gdy wg tabl. 8.2 powinno być 200°C.

*). Bretsznajder S.: Właściwości gazów i cieczy. Warszawa: WNT 1962.

Tak znaczna rozbieżność nie może dziwić, jeżeli się pamięta (z rozdz. 3), że para wodna jest mieszaniną kompleksów drobinowych: H_2O , $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$ itd. o zależnym od T i P składzie. Tak złożonej rzeczywistości nie jest oczywiście w stanie oddać dokładnie, proste równanie van der Waalsa.

Można jednak współczynniki równania van der Waalsa a i b uzależnić od temperatury pary T i jej ciśnienia P :

$$a = f_1(T, P)$$

$$b = f_2(T, P)$$

wyznaczając potrzebne funkcje przy wykorzystaniu danych doświadczalnych. Tak właśnie uczynił **R. Mollier** tworząc podany wyżej wzór (8.4) o zadowalającej, w znacznym zakresie parametów, dokładności.

Dla gazu rzeczywistego spełniającego równanie van der Waalsa można łatwo wyprowadzić wzór na energię termiczną tego gazu. W tym celu należy do (3.36) podstawić pochodną

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}$$

uzyskaną z rozwikłanego względem P równania van der Waalsa:

$$P = \frac{R}{v-b} T - \frac{a}{v^2}$$

i obliczonej z niego pochodnej:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$$

podstawionej następnie do (5.41).

Po scałkowaniu drugiego członu w (3.61) otrzymujemy:

$$u = \int_{T_0}^T c_v(T, v_0) dT - a \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} \right) + u_0 \quad (8.25)$$

Energia termiczną gazu rzeczywistego, obliczona z uwzględnieniem przyciągania molekuł, jest, jak widać, **mniejsza** od energii gazu półdoskonałego, (którą wyraża pierwsza całka) obejmującej wyłącznie energię kinetyczną (translacji, rotacji i oscylacji) tych molekuł. Siły międzymolekularne utrudniają bowiem swobodne poruszanie się molekuł i dlatego idealizacja, jaką jest model gazu półdoskonałego, daje wynik zawyżony w stosunku do rzeczywistości.

Dla małych ciśnień, a więc gdy $v \rightarrow v_0$, cały drugi człon w (8.25) dąży do zera i staje się pomijalny, a całkowanie pierwszego, w którym $c_v \neq f(v_0)$, prowadzi do znanego wzoru na energię gazu półdoskonałego (3.43).

8.2. Energia cieplna, entalpia i ciepła właściwe

Energia cieplna jest dla par przegrzanych, jako gazów bardzo niedoskonałych, zależna nie tylko od temperatury, ale również od gęstości, wyrażonej przez objętość właściwą:

$$u = f(T, v)$$

a w przypadku entalpii od temperatury i ciśnienia:

$$h = f(T, P)$$

Funkcje powyższe są na ogół dość złożone. Na przykład entalpię przegrzanej pary wodnej (liczoną względem punktu potrójnego, jako stanu odniesienia) oblicza się wzorem Wukałowicza:

$$h = h_{PD} - RT \sum_{n=1}^4 \left(n\beta_n - T \frac{d\beta_n}{dT} \right) \frac{1}{nV^n} \quad (8.26)$$

w którym: h_{PD} – jest entalpią pary traktowanej jak gaz półdoskonały i wyznaczoną metodami statystyczno-kwantowymi, natomiast β_n oznacza współczynniki wirialne równania stanu (3.25):

$$\beta_1 = B(T), \beta_2 = C(T), \beta_3 = D(T), \beta_4 = E(T)$$

Do celów praktycznych korzysta się więc z wartości już obliczonych takim równaniem i podanych w **tablicach parowych** lub naniesionych na wykresach entalpowych, o których mowa będzie niżej.

Tablice parowe zawierają zazwyczaj: objętość właściwą pary przegrzanej: v , entalpię h oraz entropię s dla ciągów okrągłych wartości temperatury t [$^{\circ}\text{C}$] i ciśnienia P [kPa]. Ilustruje to tablica 8.2, będąca wyciągiem z opracowanych niedawno na nowo*) tablic wody i pary wodnej. Część nagłóvkowa tych tablic zawiera poza temperaturą nasycenia t_s , również v' , h' , s' oraz v'' , h'' , s'' , a więc wielkości podane już w tabl. 7.1.

Wielkości nad kreską odnoszą się do wody, pod kreską do pary przegrzanej – odpowiadają więc punktom na izobarach leżących po lewej wzgl. po prawej stronie krzywej parowania na wykresie $P-t$ (rys. 7.2).

Energii u na ogół tablice nie zawierają – jeżeli jest ona potrzebna, to wyznacza się ją z danych tablicowych i wzoru definicyjnego entalpii:

$$u = h - P \cdot v$$

Ciepła właściwe: c_p i c_v bywają ujmowane w odrębnych tablicach**) podających zarówno ciepła rzeczywiste c jak i średnie, liczone od temperatury nasycenia t_s do rozpatrywanej temperatury pary przegrzanej t : $c_{sr} \equiv c_m \equiv c \Big|_{t_s}^t$.

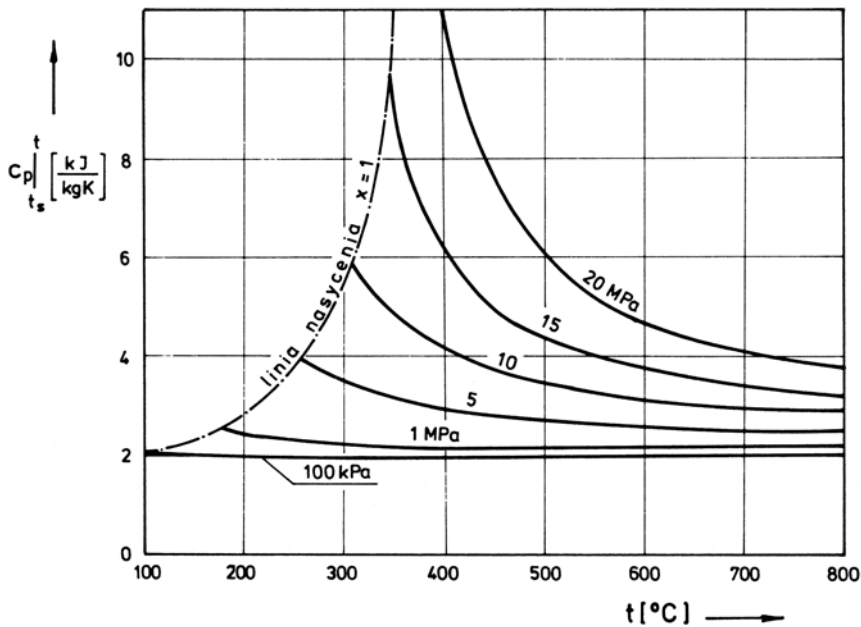
*) Elsner N., Fischer S., Klinger J.: Thermophysikalische Stoffeigenschaften von Wasser. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1982.

**) Rażniewicz R.: Tablice ciepne z wykresami. Warszawa: Wyd. Naukowo-Techniczne 1966.

Tablica 8.2

Wyciąg
z tablic przegrzanej pary wodnej

P	10 kPa			100 kPa			1,0 MPa			10,0 MPa		
	$t_s = 45,8^\circ\text{C}$			$t_s = 99,3^\circ\text{C}$			$t_s = 179,88^\circ\text{C}$			$t_s = 310,96^\circ\text{C}$		
	v [m ³ /kg]	h [kJ/kg]	s [kJ/kgK]	v [m ³ /kg]	h [kJ/kg]	s [kJ/TkgK]	v [m ³ /kg]	h [kJ/kg]	s [kJ/kgK]	v [m ³ /kg]	h [kJ/kg]	s [kJ/kgK]
50	14,87	2592,3	8,1752	0,001012	209,3	0,7035	0,001012	210,1	0,7031	0,001008	217,8	0,6989
100	17,20	2687,3	8,4484	1,696	2676,5	7,3629	0,001043	419,7	1,3062	0,001039	426,5	1,2992
150	19,51	2782,8	8,8885	1,937	2776,5	7,6143	0,001090	632,5	1,8411	0,001084	638,1	1,8312
200	21,83	2879,3	8,9041	2,172	2875,2	7,8348	0,2059	2827,6	6,6940	0,001148	855,9	2,3176
250	24,14	2977,1	9,1006	2,406	2974,2	8,0337	0,2327	2942,8	6,9256	0,001241	1085,9	2,7793
300	26,45	3076,3	9,2817	2,639	3074,1	8,2162	0,2580	3051,3	7,1239	0,001398	1343,7	3,2494
400	31,06	3279,4	9,6081	3,103	3278,0	8,5439	0,3066	3264,0	7,4660	0,02489	3087,6	6,1806
500	35,68	3488,9	9,8982	3,565	3487,9	8,8346	0,3540	3478,3	7,7627	0,03106	3367,9	6,5697
600	40,29	3705,2	10,1612	4,028	3704,5	9,0980	0,4010	3697,4	8,0292	0,03641	3619,8	6,8763
700	44,91	3928,5	10,4033	4,490	3928,0	9,3402	0,4478	3922,4	8,2731	0,04142	3863,5	7,1406
800	49,53	4158,9	10,6286	4,952	4158,5	9,5656	0,4943	4154,2	8,4997	0,04624	4108,9	7,3807



Rys. 8.5. Zmienność ciepła właściwego pary wodnej przegrzanej z temperaturą i ciśnieniem

Silną zmienność ciepła właściwego pary wodnej ilustruje rys. 8.5. Podaje on średnie ciepła właściwe:

$$c_p \Big|_{t_s}^t = \frac{h - h''}{t - t_s} \quad (8.27)$$

Wtedy gdy $t \rightarrow t_s$ to oczywiście $c_p \Big|_{t_s}^t \rightarrow \infty$ i ciepło właściwe staje się dla t_s nieokreślone.

8.3. Użytkowe wykresy entalpowe

Bardzo wygodne do rozwiązywania praktycznych problemów są wykresy, w których na jednej z osi odłożone są entalpie.

Wtedy **ciepła przemian izobarycznych** są odcinkami:

$$q_p = h_2 - h_1 \quad (8.28)$$

Podobnie odcinkami są **prace techniczne przemian adiabatycznych**, zarówno odwracalnych (izentropowych):

$$l_{1-2s} = h_1 - h_{2s} \quad (8.29)$$

jak i nieodwracalnych:

$$l_{1-2} = h_1 - h_2 \quad (8.30)$$

Wykres $h-s$, czyli wykres entalpia – entropia został wprowadzony po raz pierwszy w 1904 r. przez R. Molliera (profesora Politechniki w Dreźnie). Przedstawia go rys. 8.6.

Na tym wykresie **izobary** pary mokrej są liniami prostymi, tak jak na wykresach $P-v$ i $T-s$, ale nachylnymi pod pewnym kątem względem poziomu. Wynika to z ogólnego warunku równowagi termodynamicznej (5.80)

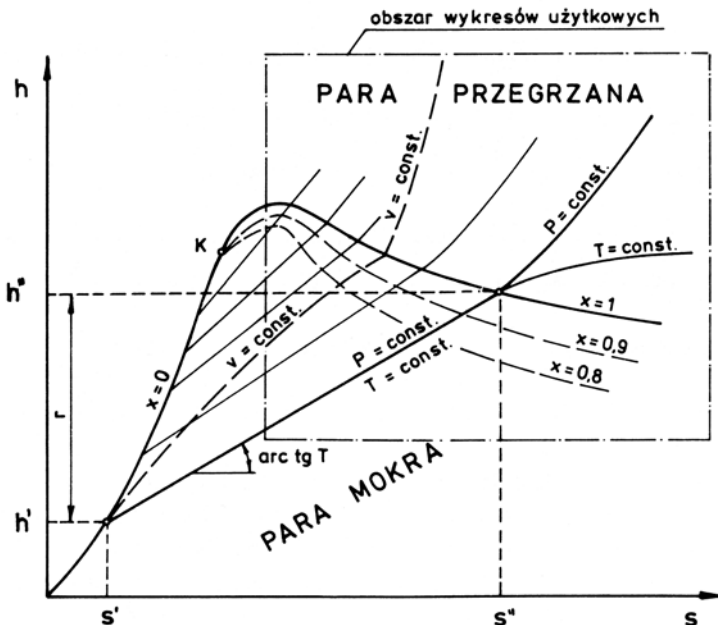
$$Tds = dh - v dP \quad (8.31)$$

który dla $P = \text{const}$ i $dP = 0$ daje związek:

$$Tds = dh \quad (8.32)$$

z którego można obliczyć współczynnik kierunkowy stycznej do linii $P = \text{const}$:

$$\frac{dh}{ds} \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_P = T = T_s \quad (8.33)$$



Rys. 8.6. Wykres entalpia-entropia ($h-s$) dla pary wodnej

Jest on stały w zakresie od lewej ($x = 0$) do prawej ($x = 1$) krzywej granicznej, bo równy, stałej w tym obszarze, temperaturze nasycenia T_s . Tak więc izobara jest w obszarze nasycenia linią prostą. Dalej w obszarze pary przegrzanej przebiega ona, podobnie jak na wykresie $T-s$, jako krzywa zbliżona kształtem do krzywej wykładniczej. **Izotermy** oddzielają się od izobar na linii $x = 1$ i zmierzają do przyjęcia kierunku poziomego w zakresie małych ciśnień, tj. wtedy, kiedy para staje się coraz bardziej gazem doskonałym, a linie $T = \text{const}$ stają się równoległe do poziomych izentalp: $h = \text{const}$; bowiem dla gazu doskonałego entalpia jest wprost proporcjonalna do temperatury: $h = c_p(T - T_0) + h_0$.

Izentropy są na wykresie $h-s$ prostymi pionowymi, tak jak na wykresie $T-s$. Wykres $h-s$ umożliwia również łatwe wyznaczenie **egzergii właściwej**. Wystarczy poprowadzić prostą pionową do przecięcia z tzw. **prostą otoczenia** jak na rys. 8.7, by otrzymać odcinek równy egzergii pary w stanie 1:

$$b_1 = h_1 - h_{ot} + T_{ot}(s_{ot} - s_1) \quad (8.34)$$

To wyrażenie zmieniamy nieco:

$$b_1 = h_1 - h_{ot} - T_{ot}(s_1 - s_{ot}) \quad (8.35)$$

dzięki czemu egzergia staje się różnicą dwu pionowych odcinków na wykresie (rys. 8.7), przy czym drugi z nich jest przyprostokątną leżącą na przeciw kąta, którego tangens jest równy T_{ot} . **Prosta otoczenia** jest bowiem styczną do izobary $P_{ot} = \text{const}$ w punkcie o współrzędnych (s_{ot}, h_{ot}) i ma współczynnik kierunkowy:

$$\frac{dh}{ds} \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_{P_{ot}} = T_{ot} \quad (8.36)$$

Tak więc drugi człon w (8.35) jest po prostu iloczynem długości przyprostokątnej poziomej $(s - s_{ot})$ i tangensa (T_{ot}) kąta ostrego przylegającego do niej, czyli $(s - s_{ot}) T_{ot}$.

Drukowane na użytek inżynierów wykresy $h-s$ obejmują tylko część ujętą w kreskowaną ramkę na rys. 8.6. Część ta jest na ogół silnie powiększona, co zapewnia dużą dokładność praktyczną, a jej obszar wystarcza dla analizy i obliczeń silników i siłowni parowych.

Wykres lg P-h, czyli wykres ciśnienie – entalpia, sporządzany jest dla płynów chłodniczych: amoniaku NH_3 , freonów: R22, R134a (za miernik bezchlorowy używanego do niedawna R12) i innych. Dzięki logarytmicznej podziałce na osi rzędnych małe ciśnienia oddawane są z większą dokładnością, gdyż przy tych ciśnieniach odbywa się parowanie niskotemperaturowe – najważniejszy proces w technice chłodniczej. Wykres zawiera zasadnicze krzywe: obie

9. TERMODYNAMICZNE OBIEGI PAROWE

Realizacja obiegów termodynamicznych za pomocą par nasyconych ma w porównaniu z użyciem gazów istotne zalety, dzięki którym obiegi parowe znalazły szerokie zastosowanie w technice.

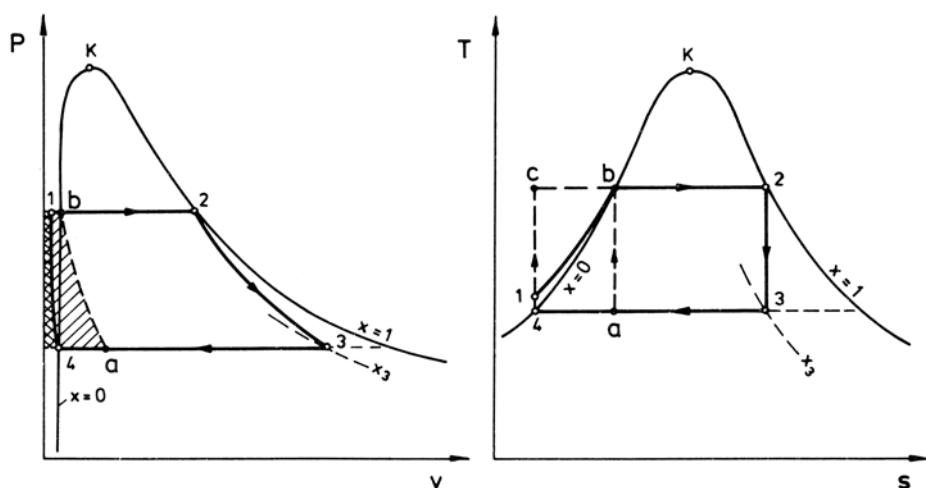
Zdecydowały o tym następujące cechy par nasyconych:

- **izotermiczność przemiany izobarycznego** doprowadzania lub odprowadzania ciepła przy wrzeniu cieczy lub skraplaniu pary nasyconej, wraz z izentropową ekspansją (rys. 9.1), umożliwia dość prostą realizację, niejako w 3/4, wysokosprawnego obiegu Carnota (czwarta przemiana – izentropowego sprężania jest, praktycznie biorąc, niewykonalna: ani na drodze a–b sprężania pary mokrej, ani na drodze 1–c sprężania wody do ogromnego ciśnienia P_c , po którym musiała by jeszcze nastąpić izotermiczna ekspansja c–b);
- **małe prace sprężania cieczy** lub rozprężania jej, przez co w obiegach prawobieżnych zużyta praca sprężania jest mała, jak widać na wykresie P–v (rys. 9.1), natomiast w obiegach lewobieżnych niewiele się traci przez rezygnację z konstrukcyjnie złożonej rozprężarki na rzecz bardzo prostego zaworu dławiącego albo nawet rurki kapilarnej (w chłodziarkach domowych) dającej pożądaną spadku ciśnienia dla zdławienia cieczy;
- **duża intensywność przenoszenia ciepła** od ścianek aparatury do wrzącej cieczy i od skraplającej się pary do tych ścianek (szczegóły w podręcznikach: „Wymiany ciepła”), dzięki czemu określona powierzchnia aparatu może przenieść duże ilości energii cieplnej przy małym spadku temperatury, a więc i małej stracie energii z tego powodu.

Obiegi parowe są w zasadzie dwa:

- prawobieżny Clausiusa–Rankine’a,
- lewobieżny Lindego,

ale mają po kilka odmian, szczególnie pierwszy z nich.



Rys. 9.1. Izotermiczność izobarycznego przenoszenia ciepła i warunki sprężania (rozprężania) cieczy w obiegu realizowanym przy pomocy pary mokrej

9.1. Prawobieżne obiegi Clausiusa–Rankine’a

Są one obiegami porównawczymi siłowni parowych i składają się, tak jak obiegi gazowe, z przemian równowagowych pozbawionych dysypacji (nie pozbawionych jednak nierównowagi zewnętrznej w postaci spadku temperatury powodującego przenoszenie ciepła między systemem a odpowiednimi składnikami otoczenia). Na obiegi Clausiusa–Rankine’a składają się: 2 przemiany **izobaryczne** i 2 przemiany **izentropowe**.

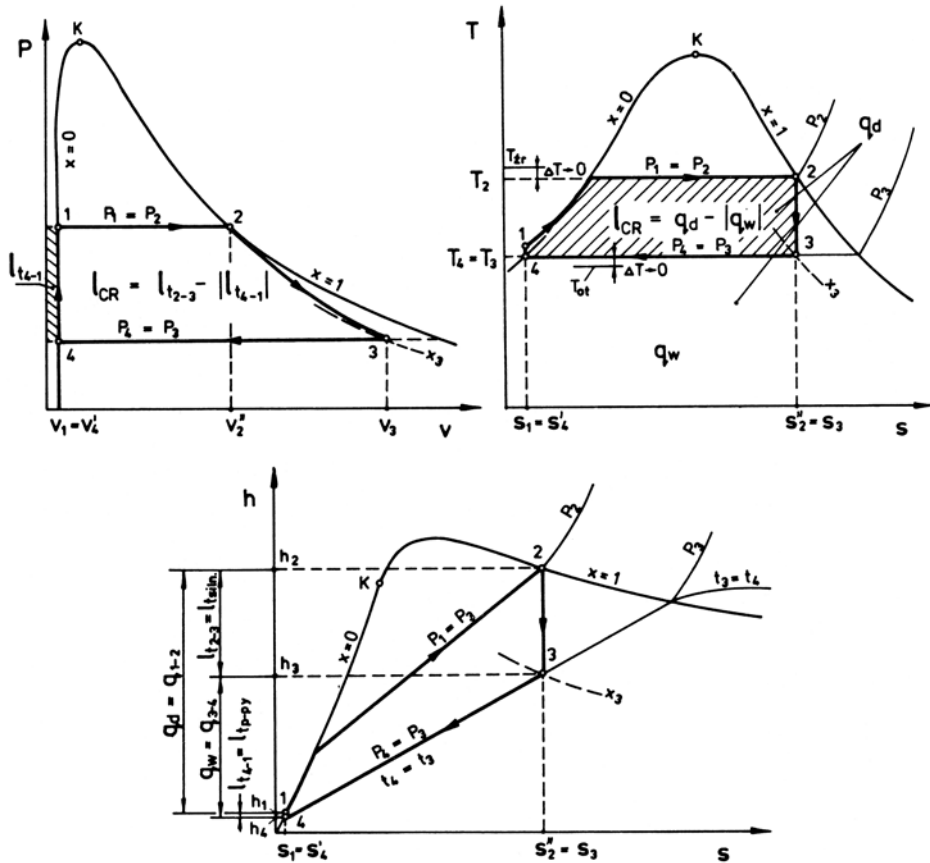
Wyróżnia się 3 odmiany obiegu:

- obieg na parę nasyconą,
- obieg na parę przegrzaną,
- obieg z wtórnym przegrzaniem pary.

Osobnym zagadnieniem jest regeneracyjne podgrzewanie wody (zasilającej wytwornicę pary) za pomocą pary upustowej z silnika (na ogół wirnikowego: turbiny) – jest ono stosowane we wszystkich powyższych odmianach obiegu.

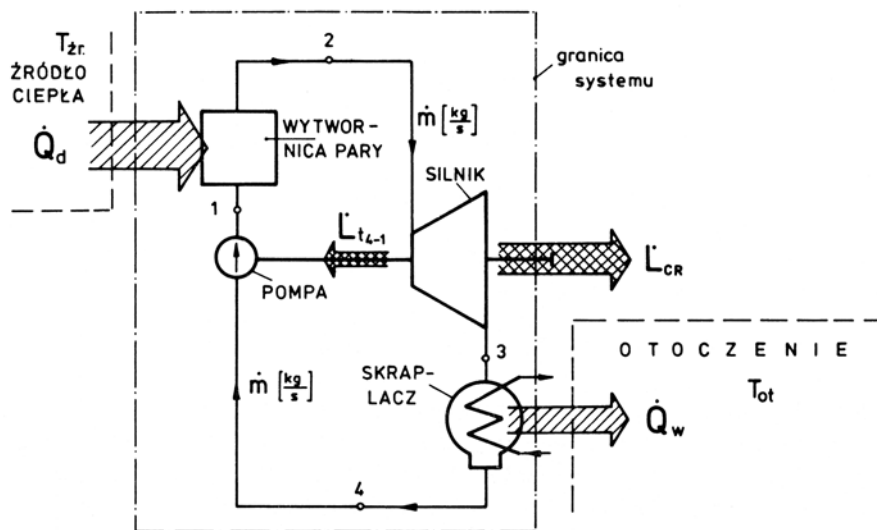
Obieg na parę nasyconą

Jest to obieg najstarszy, który współcześnie znalazł nieoczekiwanie nowy obszar zastosowania: był podstawowym obiegiem porównawczym siłowni parowych w ubiegłym wieku, ale okazał się znowu potrzebny dla siłowni jądrowych, których źródło energii cieplnej (reaktor jądrowy) ma ograniczoną temperaturę i nie nadaje się do wytwarzania pary odpowiednio przegrzanej.



Rys. 9.2. Przemiany obiegu Clausiusa–Rankine’a na parę nasyconą na wykresach: P–v, T–s i h–s

Przemiany obiegu na wykresach P–v i T–s oraz użytkowym h–s przedstawia rys. 9.2. Zespół urządzeń realizujących ten obieg pokazuje w uproszczeniu rys. 9.3. Para sucha nasycona rozpręża się izentropowo w **silniku**, który może być maszyną tłokową (jak to dawniej bywało) lub wirnikową – przemiana odbywana przez parę jest w obu odmianach konstrukcyjnych taka sama. Para z silnika trafia do **skraplacza** (kondensatora) i styka się w nim z rurkami, chłodzonymi od wewnątrz wodą z otoczenia (z morza, rzeki, chłodni kominowej). Na tych rurkach para się skrapla, a skropliny (kondensat) zasysane są przez **pompę**, która spręża je do ciśnienia umożliwiającego wprowadzenie do wytwornicy pary (kotła). W **wytwornicy pary** woda najpierw się podgrzewa do temperatury zbliżonej do nasycenia w tzw. **podgrzewaczu wody**, a potem dostaje się do **parownika**, w którym pobierając ciepło parowania zamienia się w parę suchą nasyconą, którą kieruje się do silnika.



Rys. 9.3. Schemat urządzeń realizujących obieg Claususa–Rankine’a na parę nasyconą

Ciepło doprowadzone do obiegu:

$$\underline{\underline{Q_d = \dot{m}q_d = \dot{m}(h_2 - h_1)}} \quad (9.1)$$

można rozdzielić na ciepło podgrzania

$$q_{1-a} = h_a - h_1 \quad (9.2)$$

i ciepło parowania

$$q_{a-2} = h_2 - h_a \quad (9.3)$$

Ciepło wyprowadzone z obiegu

$$Q_w = \dot{m}q_w = \dot{m}(h_4 - h_3) < 0 \quad (9.4)$$

oddawane jest przez parę wodzie chłodzącej i równe ciepłu przejętemu przez tę wodę:

$$Q_w = \dot{m}_w c_w (t_w'' - t_w') \quad (9.5)$$

Z tego powodu na schemacie zaznaczono ten strumień ciepła strzałką między wlotem i wylotem wody.

Pracę obiegu wyraża różnica ciepł q_d i q_w :

$$l_{ob} = q_d - |q_w| = h_2 - h_1 - (h_3 - h_4) \quad (9.6)$$

a po zmianie kolejności entalpii w tym wzorze, różnica prac: silnika i pompy:

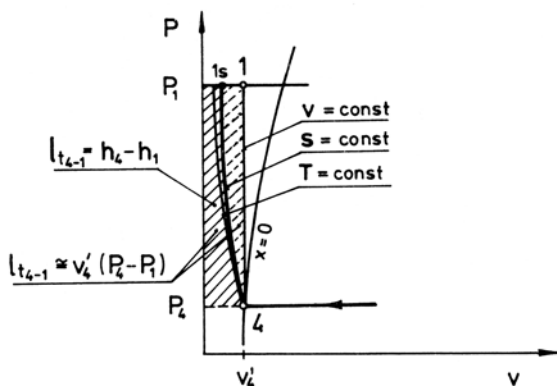
$$l_{ob} = h_2 - h_3 - (h_1 - h_4) = l_{t_{2-3}} - |l_{t_{4-1}}| \quad (9.7)$$

Na schemacie zaznaczono strumienie pracy czyli moce. Moc mechaniczna uzyskiwana z obiegu:

$$\dot{L}_{ob} = \dot{m}l_{ob} = \dot{L}_{t_{2-3}} - |\dot{L}_{t_{4-1}}| = \dot{L}_{SILN} - \dot{L}_{P-PY} \quad (9.8)$$

jest różnicą mocy silnika i pompy.

Sprężanie wody w pompie jest izentropowe, ale może być z dobrym przybliżeniem uznane również za izotermiczne i za **izochoryczne**. Krzywe przedstawiające te przemiany mieszczą się bowiem w wąskim pasku między osią a lewą krzywą graniczną i praktycznie biorąc pokrywają się. Ich dokładny przebieg można wykreślić jedynie przy bardzo silnym powiększeniu podziałki na osi v (rys. 9.4): izentropa przebiega bardziej stromo od izotermi, a izochora dokładnie pionowo.



Rys. 9.4. Przemiany charakterystyczne, jakie można przyporządkować procesowi sprężania wody

Wyrażenie na pracę pompy

$$|l_{t_{4-1}}| = h_1 - h_4 = (u_1 + P_1 v_1) - (u_2 + P_2 v_2) \quad (9.9)$$

upraszcza się po uwzględnieniu $t_1 \approx t_4$ a więc $u_1 \approx u_4$ do wzoru

$$|l_{t_{4-1}}| = P_1 v_1 - P_4 v_4 \quad (9.10)$$

Przyjmując sprężanie izochoryczne, otrzymuje się wzór jeszcze prostszy:

$$\underline{|l_{t_{4-1}}| = v_4(P_1 - P_4)} \quad (9.11)$$

Błąd wynikający z uproszczenia jest w tym przypadku błędem na korzyść pewności – obliczona praca izochoryczna jest nieco większa od izentropowej (rys. 9.4).

Sprawność termiczna obiegu Clausiusa–Rankine’a, jak każdego obiegu prawobieżnego, jest stosunkiem pracy obiegu l_{ob} do ciepła doprowadzonego q_d :

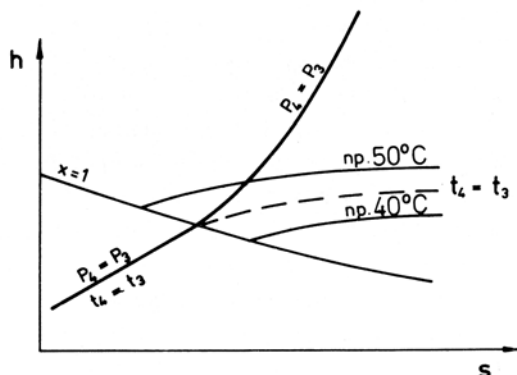
$$\underline{\eta_{CR} = \frac{l_{ob}}{q_d} = \frac{h_2 - h_3 - v_4(P_1 - P_4)}{h_2 - h_1}} \quad (9.12)$$

We wzorze tym do obliczenia ciepła doprowadzonego q_d (wzór 9.1) potrzebna jest entalpia h_1 , którą wyznacza się dodając pracę sprężania wg (9.11) do entalpii skroplin h_4 .

Dokładne wartości $h_4 = h'$ można odczytać z tablic, dla ciśnienia $P_4 = P_3$ panującego w skraplaczu, albo wyznaczyć z pewnym przybliżeniem jako:

$$h_4 = c_w \int_0^{t_4} \cdot t_4 \approx 4,19 \cdot t_4$$

z użyciem temperatury (wody i pary suchej) w skraplaczu: $t_4 = t_3 = f(P_4 = P_3)$ odczytanej z wykresu h - s , jak pokazuje rys. 9.5.



Rys. 9.5. Wyznaczanie na wykresie h - s temperatury skroplin t_4 przy pomocy oddzielającej się od izobary $P_4 = P_3$ izotermii pary przegrzanej

Sprawność egzergetyczną:

$$\eta_b = \frac{\eta_{CR}}{\eta^o} \quad (9.13)$$

η^o —
 T_{ot}

wyznacza się, za pomocą sprawności termicznej prawobieżnego obiegu odwracalnego działającego między tymi samymi zasobnikami energii cieplnej:

$$\eta^o = 1 - \frac{T_{ot}}{T_{zr}} \quad (9.14)$$

gdzie: T_{ot} — temperatura otoczenia, jako odbiornika ciepła,
 T_{zr} — temperatura źródła ciepła.

Spadki temperatury przy odwracalnym przenoszeniu ciepła są oczywiście zerowe, tak więc:

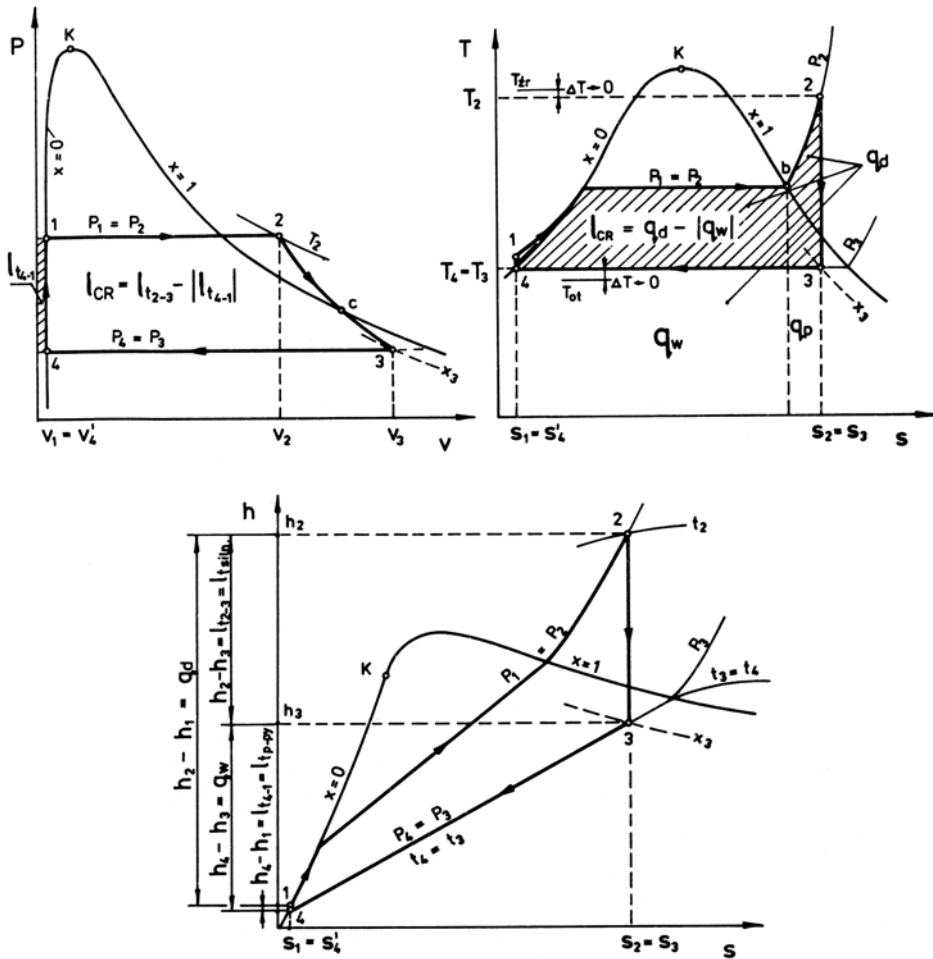
$$\begin{aligned} T_{zr} &= T_2 = 273,15 + t_2 \\ T_{ot} &= T_4 = 273,15 + t_{ot} \end{aligned} \quad (9.15)$$

Obieg na parę przegrzaną

Jest to dziś obieg podstawowy dla typowych (konwencjonalnych) siłowni parowych. Dzięki wyższej temperaturze początkowej pary, a więc i temperaturze źródła ciepła, możliwa jest, zgodnie z (9.14), wyższa sprawność przetwarzania energii. Ponadto wyższy jest stopień suchości pary x_3 na wylocie z silnika, dzięki czemu mniejsza jest ilość powstającej w silniku wody, co poprawia sprawność wewnętrzną silników (zarówno tłokowych jak i wirnikowych) i zmniejsza erozyjne oddziaływanie kropeł wody na łopatki turbin.

Przemiany obiegu pokazano na rys. 9.6 w układach P-v, T-s oraz h-s. Są one takie same jak w obiegu na parę nasyconą, z tą tylko różnicą, że izobaryczne wytworzenie pary jest przedłużone do osiągnięcia wyższej temperatury pary $T_2 > T_s$. Wymaga to uzupełnienia wytwornicy pary w dodatkowy wymiennik ciepła: **przegrzewacz pary**, zasilany częścią całego ciepła doprowadzanego do obiegu (rys. 9,7). Tę część przedstawia na wykresie T-s pole pod odcinkiem b-2 izobary $P_1 = P_2 = \text{const}$.

Wzory na ilości i strumienie energii oraz na sprawność obiegu pozostają takie same jak poprzednio, tzn. wzory (9.1)...(9.15) są nadal ważne, z tym że entalpia h_2 i temperatura T_2 oraz entalpia h_3 są teraz wyższe.



Rys. 9.6. Przemiany obiegu Clausiusa-Rankine'a na parę przegrzaną

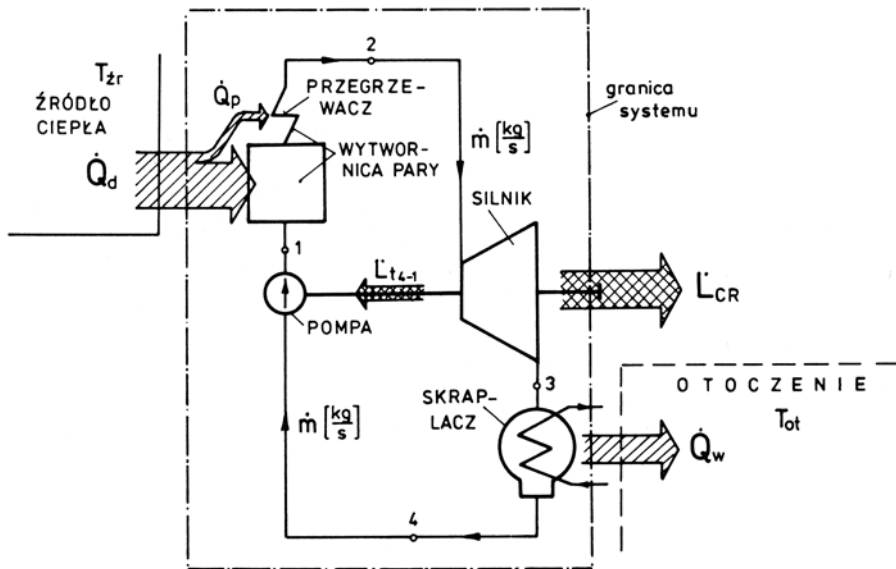
Rozprężaniu izentropowemu w silniku podlega w zakresie stanów 2-c para przegrzana – krzywą przemiany na wykresie P-v można w przybliżeniu wykreślić za pomocą równania Poissona dla gazu 3-atomowego ($\kappa = 1,33$):

$$Pv^{1,33} = \text{const}$$

Poniżej krzywej granicznej ($x = 1$), w zakresie stanów C-3, rozpręża się para nasycona według przybliżonego równania (7.58):

$$Pv^{1,035+0,1x} = \text{const}$$

Oznacza to, że w punkcie c na wykresie P-v krzywa przemiany wykazuje załamanie.



Rys. 9.7. Schemat urządzeń realizujących obieg Clausiusa–Rankine'a na parę przegrzaną

Obieg z wtórnym przegrzaniem pary

Wtórne przegrzewanie pary stosowane jest po to, by zwiększyć sprawność obiegu oraz by przy wysokim ciśnieniu początkowym pary przegrzanej ekspansja izentropowa nie kończyła się na niedopuszczalnie niskim stopniu suchości (punkt c na wykresie T–s, rys. 9.8) – ze względu na zagrożenie erozją łopatek turbinowych nie powinien on być niższy od $x = 0,88$. Wtórne przegrzanie pary stosowane jest w obiegach dużych siłowni ciepłych.

Przemiany obiegu pokazuje rys. 9.8. Najczęściej przegrzew wtórny doprowadzony jest do takiej samej temperatury, jaką ma para świeża – typowe wartości to: 525...565°C. Przy nadkrytycznym ciśnieniu pary kotłowej dodaje się jeszcze trzeci przegrzew pary.

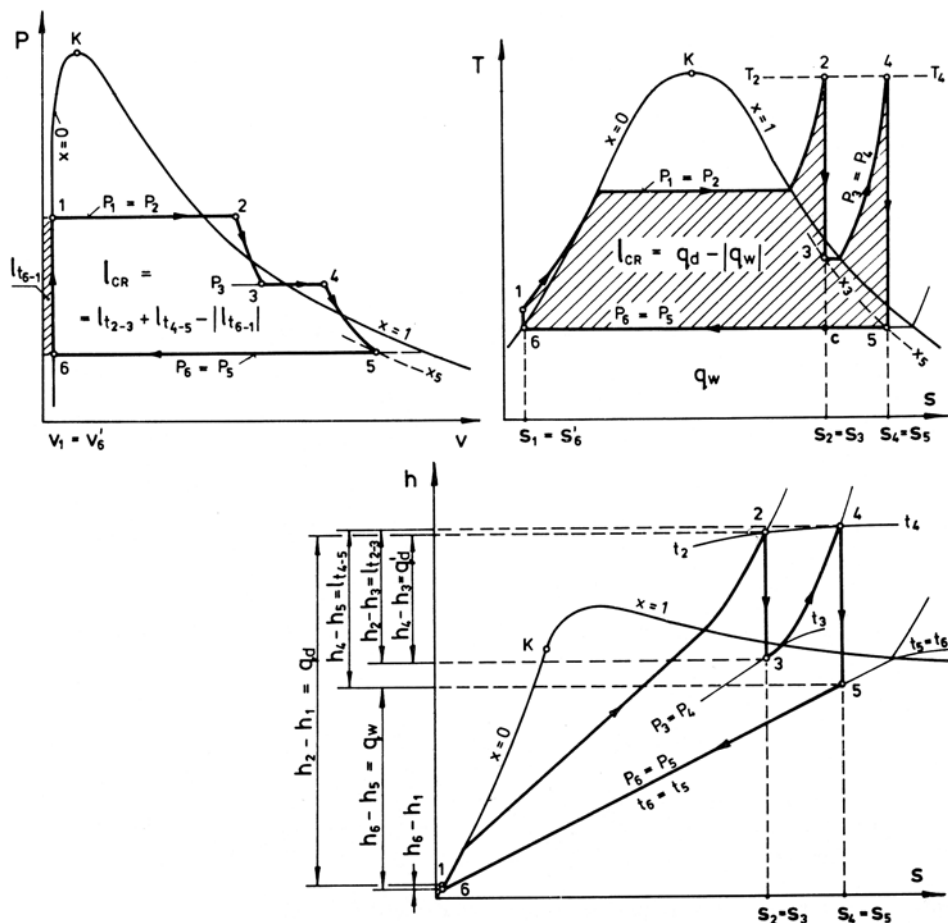
Pobór pary do wtórnego przegrzania dzieli silnik na część wysokociśnieniową (WC) i niskociśnieniową (NC) – każda w osobnym kadłubie (choć na ogół na wspólnym wale) Parę przegrzewa się spalinami w kotle, jak to pokazano schematycznie na rys. 9.9.

Ilość doprowadzonego ciepła jest tu oczywiście większa niż w omówionych przedtem odmianach obiegu:

$$q_d = (h_2 - h_1) + (h_4 - h_3) \quad (9.16)$$

oraz

$$\dot{Q}_d = \dot{m} q_d \quad (9.17)$$



Rys. 9.8. Przemiany obiegu Clausiusa–Rankine’a z wtórnym przegrzaniem pary

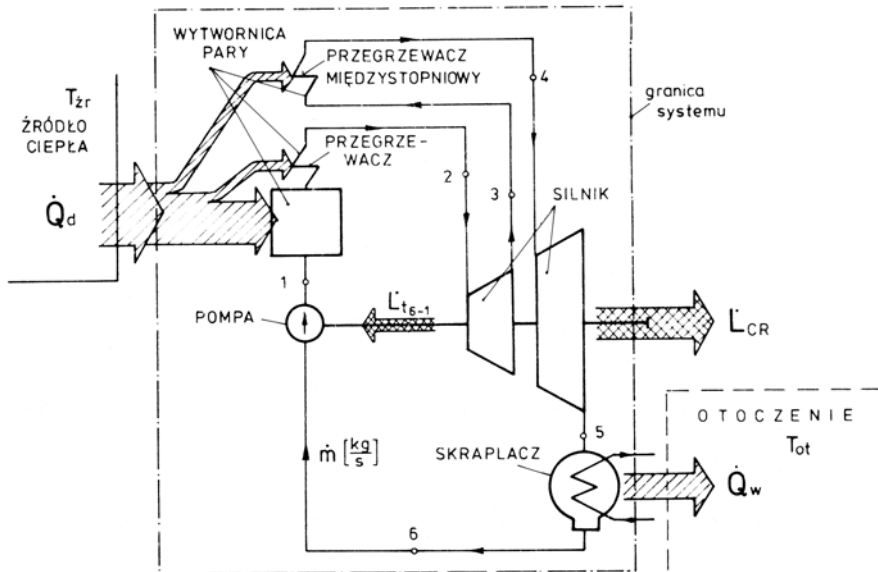
ale również otrzymana w silniku praca jest większa:

$$l_t = l_{t_{2-3}} + l_{t_{4-5}} = (h_2 - h_3) + (h_4 - h_5) \quad (9.18)$$

oraz

$$\dot{L}_{\text{SILN}} = \dot{L}_{t_{2-3}} + \dot{L}_{t_{4-5}} = \dot{m}[(h_2 - h_3) + (h_4 - h_5)] \quad (9.19)$$

W rezultacie przy odpowiednio dobranym ciśnieniu przegrzewu wtórnego: $P_3 = P_4$ otrzymuje się sprawność:



Rys. 9.9. Schemat urządzeń realizujących obieg z wtórnym przegrzaniem pary

$$\eta_{CR} = \frac{l_{ob}}{q_d} = \frac{(h_2 - h_3) + (h_4 - h_5) - v_6(P_1 - P_6)}{(h_2 - h_1) + (h_4 - h_3)} \quad (9.20)$$

która jest wyższa od sprawności obiegu z jednorazowym przegrzaniem pary.

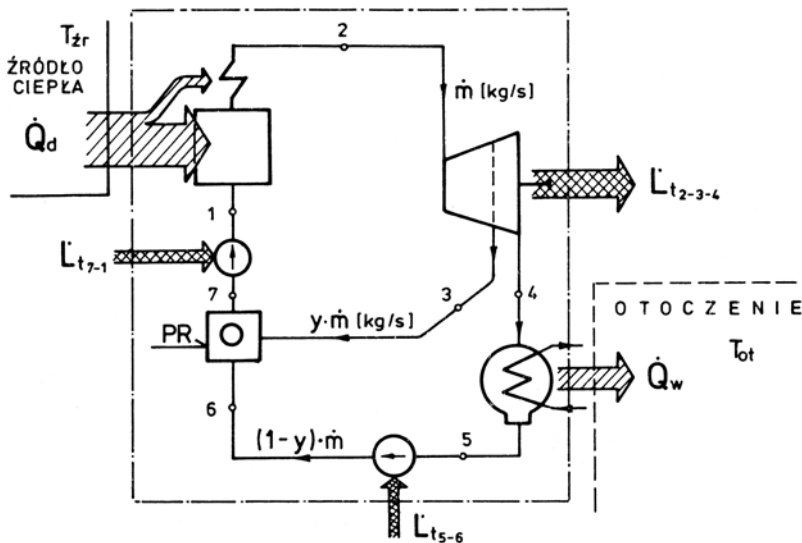
Obieg z regeneracyjnym podgrzaniem wody zasilającej

W obiegu tym upuszcza się część pary z silnika i doprowadza do kontaktu bezpośredniego (zmieszania) lub pośredniego (poprzez przeponę podgrzewacza) z wodą zasilającą kocioł. W tym kontakcie para skrapla się oddając ciepło skraplania wodzie. Dzięki temu, że z ogólnego strumienia pary \dot{m} [kg/s] część upustowa: $y\dot{m}$ (gdzie $0 < y < 1$) nie oddaje ciepła w skraplaczu, ciepło wyprowadzone z obiegu jest mniejsze:

$$|\dot{Q}_w| = \dot{m}(1 - y)(h_4 - h_5) \quad (9.21)$$

a dzięki podgrzaniu wody zasilającej do temperatury T_a bez udziału zewnętrznego źródła ciepła, mniejsze jest również ciepło dostarczone do obiegu:

$$\dot{Q}_d = \dot{m}(h_2 - h_1) \quad (9.22)$$



PR - mieszkowy podgrzewacz regeneracyjny

Rys. 9.10. Schemat włączenia regeneracyjnego, mieszkowego podgrzewacza wody zasilającej w urządzeniu obiegu Clausiusa-Rankine'a

Sprawność obiegu:

$$\eta_{CR} = \frac{\dot{L}_{ob}}{\dot{Q}_d} = \frac{\dot{Q}_d - |\dot{Q}_w|}{\dot{Q}_d} = 1 - \frac{|\dot{Q}_w|}{\dot{Q}_d} \quad (9.23)$$

a po uwzględnieniu (9.21) i (9.22):

$$\eta_{CR} = 1 - \frac{(1-y)(h_4 - h_5)}{h_2 - h_1} \quad (9.24)$$

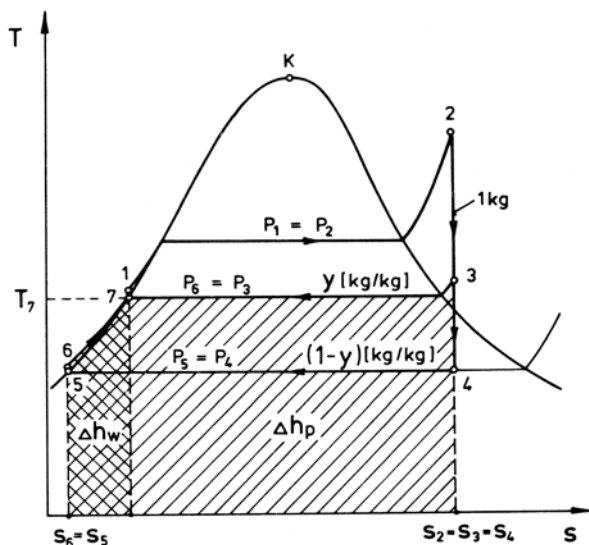
staje się większa od sprawności obiegu bez regeneracji ($y = 0$):

$$\eta_{CR} = 1 - \frac{h_4 - h_5}{h_2 - h_1} \quad (9.25)$$

przy odpowiednim doborze temperatury podgrzania wody T_7 .

Bilans cieplny podgrzewacza wody, w konstrukcyjnie prostszym przypadku skraplania mieszkowego (rys. 9.10) jest następujący:

$$\dot{m}y(h_3 - h_7) = \dot{m}(1-y)(h_7 - h_6) \quad (9.26)$$



Rys. 9.11. Skraplanie pary upustowej (y [kg/kg]) na tle przemian obiegu Clausiusa–Rankine’a

Umożliwia on wyznaczenie części całego strumienia pary pobieranej w upuście:

$$y = \frac{h_7 - h_6}{h_3 - h_6} = \frac{\Delta h_w}{\Delta h_w + \Delta h_p} \quad (9.27)$$

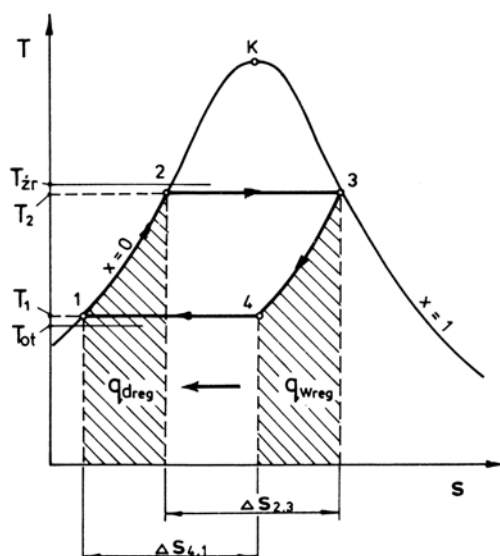
Zmiany entalpii wody: Δh_w i pary: Δh_p są równoważne polom zakreskowanym na wykresie 9.11.

Karnotyzacja obiegu Clausiusa–Rankine’a i wielostopniowy podgrzew regeneracyjny wody

Rozpatrzmy obieg prawobieżny przedstawiony na rys. 9.12. Składa się on z dwu izobaro–izoterm dla wrzenia 2–3 i skraplania 4–1, odcinka lewej krzywej granicznej 1–2 oraz z przemiany 3–4 reprezentowanej przez krzywą równoległą do odcinka krzywej granicznej 1–2.

Pola pod krzywymi 1–2 i 3–4 są takie same, tzn. że ciepło pobierane przez wodę w przemianie 1–2 jest równe ciepłu odprowadzanemu od ekspandującej w przemianie 3–4 pary nasyconej. Przenosząc więc odpowiednio (o czym niżej) ciepło q_{3-4} do wody podgrzewanej w przemianie 1–2 czyni się zbytecznym pobieranie do tego celu ciepła ze źródła zewnętrznego – woda jest tu więc podgrzewana **regeneracyjnie**. Ciepło doprowadzone do obiegu wynosi tylko:

$$q_d = T_2(s_3 - s_2) = T_2 \cdot \Delta s_{2,3} \quad (9.28)$$



Rys. 9.12. Obieg Clausiusa–Rankine’a na parę suchą nasyconą z przemianą ekspansji pary przebiegającą równoległe do lewej krzywej granicznej na wykresie T–s

a ciepło wyprowadzone:

$$q_w = T_1(s_1 - s_4) = T_1 \cdot \Delta s_{4,1} \quad (9.29)$$

Wskutek ścisłej równoległości krzywych 1–2 i 3–4 zmiany entropii są, co do bezwzględnych wartości, sobie równe:

$$\Delta s_{2,3} = |\Delta s_{4,1}| \quad (9.30)$$

Sprawność obiegu:

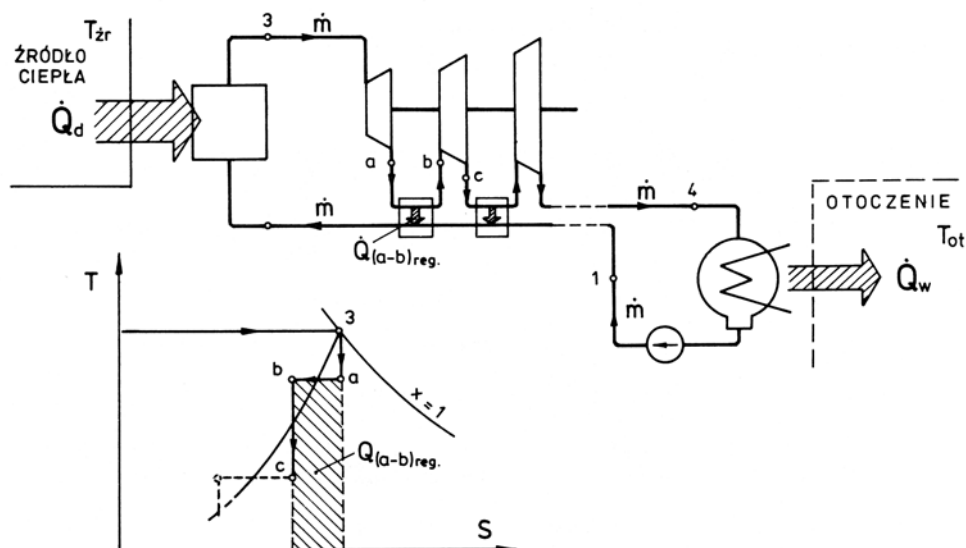
$$\eta = \frac{l_{ob}}{q_d} = \frac{q_d - q_w}{q_d} = 1 - \frac{q_w}{q_d} \quad (9.31)$$

wyrazi się po uwzględnieniu (9.28) – (9.30) prostym wzorem

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta^o \Big|_{T_1}^{T_2} \quad (9.32)$$

który dla $T_1 \rightarrow T_{ot} \equiv T_d$ i $T_2 \rightarrow T_{zr} \equiv T_g$, a więc dla odwracalnego przekazywania ciepła staje się identyczny ze wzorem (5.16) dla odwracalnego obiegu Carnota.

Realizowanie w sposób odwracalny obiegu z rys. 9.12 umożliwia więc uzyskanie **maksymalnej sprawności**. Chociaż realizacja odwracalna jest w praktyce niemożliwa, to jednak wzór (9.32) dowodzi celowości stosowania regeneracyjnego podgrzewania wody w obiegu Clausiusa–Rankine’a oraz uzasadnia nazwę tej teoretycznej procedury: **karnotyzacja obiegu Clausiusa–Rankine’a**.

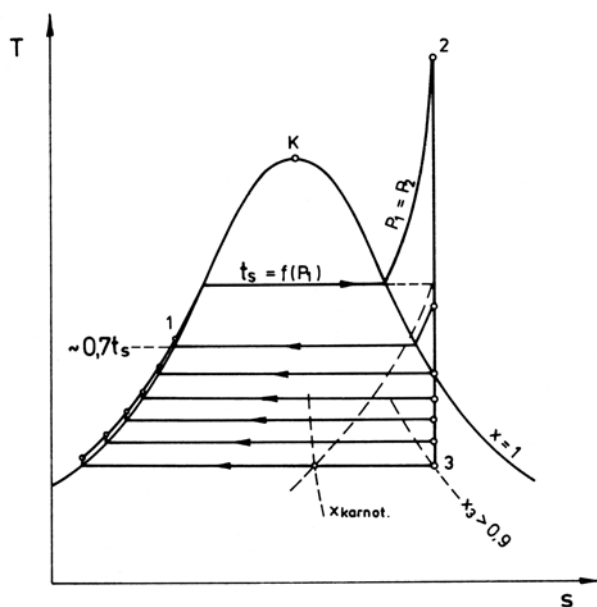


Rys. 9.13. Schemat urządzeń realizujących ekspansję pary w obiegu z rys. 9.12

Realizację techniczną obiegu skarnotyzowanego można by sobie wyobrazić w postaci takiej jak na rys. 9.13, tj. w postaci wielu stopni składających się z krótkich izentrop np. 3–a i izobar a–b. Przy rosnącej do nieskończoności liczbie tych stopni, łamana krzywa przemiany 3–4 przechodzi w krzywą ciągłą, taką jak na rys. 9.12.

Przemiana ekspansji 3–4 przebiega w głąb obszaru pary mokrej, a więc w kolejnych stopniach silnika pojawia się coraz więcej wody, co jest wysoce szkodliwe dla silnika i utrudnia w warunkach praktycznych zrealizowanie takiej przemiany.

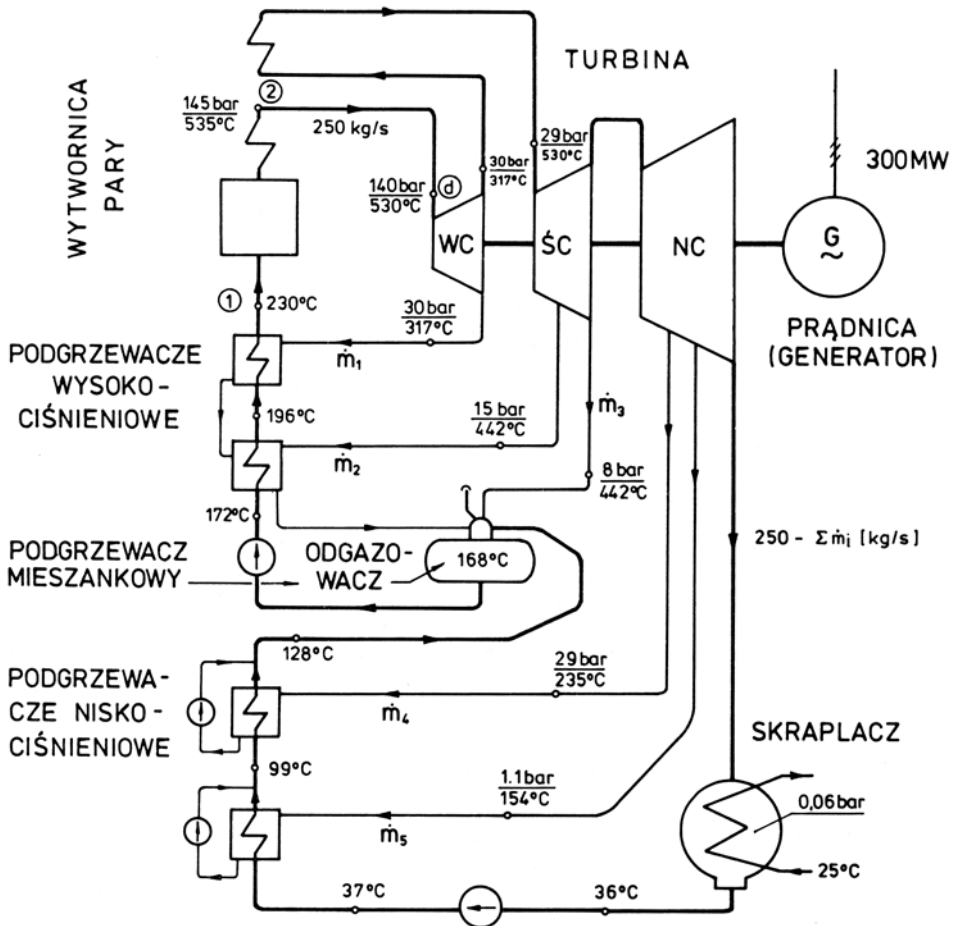
Dla realizacji praktycznej pozostawia się więc ekspansję adiabatyczną pary w silniku tak jak w klasycznym obiegu Clausiusa–Rankine’a, co zapewnia osiągnięcie $x_4 > x_{\min} \approx 0,90$, ale stosuje się wiele (nawet do 10) zestopniowanych upustów pary z silnika, którym jest turbina i parę z tych upustów kieruje do podgrzewaczy regeneracyjnych. Na ogół tylko jeden z tych podgrzewaczy jest mieszkankowy (służy do odgazowania wody zasilającej) – pozostałe mają konstrukcję przeponową (para skrapla się na rurkach, wewnątrz których płynie woda).



Rys. 9.14. Wielostopniowe podgrzewanie wody zasilającej parą zaczepową z silnika na wykresie T-s

Wykres obiegu Clausiusa-Rankine'a na parę przegrzaną z wielostopniowym podgrzewaniem regeneracyjnym wody zasilającej przedstawia rys. 9.14. Temperatura końcowa podgrzewania regeneracyjnego wynosi ok. 0,7 temperatury wrzenia wody w kotle.

Na rys. 9.15 pokazano pełny schemat siłowni parowej z wtórnym przegrzewem pary, 3-kadłubową, jednowałową turbiną i regeneracyjnym podgrzewaniem wody zasilającej. Zespół podgrzewaczy składa się z 2 aparatów niskiego ciśnienia pary i 2 wysokiego ciśnienia pary — między nimi umieszczony jest podgrzewacz mieszkankowy służący jednocześnie do usuwania z wody zasilającej, rozpuszczonych w niej, szkodliwych gazów (O_2 i CO_2) przez doprowadzenie tej wody do stanu wrzenia.



Rys. 9.15. Schemat urządzeń rzeczywistej siłowni parowej z wtórnym przegrzaniem pary i wielostopniowym regeneracyjnym podgrzewaniem wody zasilającej

9.2. Obieg rzeczywistej siłowni parowej

Obieg rzeczywistej siłowni parowej ma takie same przemiany izobarycznego wytwarzania pary przegrzanej i skraplania pary mokrej jak porównawczy obieg Clausiusa–Rankine’a, ale różni się w przemianach adiabatycznych: ekspansji pary i kompresji wody. Te ostatnie nie są już izentropowe, wykazują bowiem wzrost entalpii. Praca sprężania wody jest niewielka – na wykresach $P-v$, $T-s$ i $h-s$ nie występuje zauważalna zmiana w stosunku do obiegu porównawczego, ale zwiększenie tej pracy uwzględnia się liczbowo przez sprawność pompy wodnej.

Co do silnika, to należy zauważyć, że zasilany jest parą, która jest doprowadzona z kotła rurociągiem, w którym musi pokonać opór hydrauliczny:

$$\Delta P = P_2 - P_d$$

co jest równoznaczne z dławieniem pary oraz doznaje straty energii cieplnej na rzecz otoczenia:

$$q_{ot} = h_2 - h_d$$

W rezultacie stan pary na dolocie do silnika d różni się od stanu na wylocie z kotła 2 tym, że ma niższe parametry (rys. 9.16):

$$P_d < P_2$$

$$T_d < T_2$$

a tym samym niższą energię i entalpię.

To obniżenie charakteryzuje tzw. **sprawność rurociągu**:

$$\eta_r = \frac{l_s}{l_{CR}} = \frac{h_d - h_{3s}}{h_2 - h_{3CR}} \quad (9.33)$$

wynosząca: 0,96...0,98 w starszych i mniejszych siłowniach,
0,975...0,99 w nowoczesnych siłowniach dużej mocy.

Ekspansja w silniku daje jednostkową **pracę wewnętrzną**:

$$l_i = h_d - h_3 \quad (9.34)$$

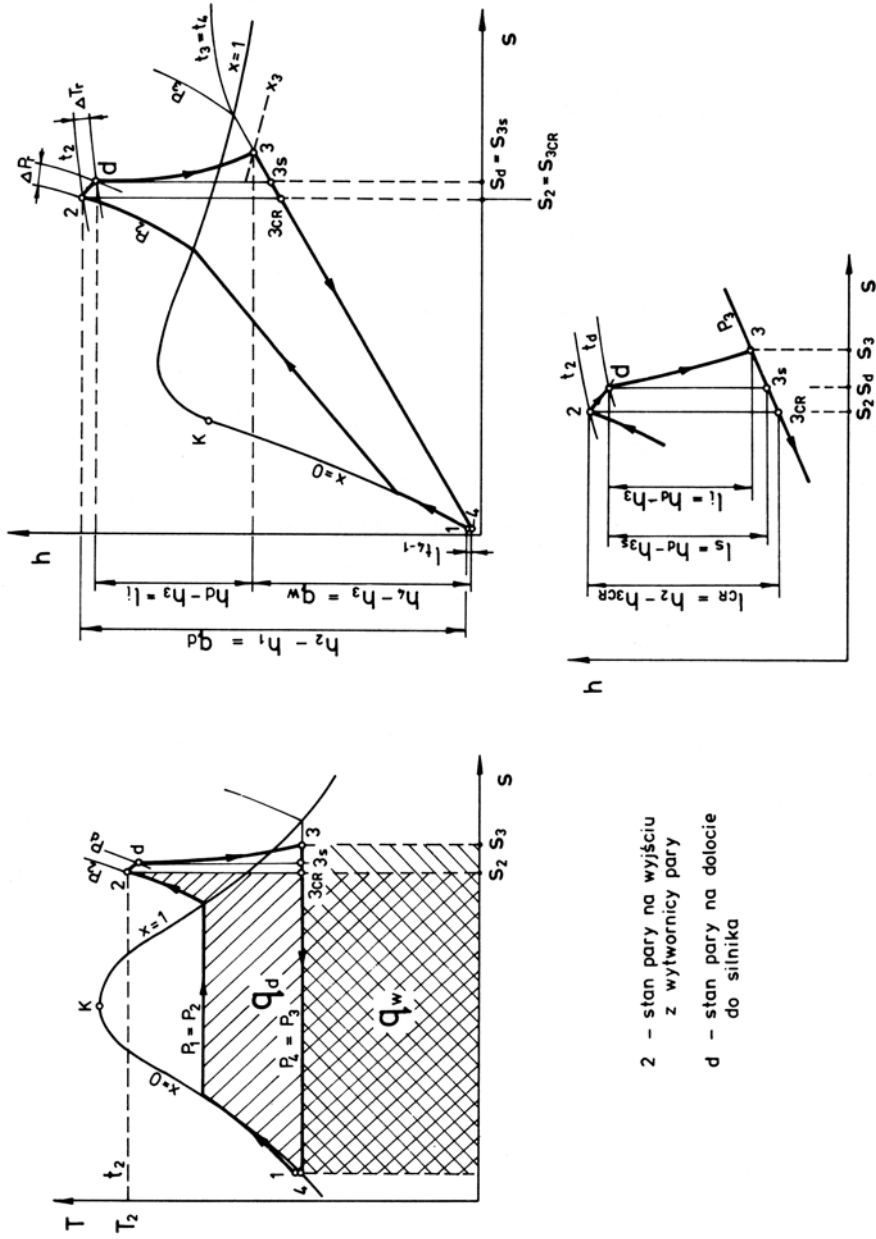
która jest pracą wykonaną przez parę na poruszających się częściach silnika (tłoku, łopatkach wirnika) i może być wyznaczona przez **pomiar** parametrów określających obydwie entalpie.

Stopień odwracalności tej nieodwracalnej przemiany $d-3$ charakteryzuje **sprawność wewnętrzną silnika**:

$$\eta_i = \frac{l_i}{l_s} = \frac{h_d - h_3}{h_d - h_{3s}} \quad (9.35)$$

wynosząca:

0,8...0,9 dla turbin średniej i dużej mocy,
0,7...0,85 dla silników tłokowych.



- 2 - stan pary na wyjściu z wytwrnicy pary
- d - stan pary na dolocie do silnika

Rys. 9.16. Przemiany w rzeczywistym obiegu uproszczonej siłowni parowej (bez wtórnego przegrzania pary i bez regeneracyjnego podgrzewania wody zasilającej)

Silniki tłokowe mają moce liczone w dziesiątkach i setkach kW; turbiny średniej mocy liczą dziesiątki MW, a dużej mocy: setki MW. Przemiany pary w obiegu siłowni na tle porównawczego obiegu Clausiusa–Rankine’a przedstawia rys. 9.16 w układach T–s i h–s.

Odcinek izobary skraplania 3–3CR ujawnia dodatkowe ciepło $\Delta q_w = h_3 - h_{3CR}$ wyprowadzone z systemu – jest to strata pracy spowodowana nieodwracalnościami w rurociągu i w silniku (wzór 6.16).

Sprawność termiczna obiegu rzeczywistego jest stosunkiem mocy wewnętrznej silnika $N_i \equiv \dot{L}_i$ do strumienia ciepła doprowadzonego do obiegu w wytwornicy pary:

$$\eta_{t_{ob}} = \frac{\dot{L}_i}{\dot{Q}_d} = \frac{l_i}{q_d} = \frac{h_d - h_3}{h_2 - h_1} \quad (9.36)$$

Wyrażenie powyższe można rozłożyć następująco:

$$\eta_{t_{ob}} = \frac{l_{CR}}{q_d} \cdot \frac{l_s}{l_{CR}} \cdot \frac{l_i}{l_s} = \eta'_{CR} \cdot \eta_r \cdot \eta_i \quad (9.37)$$

Jak widać, sprawność termiczna obiegu rzeczywistej siłowni parowej jest iloczynem uproszczonej sprawności obiegu Clausiusa–Rankine’a (bez pracy pompy) η'_{CR} oraz sprawności rurociągu i silnika. Aby uzyskać wysokie $\eta_{t_{ob}}$ trzeba mieć wysokosprawny obieg teoretyczny oraz urządzenia techniczne: rurociąg i silnik o małych stratach.

Sprawności siłowni i elektrowni

Siłownie parowe, używane niegdyś powszechnie jako źródła energii mechanicznej w zakładach przemysłowych różnych branż oraz do napędu statków i lokomotyw, służą obecnie głównie do scentralizowanego wytwarzania energii elektrycznej w elektrowniach ciepłych oraz do napędu dużych okrętów wyposażonych w reaktory jądrowe jako źródła ciepła.

Moc użyteczna (efektywna) oddawana na wale silnika:

$$N_e = \eta_m N_i$$

jest, pomniejszoną o występujące w silniku straty, mocą wewnętrzną maszyny. Stosunek

$$\frac{N_e}{N_i} = \eta_m < 1$$

nazywa się **sprawnością mechaniczną** silnika, a jego dopełnienie do 1 (wzgl. do 100%) wyraża straty mocy mechanicznej na tarcie par kinematycznych oraz na napędy urządzeń pomocniczych (pomp, dmuchaw, rozrządu itp.).

Ciepło doprowadzone do obiegu w wytwornicy pary \dot{Q}_d pochodzi z energii chemicznej paliwa spalane w tej wytwornicy: \dot{E}_{CH} .

Ta przemiana energii chemicznej paliwa w energię cieplną wnikającą (na sposób ciepła) do wody i wytwarzanej pary odbywa się ze sprawnością:

$$\eta_k = \frac{\dot{Q}_d}{\dot{E}_{CH}} = \frac{\dot{m}(h_2 - h_1)}{\dot{E}_{CH}} \quad (9.38)$$

i jest to sprawność kotła parowego

Sprawność siłowni parowej jest stosunkiem mocy mechanicznej otrzymywanej na sprzęgle wału silnika czyli mocy użytecznej N_e do strumienia energii chemicznej zawartej w dostarczonym do kotła paliwie \dot{E}_{CH} :

$$\eta_{sit} = \frac{N_e}{\dot{E}_{CH}} = \eta_k \cdot \eta'_{CR} \cdot \eta_r \cdot \eta_i \cdot \eta_m \quad (9.39)$$

i jest równa iloczynowi uproszczonej sprawności obiegu teoretycznego η'_{CR} oraz sprawności wszystkich urządzeń przetwarzających kolejno (szeregowo) strumień pierwotnej energii paliwa \dot{E}_{CH} w końcowy strumień energii mechanicznej N_e służącej do napędu urządzeń.

W elektrowni napędzany jest generator prądu elektrycznego o sprawności:

$$\eta_g = \frac{N_g}{N_e} < 1 \quad (9.40)$$

będącej stosunkiem mocy elektrycznej na zaciskach generatora do mocy mechanicznej pobieranej na sprzęgle.

Kilka procent wytworzonej w generatorze mocy elektrycznej N_g zużywana jest na potrzeby własne elektrowni (napędy młynów węglowych, pomp, dmuchaw etc.), wobec czego moc oddawana do sieci N_{el} jest odpowiednio mniejsza. Uwzględnia to współczynnik potrzeb własnych:

$$\eta_{wl} = \frac{N_{el}}{N_g} < 1 \quad (9.41)$$

Sprawność elektrowni jest stosunkiem oddanej do sieci mocy elektrycznej N_{el} do strumienia energii chemicznej paliwa \dot{E}_{CH} :

$$\eta_{el} = \frac{N_{el}}{\dot{E}_{CH}} = \eta_k \cdot \eta'_{CR} \cdot \eta_r \cdot \eta_i \cdot \eta_m \cdot \eta_g \cdot \eta_{wl} \quad (9.42)$$

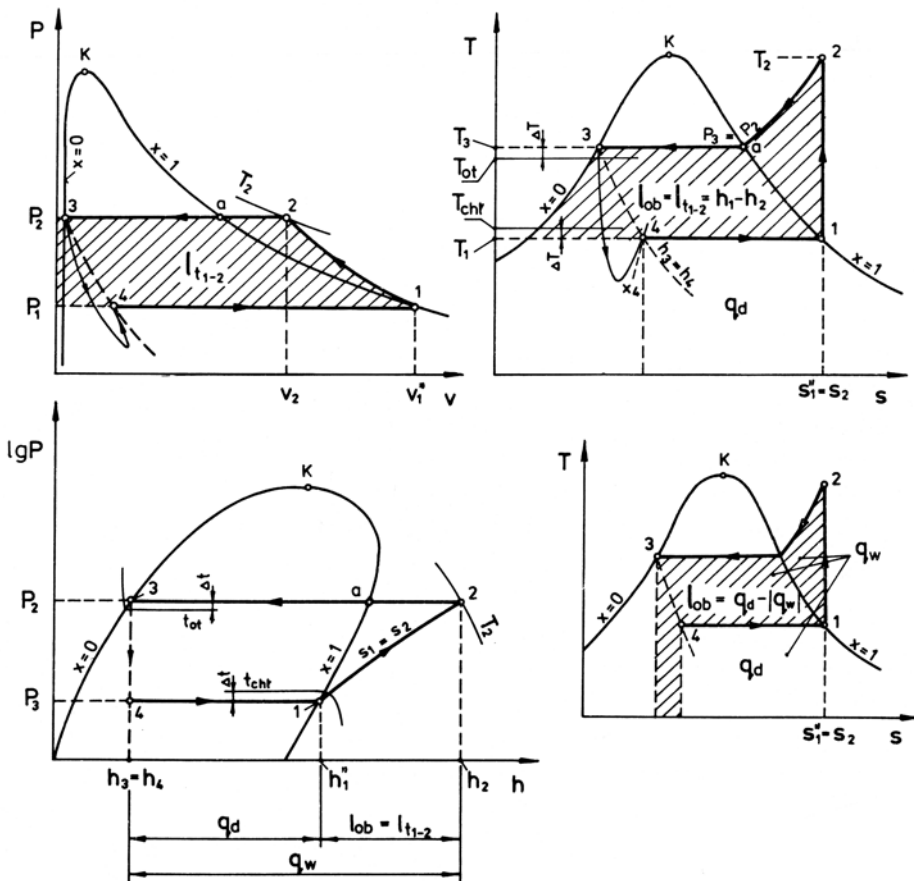
Sprawność współczesnych elektrowni parowych na węgiel dochodzi do wartości 0,4L, tj. do 43%. Dla porównania: sprawność parowozu, określona wzorem (9.39), nie przekraczała na ogół 9%.

9.3. Lewobieżny obieg Lindego

Obieg Lindego składa się z trzech przemian równowagowych:

- izobaryczno-izotermicznego parowania pary mokrej: 4–1
- izentropowego sprężania pary suchej: 1–2
- izobarycznego oziębnia pary przegrzanej do temperatury nasycenia, a następnie skraplania pary: 2–3

oraz z wybitnie nierównowagowego zjawiska jakim jest dławienie cieczy nasyconej od ciśnienia skraplania P_2 do ciśnienia parowania P_1 .



Rys. 9.17. Przemiany lewobieżnego obiegu Lindego

Przemiany równowagowe pokazane są w układach P–v, T–s i lgP–h na rys. 9.17. Tworzą one krzywą **niedomkniętą** na odcinku dławienia 3–4. Wychodząc ze stanu 3, można jednak łatwo wyznaczyć stan 4, posługując się podstawową dla dławienia zależnością (4.55):

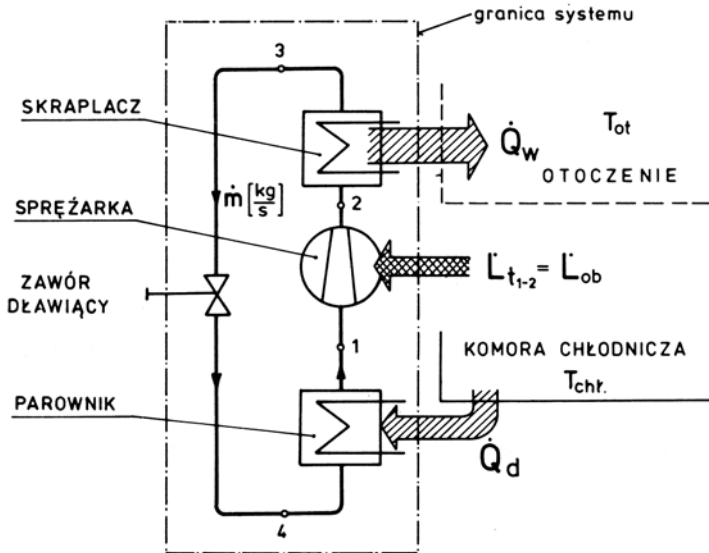
$$h_3 = h_4 \quad (9.43)$$

Wystarczy znaleźć na wykresach P–v lub T–s izentalpę h_3 , by na przecięciu jej z izobarą $P_1 = P_4$ znaleźć stan 4. Tę izentalpę wykreślono na rys. 9.17 linią przerywaną, gdyż jest to krzywa **pomocnicza**, a nie krzywa reprezentująca następujące po sobie stany substancji roboczej.

Pewne wyobrażenie o zmianie uśrednionych parametrów tej substancji daje cienka krzywa 3–4 przechodząca przez wartość P_{\min} , taką jak na rys. 4.26 ilustrującym zmianę ciśnienia w osi rury podczas przelotywu gazu przez zwężenie,

Obieg Lindego, jak każdy lewobieżny, może być obiegiem porównawczym dla:

- chłodziarki
- grzejnej pompy ciepła.



Rys. 9.18. Schemat urządzeń realizujących chłodniczy obieg Lindego

Zespół urządzeń realizujących obieg chłodniczy przedstawia rys. 9.18. Tworzą go dwa wymienniki ciepła: parownik i skraplacz, jedna maszyna w postaci sprężarki i zawór dławiący.

Praca mechaniczna występuje tylko w sprężarce i jest to praca wykonana przez tłok na sprężanej parze, a więc jest to praca ujemna:

$$l_{1-2} = h_1 - h_2 < 0$$

Znając kierunek pracy, można w dalszym ciągu pomijać ujemny znak przez stosowanie bezwzględnej wartości:

$$|l_{1-2}| = h_2 - h_1 \quad (9.44)$$

W zaworze dławiącym nie ma żadnej pracy, gdyż dławienie polega na spadku ciśnienia bez wykonania pracy (zewnętrznej).

Tak więc praca obiegu jest tożsama z pracą sprężarki:

$$|l_{ob}| = |l_{1-2}| = h_2 - h_1 \quad (9.45)$$

Urządzenie na rys. 9.18 pobiera moc mechaniczną:

$$\dot{L}_{ob} = \dot{L}_{1-2} = \dot{m}(h_2 - h_1) \quad (9.46)$$

gdzie \dot{m} [kg/s] jest strumieniem płynu krążącego w urządzeniu.

Ciepło doprowadzone jest do obiegu przy niskiej temperaturze $T_4 = T_1$ i zużywa się na odparowanie cieczy zawartej w parze mokrej o początkowym stopniu suchości x_4 . Na wykresie T - s przedstawia je pole pod izobarą $P_4 = P_1$, a na wykresie $\lg P$ - h długość odcinka 4-1 tej izobary:

$$q_d = h_1 - h_4 \quad (9.47)$$

Strumień ciepła doprowadzanego z komory chłodniczej do obiegu jest zarazem **wydajnością chłodniczą** tego urządzenia:

$$\dot{Q}_d = \dot{m}q_d = \dot{m}(h_1 - h_4) \quad (9.48)$$

Ciepło wyprowadzone izobarycznie z obiegu składa się z dwu części:

- ciepła oziębienia pary przegrzanej na odcinku 2-a,
- ciepła skroplenia pary nasyconej na odcinku a-3.

Ciepło to jest oczywiście ujemne, ale zdając sobie z tego sprawę wygodnie jest opuścić znak:

$$|q_w| = h_2 - h_3 \quad (9.49)$$

Strumień ciepła oddawanego przez chłodziarkę do otoczenia:

$$|\dot{Q}_w| = \dot{m}|q_w| = \dot{m}(h_2 - h_3) \quad (9.50)$$

Do obiegu Lindego odnosi się oczywiście zależność bilansowa (4.49), która w odniesieniu do jednostki czasu przyjmuje postać:

$$|\dot{Q}_w| = \dot{Q}_d + |\dot{L}_{ob}| \quad (9.51)$$

Podstawiając do niej (9.46) i (9.48), otrzymuje się

$$|\dot{Q}_w| = \dot{m}[(h_1 - h_3) + (h_2 - h_1)] = \dot{m}(h_2 - h_3) \quad (9.52)$$

a więc potwierdzenie wzoru (9.50).

Sprawność obiegu chłodniczego wyraża wzór (4.54) i jest to **sprawność termiczna**:

$$\varepsilon = \frac{q_d}{|l_{ob}|} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} > 1 \quad (9.53)$$

Dla wyznaczenia sprawności **egzergetycznej** wg wzorów (6.33) i (6.34) konieczne jest określenie temperatur dolnego T i górnego T_g zasobników energii cieplnej.

Ciepło q_d doprowadzane jest z chłodni o temperaturze T_{chl} . Temperatura ta musi oczywiście być wyższa o jakies ΔT od temperatury pary nasyconej: $T_4 = T_1$. Jednak przy przechodzeniu do procesu odwrotnego $\Delta T \rightarrow 0$, tak że w porównawczym procesie odwrotnym jest:

$$T \equiv T_{chl} = T_4 = T_1 \quad (9.54)$$

Odbiornikiem ciepła jest otoczenie o temperaturze $T_g = T_{ot}$ i do niego oddawane jest ciepło q_w . Tak więc sprawność odwrotnego obiegu chłodniczego wynosi

$$\varepsilon^o = \frac{T_1}{T_{ot} - T_1} \quad (9.55)$$

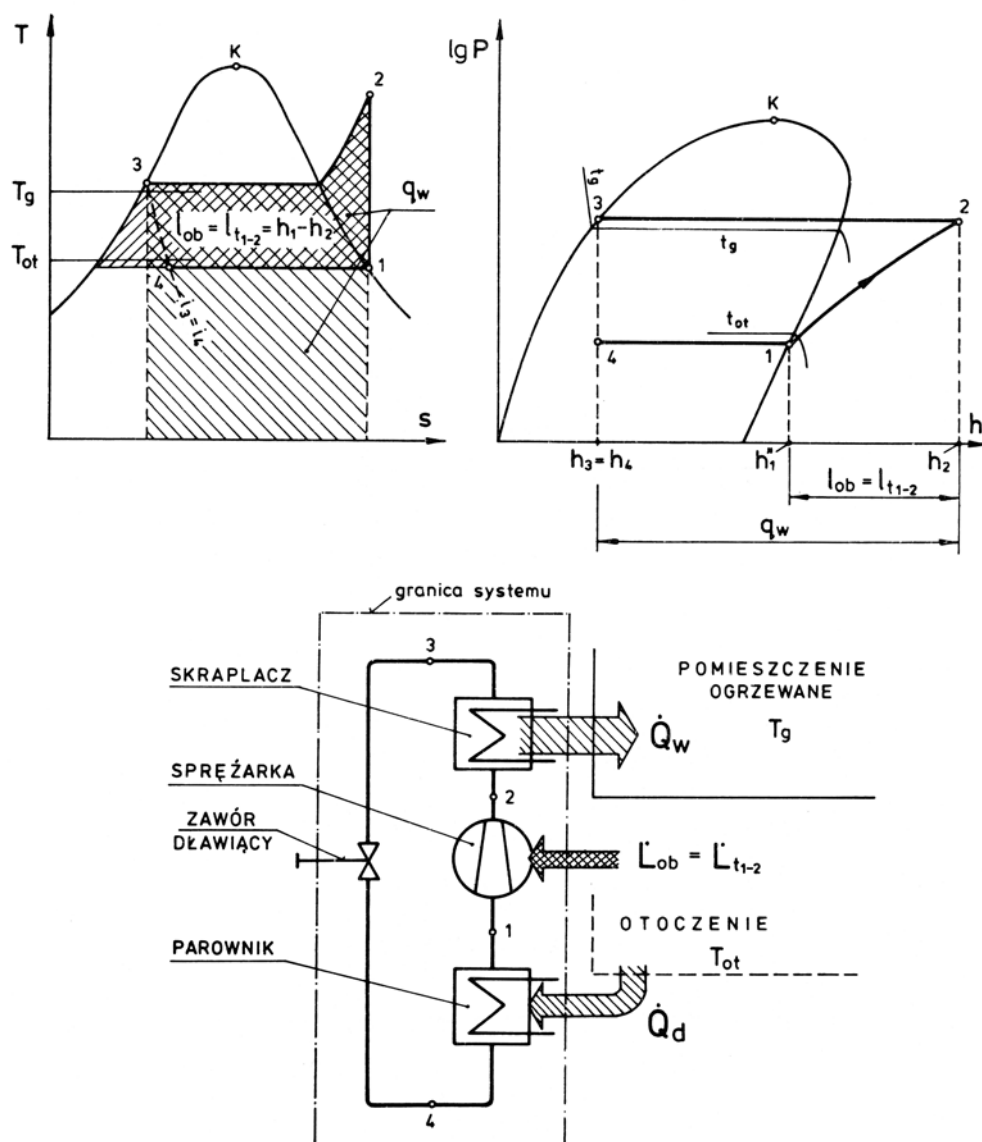
a sprawność egzergetyczna

$$\varepsilon_B = \frac{\varepsilon}{\varepsilon^o} \leq 1 \quad (9.56)$$

Sprawność obiegu grzejnej pompy ciepła wyraża wzór (4.55), który odniesiony do obiegu Lindego z rys. 9.19 przyjmuje postać:

$$\varepsilon_g = \frac{q_w}{l_{ob}} = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_1} \quad (9.57)$$

i jest to **sprawność termiczna**.



Rys. 9.19. Przemiany i schemat urządzeń grzejnej pompy ciepła

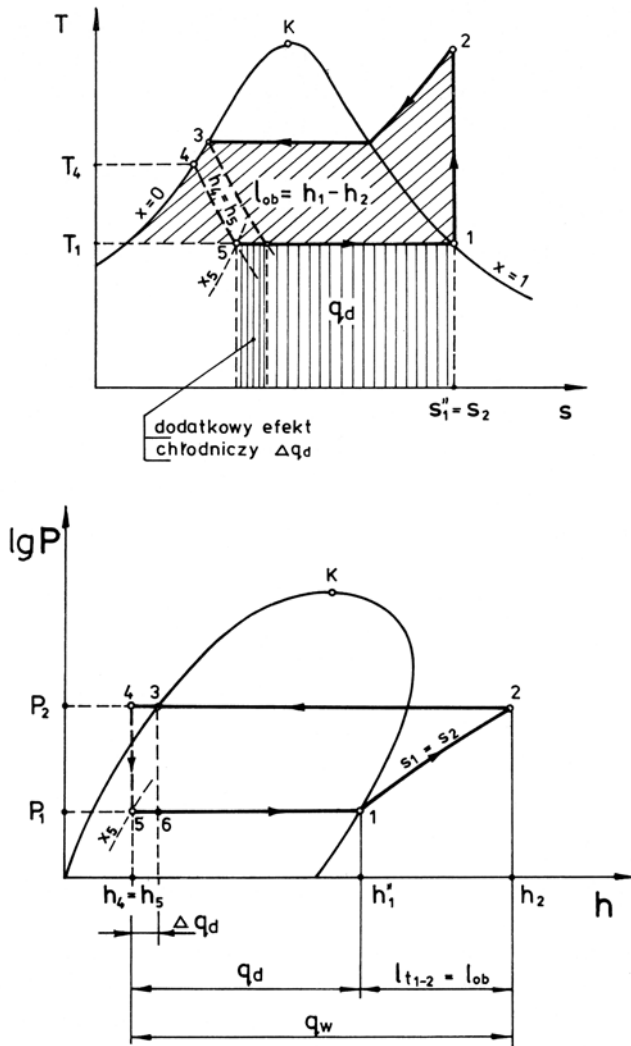
Sprawność egzergy wymaga zidentyfikowania temperatur zasobników energii cieplnej. Źródłem ciepła jest tu otoczenie o temperaturze T_{ot} wyższej o ΔT od temperatury $T_4 = T_1$ wrzącej cieczy, ale odwracalny dopływ ciepła odbywa się przy $\Delta T = 0$ tak że $T_{ot} = T_1$. Odbiornikiem ciepła jest ogrzewane pomieszczenie, o temperaturze T_g niższej od temperatury T_3 skraplanej pary, ale i tu $\Delta T = 0$, więc $T_g = T_3$.

Tak więc sprawność obiegu odwracalnego:

$$\varepsilon_g^o = \frac{T_3}{T_3 - T_1} \quad (9.58)$$

a sprawność egzergetyczna:

$$\varepsilon_{gB} = \frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_g^o} \leq 1 \quad (9.59)$$



Rys. 9.20. Przemiany obiegu chłodniczego z dochładzaniem skroplin

Obieg z dochłodzeniem skroplin

Izobaryczne obniżenie temperatury skroplin poniżej T_3 obniża entalpię tych skroplin do wartości $h_4 < h_3$ (rys. 9.20), przez co obniżony zostaje stopień suchości x_5 powstałej po dławieniu pary mokrej. Oznacza to zwiększenie ilości cieczy pobierającej ciepło podczas parowania, czyli zwiększenie wydajności chłodniczej obiegu do wartości

$$\underline{\dot{Q}_d = \dot{m}(h_1 - h_5) = \dot{m}(h_1 - h_4) > \dot{m}(h_1 - h_3)} \quad (9.60)$$

Przy niezmiennym nakładzie pracy (9.46) oznacza to wzrost sprawności termicznej obiegu chłodniczego:

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_d}{|\dot{L}_{ob}|} = \frac{q_d}{|l_{ob}|} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} \quad (9.61)$$

Co do sprawności egzergy, to jej zmiana zależy od parametrów rozpatrywanego obiegu: we wzorze (9.56) wzrośnie nie tylko licznik, ale i mianownik określony wzorem (9.55); przy $T_1 = \text{idem}$ maleje bowiem T_{ot} , w miejsce którego podstawia się, obniżoną temperaturę płynu dochładzającego: $T_4 < T_3$.

Obieg z regeneracyjnym dochłodzeniem skroplin

Do dochłodzenia skroplin można wykorzystać parę suchą nasyconą uchodzącą z parownika, tak jak pokazano na rys. 9.21. Para ta pobiera od skroplin strumień ciepła:

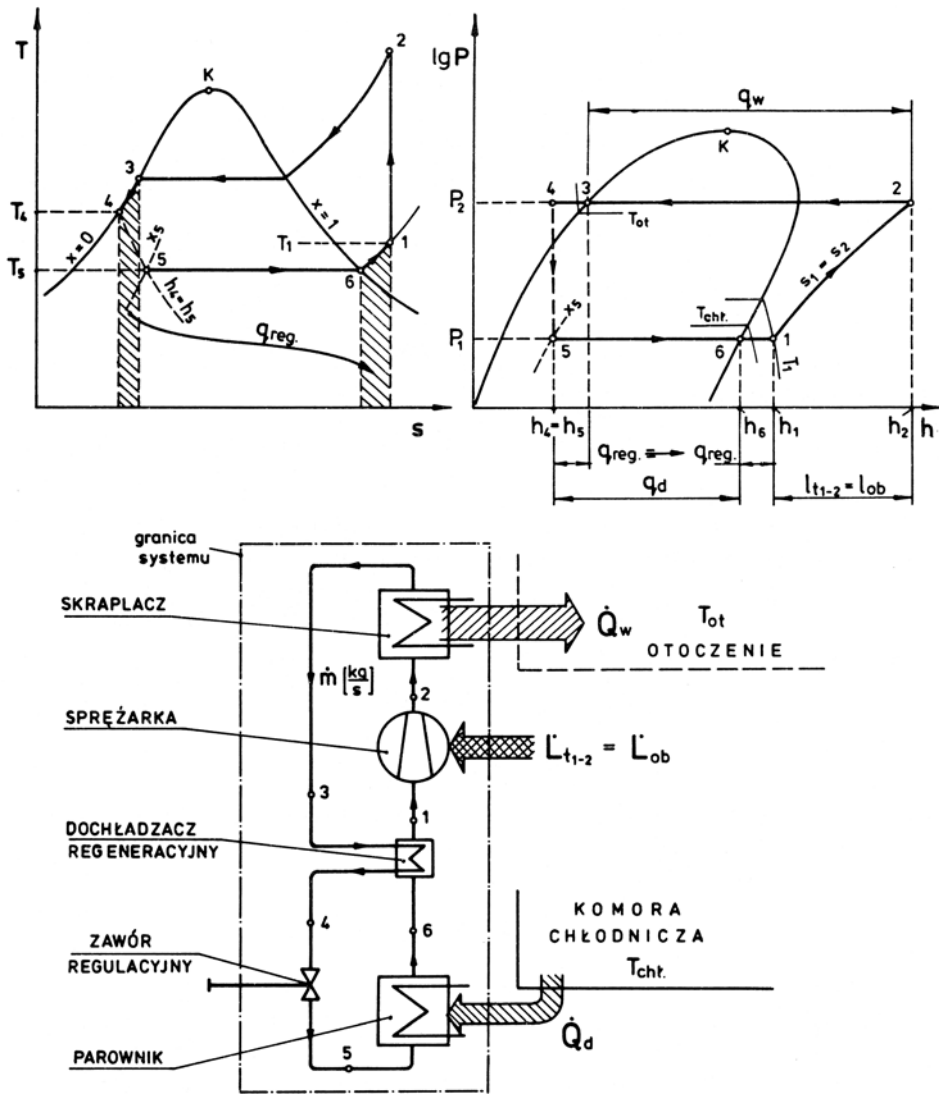
$$\dot{Q}_{reg} = \dot{m}q_{reg} = \dot{m}(h_1 - h_6) \quad (9.62)$$

Ciepło to jest przekazywane wewnątrz granic systemu, a więc dochładzanie skroplin odbywa się regeneracyjnie. Granice systemu przecinają nadal 3 strumienie energii, jak w dotychczas rozpatrywanych obiegach chłodniczych, i są one w taki sam sposób obliczane (rys. 9.21): doprowadzona moc teoretyczna wzorem (9.46), a strumień ciepła wyprowadzonego wzorem (9.50) – jedynie strumień ciepła doprowadzonego, wyrażający wydajność chłodniczą, oblicza się za pomocą inaczej oznaczonych entalpii:

$$\underline{\dot{Q}_d = \dot{m}q_d = \dot{m}(h_6 - h_5)} \quad (9.63)$$

Zachowane jest oczywiście równanie bilansowe (9.51), które można przedstawić w zapisie odniesionym do 1 kg substancji roboczej:

$$|q_w| = q_d + |l_{1-2}| \quad (9.64)$$



Rys. 9.21. Przemiany obiegu chłodniczego z regeneracyjnym dochłodzeniem skroplin parą z parownika

Po wprowadzeniu odpowiednich (rys. 9.21) różnic entalpii otrzymuje się:

$$\cancel{h_2} - h_3 = h_6 - h_5 + \cancel{h_2} - h_1$$

a po wprowadzeniu $h_5 = h_4$ zależność:

$$\boxed{h_3 - h_4 = h_1 - h_6 = q_{\text{reg}}} \quad (9.65)$$

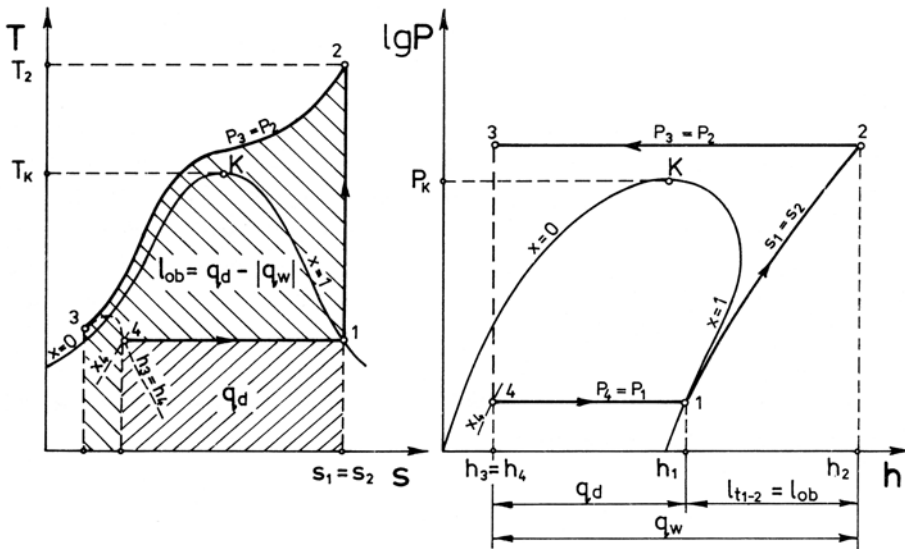
Sprawność tego obiegu chłodniczego oblicza się jako:

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_d}{|\dot{L}_{ob}|} = \frac{q_d}{|l_{ob}|} = \frac{h_6 - h_5}{h_2 - h_1} \quad (9.66)$$

Obieg z parametrami nadkrytycznymi

W ramach tendencji do zastępowania freonów płynami mniej szkodzącymi środowisku pojawiły się na rynku chłodnicze i grzejne pompy ciepła wypełnione dwutlenkiem węgla (CO_2), ale pod wysokim ciśnieniem. Po sprężeniu pary uchodzącej z parownika płyn ma parametry nadkrytyczne: $P_2 > P_{kr}$ i $T_2 > T_{kr}$.

Zespół urządzeń realizujących obieg jest taki sam jak na rys. 9.19, a przemiany obiegu przedstawia rys. 9.22. Uwagę zwraca brak izotermi w izobarycznej przemianie oddawania ciepła 2–3. Mimo że ciśnienie w tej przemianie jest wysokie: ok. MPa (wobec $P_{kr} = 7,4$ MPa), to stopień sprężania kompresora nie jest zbyt wielki, gdyż ciśnienie w parowniku jest duże: $P_4 = P_1 \cong 2$ MPa.



Rys. 9.22. Przemiany obiegu Lindego o parametrach nadkrytycznych w układach T-s i lgP-h

9.4. Obieg rzeczywistej pompy ciepła

Przejście od obiegu porównawczego do rzeczywistego pociąga za sobą analogiczne zmiany do tych, jakie wystąpiły w obiegu parowym prawobieżnym: izentropa staje się adiabatą nieodwracalną, a doprowadzenie pary rurociągiem do maszyny powoduje straty cieplne i hydrauliczne, wskutek których stan pary na dolocie do sprężarki jest inny niż na wyjściu z parownika. Pozostałe przemiany nie ulegają widocznej zmianie – jedynie na wykresie $\lg P-h$ uwidoczni się, wskutek logarytmicznego powiększenia, spadek ciśnienia w parowniku spowodowany oporami przepływu pary, a para opuszczająca separator cieczy za parownikiem jest nieco przegrzana, w wyniku czego entalpia h_1 , a więc również wydajność chłodnicza (9.48) są nieco większe.

Dysypacja w sprężarce rzeczywistej powoduje, że wykonana w niej **praca wewnętrzna** jest większa od pracy sprężania odwrotnego:

$$|l_i| = h_2 - h_1 > h_{2s} - h_1 = |l_s|$$

Miarą oddalenia od procesu odwrotnego jest **sprawność wewnętrzna** sprężarki:

$$\eta_i = \frac{l_s}{l_i} = \frac{h_{2s} - h_d}{h_2 - h_d} < 1 \quad (9.67)$$

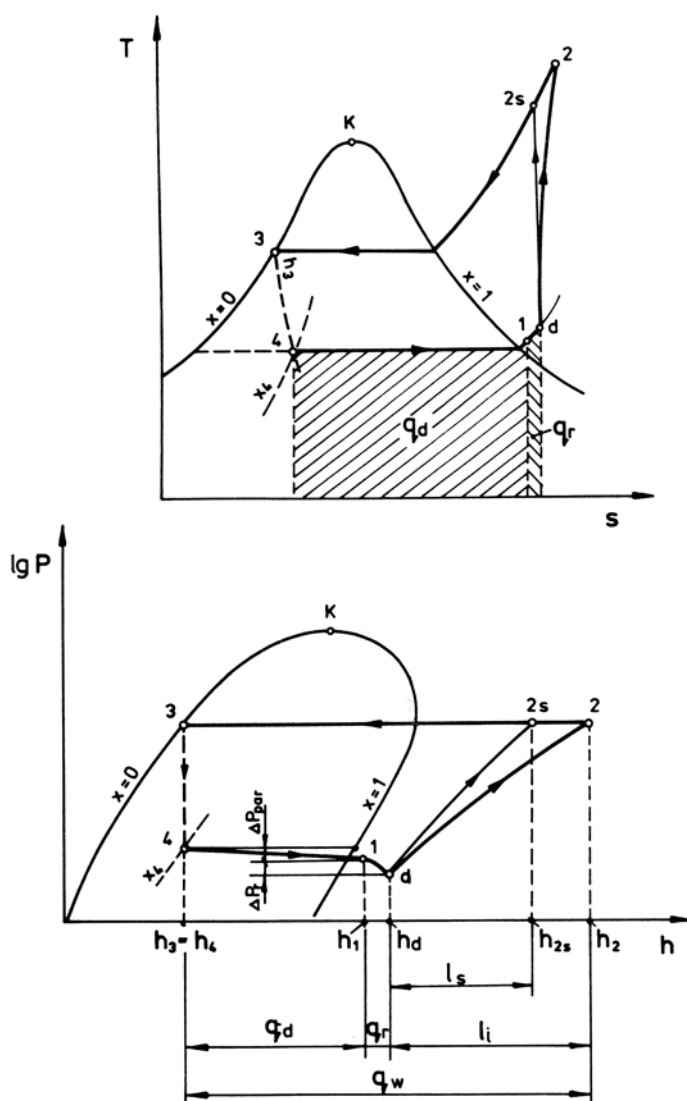
Sprawność ta wynosi od ok. 0,65 dla sprężarek małej mocy włączonych w obieg o dużej różnicy poziomów temperaturowych: $(-25) \div (+35)^\circ\text{C}$ do ok. 0,92 dla sprężarek dużej mocy i małego zakresu temperatur $(-5) \div (+20)^\circ\text{C}$.

Znajomość sprawności η_i umożliwia wyznaczenie **mocy wewnętrznej**:

$$N_i \equiv \dot{L}_i = \dot{m} l_i = \dot{m} \frac{h_{2s} - h_d}{\eta_i} \quad (9.68)$$

a następnie, po uwzględnieniu sprawności mechanicznej maszyny η_m , **mocy efektywnej** mierzonej na sprzęgle:

$$N_e \equiv \dot{L}_e = \frac{\dot{L}_i}{\eta_m} = \dot{m} \frac{h_{2s} - h}{\eta_i \eta_m} \quad (9.69)$$



Rys. 9.23. Obieg rzeczywistej pompy ciepła na wykresach T-s i lgP-h

Sprawności pompy ciepła

Odstępstwa w stosunku do obiegu porównawczego, jakie mają miejsce w rzeczywistej pompie ciepła, wymagają uwzględnienia w pojęciach sprawności zarówno chłodniczej, jak i grzejnej pompy ciepła.

Chłodnicza sprawność wewnętrzna ε_i , znana w technice chłodniczej raczej pod nazwą wewnętrznego **współczynnika wydajności chłodniczej**, jest stosunkiem uzyskiwanej wydajności chłodniczej (9.48) do mocy wewnętrznej sprężarki (9.68):

$$\varepsilon_i = \frac{\dot{Q}_d}{|\dot{L}_i|} = \frac{q_d}{|l_i|} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_d} = \frac{h_1 - h_4}{h_{2s} - h_d} \eta_i \quad (9.70)$$

Analogicznie zdefiniowana jest **efektywna sprawność chłodnicza**:

$$\varepsilon_e = \frac{\dot{Q}_d}{|\dot{L}_e|} = \frac{h_1 - h_4}{h_{2s} - h_d} \eta_i \eta_m \quad (9.71)$$

Grzejna sprawność wewnętrzna ε_{gi} , nazywana również **współczynnikiem wydajności grzejnej**, jest stosunkiem strumienia ciepła \dot{Q}_w oddawanego w grzejniku (ogrzewanemu pomieszczeniu) wg wzoru (9.50) i rys. 9.23 do mocy wewnętrznej sprężarki \dot{L}_i wg (9.68):

$$\varepsilon_{gi} = \frac{Q_w}{\dot{L}_i} = \frac{q_w}{l_i} = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_d} \quad (9.72)$$

Jak widać na rys. 9.23, wydajność grzejna wyrażona przez q_w jest w rzeczywistej pompie ciepła zwiększona w stosunku do obiegu porównawczego nie tylko o dysypację w sprężarce: $(h_2 - h_{2s})$, ale również o dodatkowe ciepło, które napływa do zimnej pary w parowniku i rurociągu podnosząc entalpię tej pary do h_d .

10. ZJAWISKO JOULE'A–THOMSONA

10.1. Miary ilościowe zjawiska

Efekt Joule'a–Thomsona (Lorda Kelvina) nazywa się inaczej **temperaturowym efektem dławienia**.

Występuje on w **gazach rzeczywistych**, i cieczech – gazy doskonałe (jak wiemy z rozdz. 4.) nie doznają zmiany temperatury w wyniku dławienia.

Dławienie polega na obniżeniu ciśnienia gazu bez wykonania pracy zewnętrznej. W zjawisku tym, jak ustaliliśmy w rozdziale 4., entalpia gazu przed i po dławieniu jest taka sama.

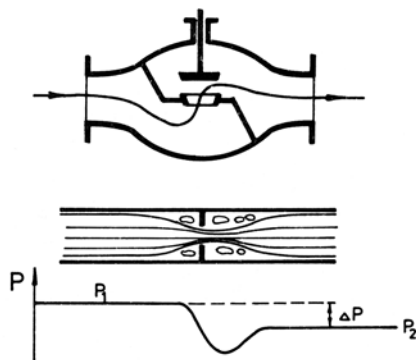
W rozdziale 7. zwróciliśmy uwagę na dławienie pary mokrej, a w rozdziale 9. pojawiło się dławienie skroplin w obiegu Lindego dla uzyskania pary mokrej o niskiej temperaturze.

Dławienie występuje podczas **przepływu** płynu przez zwężenie, tak jak na rys. 4.25. Tym zwężeniem jest w praktyce najczęściej otwór gniazda zaworowego lub szczelina cylindryczna między gniazdem a przymykającym je grzybkiem zaworu (rys. 10.1).

Miarą temperaturowego efektu dławienia jest **różniczkowy współczynnik Joule'a–Thomsona** wynikający z elementarnie małej zmiany ciśnienia:

$$\mu = \lim_{\Delta P \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta T}{\Delta P} \right)_{h = \text{const}} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \gtrless 0 \quad (10.1)$$

Jego znak zależy wyłącznie od znaku licznika, tj. od przyrostu ($dT > 0$) lub spadku ($dT < 0$) temperatury – znak mianownika jest zawsze ujemny: ciśnienie podczas dławienia spada, wobec czego: $dP < 0$.



Rys. 10.1. Dławienie płynu w zaworze

Tak więc różniczkowy współczynnik Joule'a–Thomsona jest dodatni

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h > 0 \quad (10.2)$$

gdy temperatura spada ($dT < 0$), a jest ujemny

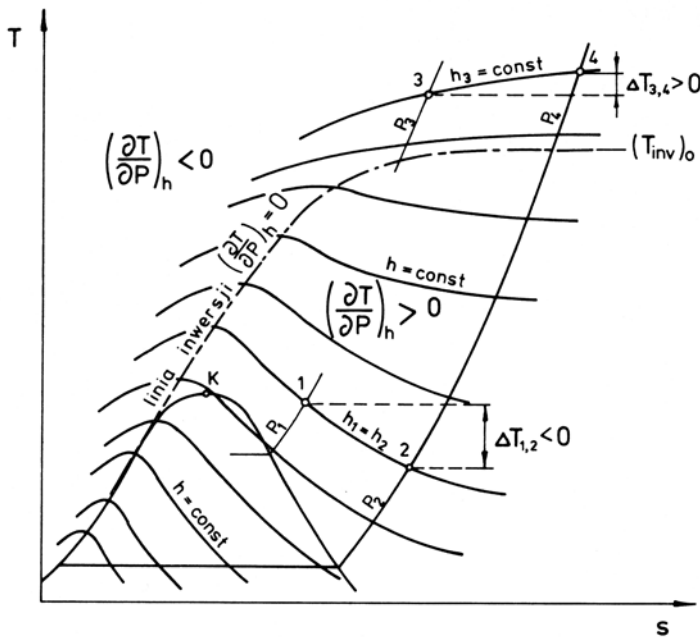
$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h < 0 \quad (10.3)$$

gdy temperatura w wyniku dławienia wzrasta ($dT > 0$).

Na rys. 10.2 pokazano wykres T – s dla substancji prostej, obejmujący szeroki zakres stanów skupienia (od cieczy poprzez parę nasyconą i parę przegrzaną do gazu) z naniesioną siatką linii stałych entalpii:

$$h = \text{const}$$

czyli izentalp.

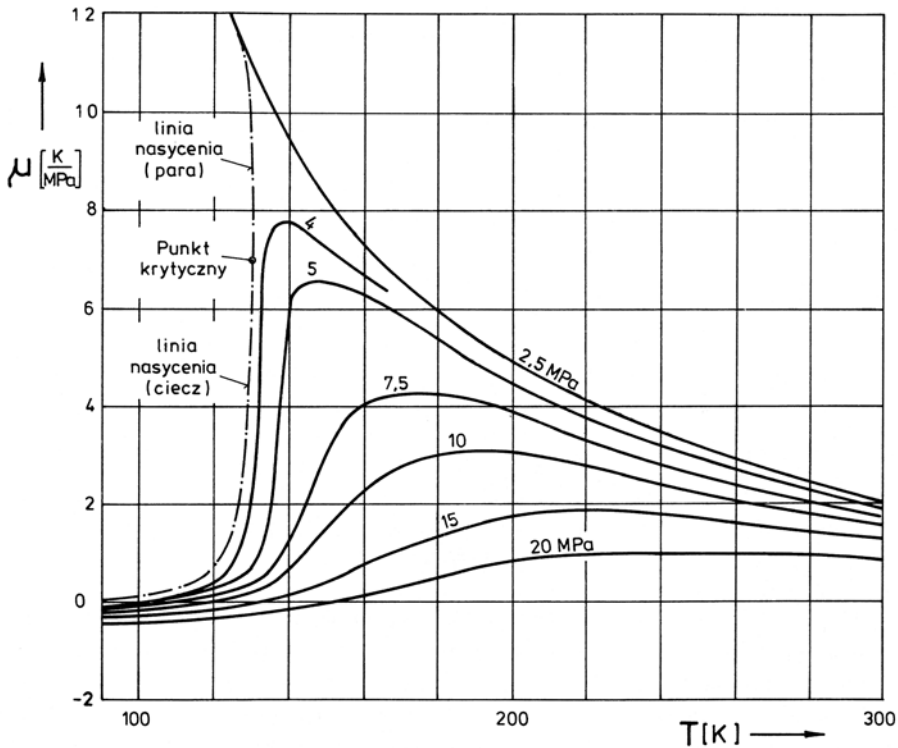


Rys. 10.2. Linie stałej entalpii (izentalpy) na wykresie T – s dla substancji prostej

Większość izentalp ma **maksima**, w których elementarnie mały spadek ciśnienia przy stałej entalpii nie daje zmiany temperatury: $dT = 0$ i wtedy różniczkowy współczynnik Joule'a–Thomsona:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = 0 \quad (10.4)$$

Linia będąca miejscem geometrycznym tych maksimów nazywa się **krzywą inwersji** czyli **odwrócenia** efektu Joule'a–Thomsona z ujemnych wartości po lewej i powyżej tej krzywej do dodatnich wartości po prawej i poniżej krzywej inwersji. W tym drugim, ważnym dla praktyki obszarze, spadek ciśnienia powoduje spadek temperatury gazu. Wartości $\mu = f(T, P)$ dla powietrza podaje rys. 10.3.



Rys. 10.3. Zmienność różniczkowego efektu Joule'a–Thomsona μ z temperaturą T i ciśnieniem P

Jeżeli zmiany ciśnienia i temperatury są skończenie wielkie, jak to ma miejsce podczas doświadczalnego badania procesu fizycznego, to tworzy się z tych zmian **różnicowy współczynnik Joule'a–Thomsona**:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} \quad (10.5)$$

przy czym jest oczywiście:

$$\lim_{\Delta P \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{\Delta P} = \mu \quad (10.6)$$

Całkowitzą zmianę temperatury ΔT , uzyskiwaną wskutek dławienia gazu od P_1 do P_2 , nazywa się **całkowym efektem Joule'a-Thomsona**:

$$\Delta T_{JT} = T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h dP = \int_{P_1}^{P_2} \mu(T_1, P) dP \quad (10.7)$$

przy czym w wyrażeniu na współczynnik Joule'a-Thomsona $\mu(T_1, P)$ temperatura T_1 jest parametrem stałym. Przykładowe wartości całkowego efektu Joule'a-Thomsona dla powietrza przy dławieniu do ciśnienia $P_2 \rightarrow 0$ podaje tablica 10.1.

Tablica 10.1

Całkowy efekt Joule'a-Thomsona ΔT_{JT} [K] dla powietrza

T_1 [K]	t_1 [°C]	P_1 [MPa]		
		5	10	20
320	+46,85	9,1	17,5	29,5
260	-13,15	15,1	20,0	51,5
200	-73,15	27,5	56,2	87,1

Na wykresie T - s (rys. 10.2) widać, że izentalpy w niskich ciśnieniach stają się bardziej płaskie i dla $P \rightarrow 0$

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \rightarrow 0$$

tzn. przy dążących do zera ciśnieniach, kiedy gazy rzeczywiste, jak wiemy z rozdz. 3., mają właściwości zbliżone do gazu doskonałego, efekt Joule'a-Thomsona dąży do zera i zanika. Jest on bowiem związany z **oddziaływaniem molekuł gazu na siebie**. Wtedy gdy to oddziaływanie staje się pomijalnie małe (wskutek dużych odległości między molekułami, co ma miejsce w niskich ciśnieniach), również efekt Joule'a-Thomsona staje się pomijalnie mały. Właśnie ta **pomijalność efektu Joule'a-Thomsona** w danych warunkach jest **kryterium pozwalającym uważać gaz rzeczywisty za doskonały**.

Analityczne wyznaczenie współczynnika Joule'a-Thomsona

Dla wyprowadzenia wzoru do obliczania współczynnika Joule'a-Thomsona weźmy pod uwagę entalpię gazu rzeczywistego

$$h = f(T, P) = \text{const}$$

Obliczamy jej różniczkę zupełną

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP = 0 \quad (10.8)$$

i wyznaczmy z tego równania iloraz różniczkowy:

$$\frac{dT}{dP} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = -\frac{\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P} \quad (10.9)$$

Pochodną cząstkową w liczniku można zastąpić wyrażeniem (5.36) wiążącym entalpię z równaniem stanu:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (10.10)$$

Pochodna w mianowniku jest izobarycznym ciepłem właściwym gazu (3.49):

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = c_p(T, P) \quad (10.11)$$

Po podstawieniu tych wyrażeń do (10.9) otrzymuje się **wzór Thomsona**:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v}{c_p(T, P)} \quad (10.12)$$

który umożliwia obliczenie współczynnika Joule'a-Thomsona, jeżeli znane jest równanie stanu gazu i wzór na ciepło właściwe tego gazu. Jak widać, znak μ zależy wyłącznie od termicznego równania stanu (danego gazu), z którego oblicza się pochodną cząstkową i jej znak – pozostałe wielkości: c_p (T, P), T i v są zawsze dodatnie.

Wzór ten można jeszcze przekształcić z użyciem współczynnika rozszerzalności objętościowej β wg pierwszej części (3.5). W tym celu należy wyprowadzić przed ułamek wielkość $(-v)$, otrzymując:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = \frac{-v}{c_p(T, P)} (1 - \beta T) \quad (10.13)$$

Znak μ zależy od tego, czy βT jest mniejsze czy też większe od jedności. Np. dla **cieczy i ciał stałych** β jest bardzo małe, przez co $\beta T < 1$, tak że efekt Joule'a-Thomsona jest w nich, jeżeli nie zmieniają stanu skupienia, **ujemny** i temperatura przy spadku ciśnienia rośnie.

W przypadku **gazu doskonałego** mamy:

$$Pv = RT \quad \text{i} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

oraz

$$c_p = \text{const}$$

Wtedy:

$$\mu = \frac{T \frac{P}{R} - v}{c_p} = \frac{v - v}{c_p} = 0$$

tak jak ustaliliśmy wcześniej.

Z drugiej strony dla gazów doskonałych jest $\beta = 1/T$ i wzór (10.13) daje również: $\mu = 0$.

Te same wyniki otrzymuje się dla gazu **półdoskonałego** mającego takie same równanie stanu i $c_p = f(T)$.

Dla **gazów rzeczywistych** weźmy najprostsze z równań stanu: równanie van der Waalsa:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (10.14)$$

Obliczamy pochodną:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{1}{R} \left[P + \frac{a}{v^2} - \frac{2a}{v^3}(v - b) \right]$$

a z niej potrzebną w (10.12) pochodną funkcji odwrotnej:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}} \quad (10.15)$$

w której eliminuje się ciśnienie korzystając z przekształconego wzoru (10.14):

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (10.16)$$

Otrzymujemy po prostych przekształceniach:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R(v - b)}{RT - \frac{2a}{v} \left(\frac{v - b}{v}\right)^2} \quad (10.17)$$

Tę pochodną wprowadzamy do wzoru Thomsona (10.12) i otrzymujemy:

$$\mu = \frac{\frac{2a}{RT} \left(\frac{v-b}{v} \right)^2 - b}{c_p(T, P) \left[1 - \frac{2a}{RTv} \left(\frac{v-b}{v} \right)^2 \right]} \quad (10.18)$$

Dla małych ciśnień i małych gęstości jest $v \gg b$ i uprawnione jest przyjęcie:

$$\frac{v-b}{v} \approx 1$$

a ponadto, jeżeli temperatury nie są zbyt niskie, to

$$\frac{2a}{RTv} \approx 0$$

Tak więc dla **gazów rozrzedzonych** współczynnik Joule'a-Thomsona wynosi w przybliżeniu:

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \approx \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p(T, P)} \quad (10.19)$$

Wzór ten pozwala obliczyć wartość **temperatury inwersji** $(T_{inw})_0$ dla małych ciśnień na podstawie warunku (10.4):

$$(T_{inw})_0 \approx \frac{2a}{Rb} \quad (10.20)$$

Jest to temperatura, do jakiej zmierza asymptotycznie krzywa inwersji na wykresie $T-s$, gdy ciśnienie maleje do zera (rys. 10.2) i do tego ostatniego odnosi się indeks zero. Jest to zarazem, jak widać na wykresie $T-s$, temperatura **maksymalna** inwersji.

Przez podstawienie a i b wg (8.20) i (8.21) i wykorzystanie (8.22) dochodzi się do związku:

$$(T_{inw})_0 \approx \frac{27}{4} T_K \quad (10.21)$$

albo

$$\frac{(T_{inw})_0}{T_K} \approx \frac{27}{4} = 6,75 \quad (10.22)$$

Wynika z tego, że temperatura inwersji jest określoną wielokrotnością temperatury krytycznej wynoszącą około 6,75 dla wszystkich gazów spełniających równanie van de Waalsa.

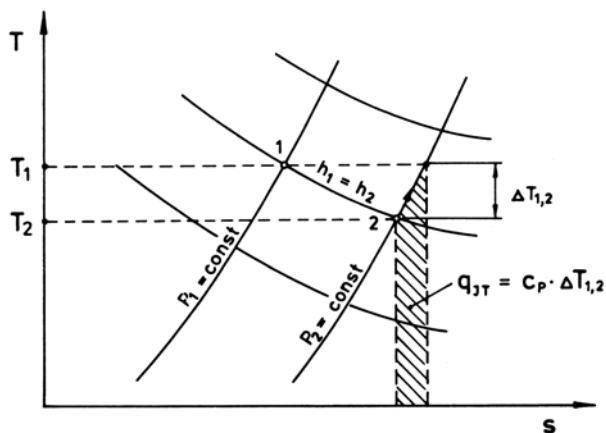
Zmierzone na gazach rzeczywistych wartości wynoszą: dla powietrza ok. 5,7; dla azotu ok. 4,9; dla tlenu ok. 5,8, dla wodoru ok. 6,2, dla helu ok. 6,5; dla argonu ok. 7,5, a więc różnią się od wyliczonej wartości 6,75, ale potwierdzają zasadę stałego stosunku (10.22), niezbyt odległego od tej uniwersalnej, chociaż przybliżonej liczby.

Ciepło neutralizacji efektu Joule'a-Thomsona

Uzyskaną, w wyniku dławienia, zmianę temperatury można zneutralizować przez doprowadzenie do rozprężonego gazu (lub ew. wyprowadzenie z niego gdy $\mu < 0$) ciepła:

$$q_{JT} = c_p \Big|_{T_2}^{T_1} (T_1 - T_2) = c_p \Big|_{T_2} \Delta T_{JT} \quad (10.23)$$

Ciepło to jest przy dodatnim efekcie Joule'a-Thomsona, w którym gaz rozprężony ma temperaturę niższą: $T_2 < T_1$, również dodatnie, bo musi być do gazu doprowadzone (rys. 10.4).



Rys. 10.4. Ciepło neutralizacji efektu Joule'a-Thomsona na wykresie $T - s$

Tam gdzie efekt Joule'a-Thomsona wykorzystywany jest do celów chłodniczych, ciepło q_{JT} stanowi o wydajności chłodniczej procesu.

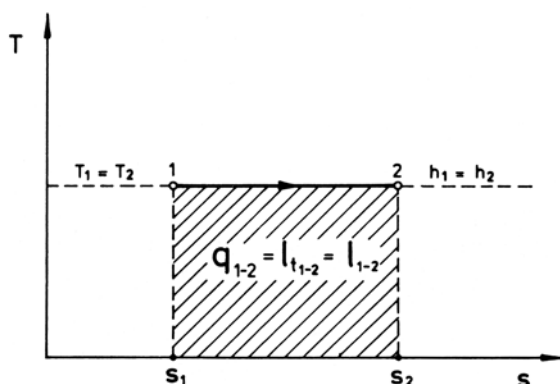
10.2. Praca przemiany izotermicznej gazów niedoskonałych

Praca przemiany izotermicznej gazu **doskonałego** jest, jak to wykazano w rozdz. 4., równa ciepłu tej przemiany:

$$\begin{aligned} q_{1-2} &= u_2 - u_1 + l_{1-2} = h_2 - h_1 + l_{1-2} = \\ &= c_v(\cancel{T_2 - T_1})^0 + l_{1-2} = c_p(\cancel{T_2 - T_1})^0 + l_{1-2} = \\ &= l_{1-2} = l_{t_{1-2}} \end{aligned}$$

Tak więc na wykresie T-s pole pod linią przemiany (rys. 10.5) jest równoważne i ciepłu, i pracy:

$$T(s_2 - s_1) = q_{1-2} = l_{1-2} = l_{t_{1-2}} \quad (10.24)$$



Rys. 10.5. Praca przemiany izotermicznej gazu doskonałego na wykresie T-s

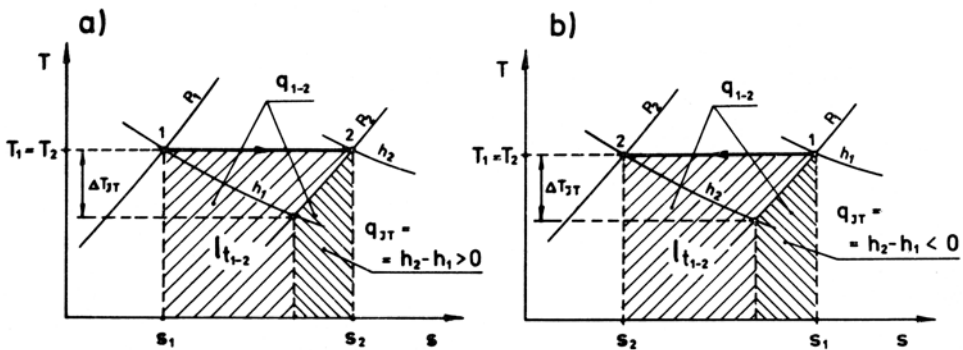
W gazach **niedoskonałych** różnica entalpii

$$h_2 - h_1 = q_{JT} = c_p \Delta T_{JT} \neq 0 \quad (10.25)$$

jest różna od zera, wobec czego praca przemiany izotermicznej, w której $T_1 = T_2$, różni się od ciepła tej przemiany o ciepło neutralizacji efektu Joule'a-Thomsona:

$$l_{t_{1-2}} = q_{1-2} - c_p \Delta T_{JT} \quad (10.26)$$

a pole pod linią przemiany jest tylko w **części** równoważne pracy technicznej tej przemiany. Pokazuje to rys. 10.6 oddzielnie dla rozprężania i dla sprężania gazu.



Rys. 10.6. Praca przemiany izotermicznej gazu rzeczywistego na wykresie $T-s$ w przypadku ekspansji (a) i kompresji (b)

W tym drugim przypadku ciepło neutralizacji (dodatniego) efektu Joule'a-Thomsona musi być ujemne

$$q_{JT} = h_2 - h_1 < 0 \quad (10.27)$$

bo $h_2 < h_1$. Jest ono odprowadzane od gazu w ramach ciepła przemiany:

$$q_{1-2} = T_1(s_2 - s_1) = -T_1(s_1 - s_2) < 0 \quad (10.28)$$

Odjęcie ujemnej wartości q_{JT} oznacza dodanie bezwzględnej wartości q_{JT} do ujemnego q_{1-2} i daje ujemną sprężania:

$$l_{1-2} = -T(s_1 - s_2) + |q_{JT}| < 0 \quad (10.29)$$

W obydwu omawianych przypadkach ciepło przemiany jest większe od pracy technicznej o ciepło neutralizacji efektu Joule'a-Thomsona.

Jasne się więc staje, skąd bierze się efekt chłodniczy zdławionego do niskiego ciśnienia gazu (uprzednio sprężonego): jest on równy odprowadzonemu wcześniej, bo podczas sprężania gazu, ciepłu neutralizacji efektu Joule'a-Thomsona.

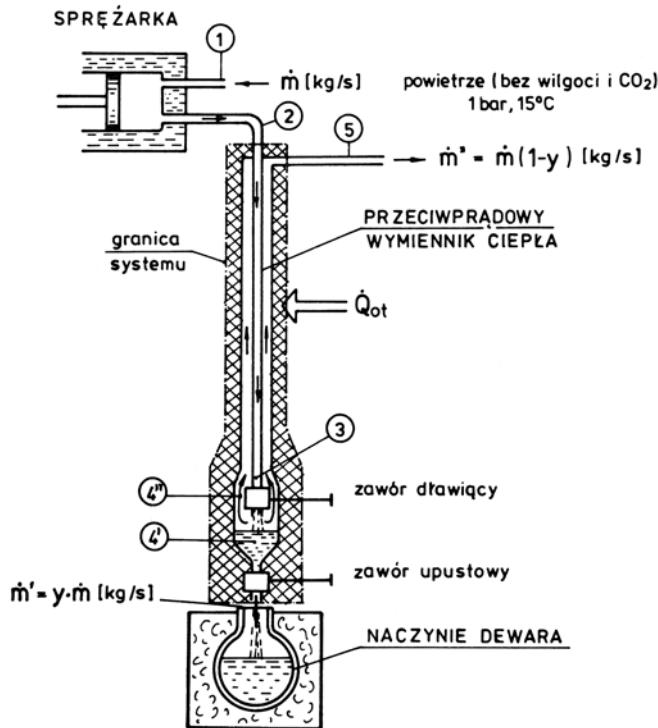
10.3. Skraplanie gazów

Efekt Joule'a-Thomsona odgrywa wielką rolę w procesie skraplania gazów trwałych (permanentnych), tj. takich, które w zwyczajnych warunkach się nie skraplają: powietrza i jego składników: azotu, tlenu, argonu i innych szlachetnych oraz wodoru, metanu i innych składników gazów palnych.

Podstawową rolę odgrywa efekt Joule'a–Thomsona w skraplaniu gazów **metodą Lindego** (1895 r.). W tej metodzie jest on jedynym źródłem wydajności chłodniczej. Aby wydajność ta, mierzona ciepłem neutralizacji efektu Joule'a–Thomsona (rys. 10.8):

$$q_{JT} = c_p \Delta T_{JT} = c_p \left|_{T_b}^{T_2} (T_2 - T_b) \right. = h_1 - h_2 \quad (10.30)$$

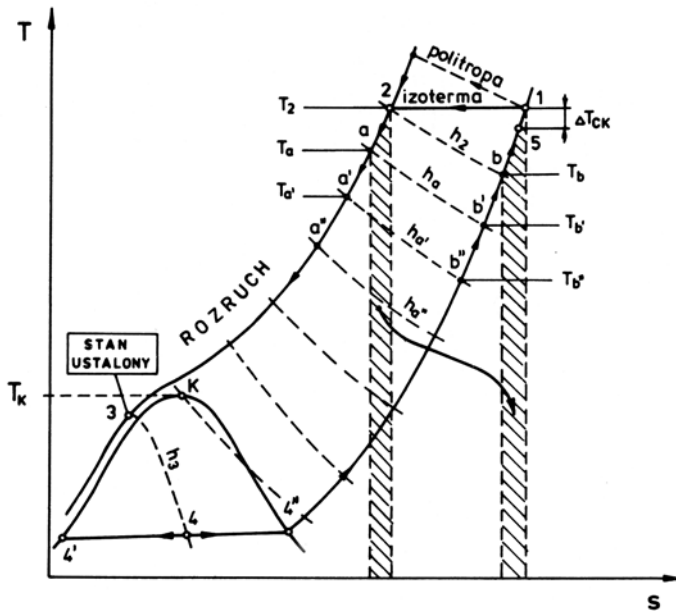
była duża, musi ciśnienie P_2 sprężonego gazu być wysokie. Stan gazu sprężonego $\underline{2}$ musi oczywiście znajdować się w obszarze **dodatnich** efektów Joule'a–Thomsona, a więc co najwyżej na linii inwersji (dla powietrza w temperaturze otoczenia odpowiada to ciśnieniu: 15–20 MPa).



Rys. 10.7. Schemat skraplarki gazu działającej według metody Lindego

Rozpatrzmy **rozruch skraplarki** gazów opartej na efekcie Joule'a–Thomsona. Składa się ona ze sprężarki i **przeciwprądowego** wymiennika ciepła, którego część wysokoprężna zakończona jest zaworem dławiącym (rys. 10.7). Sprężanie gazu odbywa się zazwyczaj politropowo, po czym gaz jest oziębiany w chłodnicy do początkowej temperatury T_1 . (rys. 10.8). Można to zastąpić sprężaniem izotermicznym przy $T_1 = T_2 = \text{const}$, prostszym w analizie

teoretycznej. Sprężarka początkowo wciąga gaz do części wysokoprężnej wymiennika ciepła, aż osiągnięte zostanie ciśnienie $P_2 \approx 20$ MPa przy temperaturze $T_2 = T_1$ – wtedy otwarty zostaje zawór dławiący i pierwsza porcja gazu jest dławiona obniżając swą temperaturę do T_b . Ta porcja przepływa następnie częścią niskoprężną wymiennika do wylotu pobierając (na każdy kilogram) ciepło (10.30) od gazu sprężonego*), który z kolei oziębia się do stanu a przed zaworem dławiącym. Dławienie tej porcji gazu daje stan niskoprężny b' o jeszcze niższej temperaturze $T_{b'}$, dzięki czemu może on oziębiać płynącą za nim porcję wysokoprężną do temperatury T_a , itd. aż do osiągnięcia i przekroczenia przez gaz wysokoprężny temperatury krytycznej T_K – wtedy przed zaworem dławiącym znajdować się będzie ciecz pod wysokim ciśnieniem, np. w stanie 3, a po zdławieniu uzyskamy parę mokrą w stanie 4. Wchodząca w jej skład para sucha nasycona ($4''$) odpłynie przez wymiennik ciepła, a ciecz ($4'$) będzie się gromadzić pod zaworem dławiącym.



Rys. 10.8. Przemiany gazu w skraplarce podczas rozruchu i w stanie ruchu ustalonego

*) W rzeczywistości gaz rozprężony nie osiąga u wylotu temperatury $T_2 = T_1$, a opuszcza wymiennik z temperaturą $T_5 < T_2$, tak że nie cały efekt Joule'a-Thomsona ΔT_{JT} zostaje wykorzystany: stany a i b leżą na wykresie $T-s$ nieco wyżej. Różnica temperatur: $T_2 - T_5$ jest niezbędna do przenoszenia ciepła od gazu sprężonego do rozprężonego – jest ona tym mniejsza, im dłuższy wymiennik ciepła na rys. 10.7.

Podczas opisanego rozruchu oziębiane są również części metalowe wymiennika ciepła i zaworu dławiącego oraz izolacja całości – jest to proces nieustalony w czasie, a zmniejszanie energii termicznej systemu odbywa się dzięki ciepłu neutralizacji efektu Joule’a–Thomsona równocześnie z pobieraniem energii od gazu wysokoprężnego.

Stan ustalony skraplarki osiągany jest z chwilą, gdy temperatury w poszczególnych elementach urządzenia przestają się obniżać, a wypływająca przez otwarty zawór spustowy **ciecz** osiągnęła stały strumień masy:

$$\dot{m}' = y\dot{m} = \text{const}$$

gdzie: y – udział masowy cieczy w parze mokrej ($y = 1 - x$),
 \dot{m} – strumień masy gazu [kg/s].

Przez zastosowanie równania bilansowego (20.25) pierwszej zasady termodynamiki do zaznaczonego na rys. 10.7 **systemu otwartego** możemy wyznaczyć wydajność masową skraplarki. W systemie tym jest

$$\dot{L} = 0, \quad \Delta e_{\text{kin}} \approx 0, \quad \Delta e_{\text{pot}} \approx 0$$

a ciepło wnikające przez izolację:

$$\dot{Q}_{\text{ot}} = \dot{m} q_{\text{ot}} \quad (10.31)$$

Bilansujemy więc strumienie entalpii i strumień ciepła \dot{Q}_{ot} :

$$\dot{m}(q_{\text{ot}} + h_2) = \dot{m}[yh'_4 + (1 - y)h_5] \quad (10.32)$$

z czego

$$y = \frac{h_5 - h_2 - q_{\text{ot}}}{h_5 - h'_4} \quad (10.33)$$

Różnicę entalpii w liczniku możemy jeszcze przekształcić następująco:

$$\begin{aligned} h_5 - h_2 &= h_1 - h_2 - (h_1 - h_5) = \\ &= c_p \Big|_{T_b}^{T_1} \cdot (T_1 - T_2) - c_p \Big|_{T_5}^{T_1} \cdot (T_1 - T_5) = \\ &= c_p \Big|_{T_b}^{T_1} \cdot \Delta T_{JT} - c_p \Big|_{T_5}^{T_1} \cdot \Delta T_{CK} \end{aligned} \quad (10.34)$$

Mamy więc explicite wyrażony całkowity efekt Joule’a–Thomsona ΔT_{JK} zestawiony z różnicą temperatur ΔT_{CK} między gazem wysokoprężnym wcho-

dzącym do wymiennika ciepła i opuszczającym go gazem rozprężonym (podgrzaną do temperatury otoczenia parą suchą nasyconą). Wielkość ΔT_{CK} nazywa się różnicą temperatur ciepłego końca (CK) wymiennika niskotemperaturowego albo różnicą temperatur niepełnej rekuperacji (ew. regeneracji).

Po podstawieniu (10.34) do (10.33) otrzymuje się ostatecznie:

$$y = \frac{c_p \cdot \Delta T_{JT} - (c_p \Delta T_{CK} + q_{ot})}{h_5 - h_4} \quad (10.35)$$

Zawarte w nawiasie jednostkowe straty ciepłne: niepełnej rekuperacji $c_p \cdot \Delta T_{CK}$ i ciepła przenikającego przez izolację q_{ot} muszą być dostatecznie małe, aby aparat dawał gaz skroplony:

$$c_p \cdot \Delta T_{CK} + q_{ot} < c_p \cdot \Delta T_{JT}$$

Gdyby obie strony tej nierówności były sobie równe albo znak był przeciwnie skierowany, to aparat nie skraplałby gazu – cieczy by nie było: $y = 0$.

Skraplanie gazów metodą Lindego ma dziś raczej historyczne znaczenie w technice, aczkolwiek dobrze ilustruje uzyskiwanie efektu chłodniczego przez odprowadzenie energii z systemu niskotemperaturowego **na sposób ciepła**, dzięki efektowi Joule'a–Thomsona.

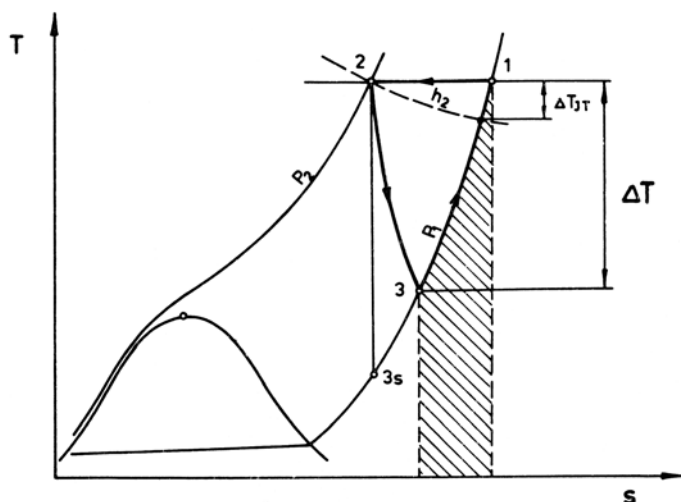
Współcześnie skraplarki gazów wywodzą się z **metody Claude'a** (1902 r.) i mają znacznie wyższe wydajności, gdyż odprowadzają energię z systemu **na sposób pracy**. Dzieje się to w ten sposób, że powietrze wysokoprężne kierowane jest do **rozprężarki** (silnika), w której odbywa przemianę adiabatyczną i oziębia się znacznie bardziej niż przy dławieniu, dając $\Delta T \gg \Delta T_{JT}$. Ilustruje to rys. 10.9, w którym rozprężanie rozpoczyna się od temperatury otoczenia i ciśnienia 15...20 MPa, co jest rozwiązaniem wprowadzonym przez Heylandta (1914 r.) – u Claude'a obydwa parametry wlotowe do rozprężarki są niższe: $t \leq -100^\circ\text{C}$ i $P \leq 4$ MPa.

Wskutek znacznie większej wydajności chłodniczej wyrażonej dla 1 kg gazu przez:

$$q = h_1 - h_3 = c_p \Big|_{T_3}^{T_1} \cdot (T_1 - T_3) \quad (10.36)$$

tylko część masy gazu musi przechodzić przez rozprężarkę – pozostała po oziębieniu do niskiej temperatury jest dławiona do ciśnienia, pod jakim znajduje się gaz skroplony, tak jak w metodzie Lindego.

Podczas rozruchu, kiedy wydajność chłodnicza musi być znacznie większa, ilość gazu rozprężanego adiabatycznie musi być odpowiednio większa niż podczas ruchu ustalonego – służy temu osobna rozprężarka. Przy pojedynczej rozprężarce stosuje się podczas rozruchu podwyższone ciśnienie wlotowe.



Rys. 10.9. Zwiększone obniżenie temperatury gazu przez ekspansję w rozprężarce

Przy małych strumieniach i wysokich ciśnieniach gazu stosowane są rozprężarki tłokowe, a dla dużych strumieni i małych spadków ciśnienia stosuje się maszyny wirnikowe. Te ostatnie pracują w bardzo niskich temperaturach, zbliżonych do obszaru nasycenia – po raz pierwszy zostały wprowadzone przez P. Kapicę (1939 r.).

Wtedy gdy tylko część gazu przechodzi przez rozprężarkę, **pozostała część** gazu (w całości sprężanego do ciśnienia P_2) jest dławiona i daje oziębiający efekt Joule'a–Thomsona. Tak więc efekt Joule'a–Thomsona i tutaj odgrywa ważną rolę.

Minimalna praca skraplania gazów

Praca skraplania gazu staje się wtedy minimalna, gdy skraplanie odbywa się w sposób **odwracalny**, co udowodniono zupełnie ogólnie w rozdz. 5.

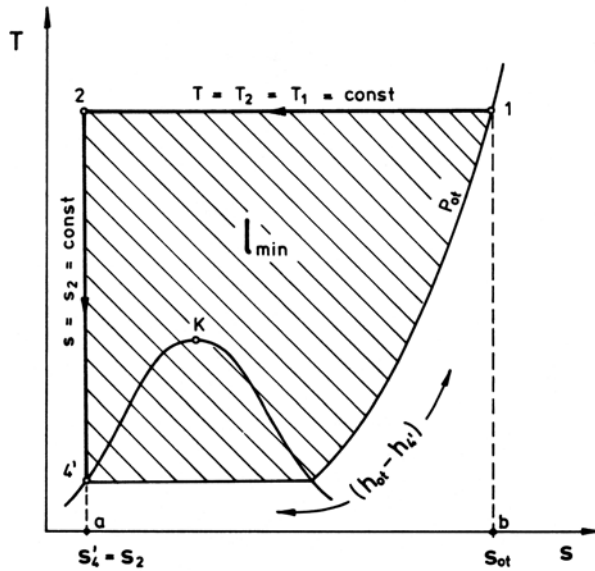
Znany dwie przemiany, które dość łatwo, przy malejących do zera nieodwrotnościach, można uczynić (w myślach) odwrotnymi:

- adiabata bez dysypacji (tarcia) czyli izentropa,
- izoterma bez dysypacji pobierająca odwrotnie (bez spadku temperatury) bezwartościowe ciepło z otoczenia.

Na wykresie T – s (rys. 10.10) należy więc prostymi $s = \text{const}$ i $T = T_{\text{ot}} = \text{const}$ połączyć stan gazu 1 o parametrach otoczenia $P_1 = P_{\text{ot}} = 100 \text{ kPa}$ i $T_1 = T_{\text{ot}} = 293 \text{ K}$ ze stanem ciecży 4'. Służą do tego dwie proste:

$$T_1 = T_{\text{ot}} = T_2 = \text{const}$$

$$s_{4'} = s_2 = \text{const}$$



Rys. 10.10. Odwracalne skroplenie gazu i minimalna praca tego procesu na wykresie T-s

Prace tych przemian wynoszą:

$$l_{1-2} = q_{1-2} - (h_2 - h_1) = T_{ot}(s_2 - s_1) - h_2 + h_1$$

$$l_{2-4'} = h_2 - h_{4'}$$

Łączna praca tego procesu jest pracą minimalną przejścia 1-2-4':

$$l_{min} = l_{1-2} + l_{2-4'} = T_{ot}(s_2 - s_1) + h_1 - h_{4'}$$

a po wprowadzeniu $s_2 = s_{4'}$, $s_1 = s_{ot}$ oraz $h_1 = h_{ot}$ i po drobnych przekształceniach:

$$l_{min} = -T_{ot}(s_{ot} - s_{4'}) + (h_{ot} - h_{4'}) < 0 \quad (10.37)$$

Pracę tę przedstawia na wykresie T-s pole będące różnicą między prostokątem 1-2-a-b i polem pod izobarą $P_1 = \text{const}$ między stanami 4' i 1 – jest to pole zakreskowane na rys. 10.10.

Łatwo zauważyć, że wzór (10.37) wyraża ujemną egzergię:

$$l_{min} = -[h_{4'} - h_{ot} + T_{ot}(s_{ot} - s_{4'})] = -b$$

a więc egzergię wytworzoną przez skroplenie gazu. Korzystając z tego skroplonego gazu jako odbiornika ciepła można by, kosztem bezwartościowego ciepła pobranego z otoczenia Q_{ot} , wykonać odwracalnie pracę maksymalną

$$L_{max} = L_{1-4'}^{\circ} = m l_{1-4'}^{\circ} = m |l_{min}| = \left(1 - \frac{T_{4'}}{T_{ot}}\right) Q_{ot}$$

równą wytworzonej przez skroplenie gazu, egzergii.

11. GAZY WILGOTNE

11.1. Podstawowe pojęcia

Pod określeniem **gaz wilgotny** rozumie się mieszaninę jednego lub kilku gazów trwałych (permanentnych) i **pary suchej lub przegrzanej** jakiejś substancji prostej.

Tym gazem wilgotnym jest najczęściej **powietrze zawierające parę wodną**. Występuje ono w zagadnieniach klimatu pomieszczeń, ale i obszarów ziemi, w zagadnieniach suszenia substancji stałych zawierających **wodę**, jak np.: ziarna zboża, włókna tkanin itp. oraz w zagadnieniach chłodzenia wody obiegowej przez powietrze atmosferyczne, w tzw. chłodniach kominowych lub wentylatorowych.

Powstawanie gazu wilgotnego

Weźmy pod uwagę gaz suchy zawarty w cylindrze zamkniętym od góry tłokiem, którego ciężar wraz z obciążnikiem daje ciśnienie wywierane na gaz:

$$P = \frac{G}{A} = \frac{G}{\frac{\pi D^2}{4}} = \text{const}$$

Ciśnienie to w procesie, który rozpatrzemy, nie będzie ulegało zmianie, bowiem w każdych warunkach licznik i mianownik pozostaną niezmiennione: $G = \text{const}$ i $D = \text{const}$.

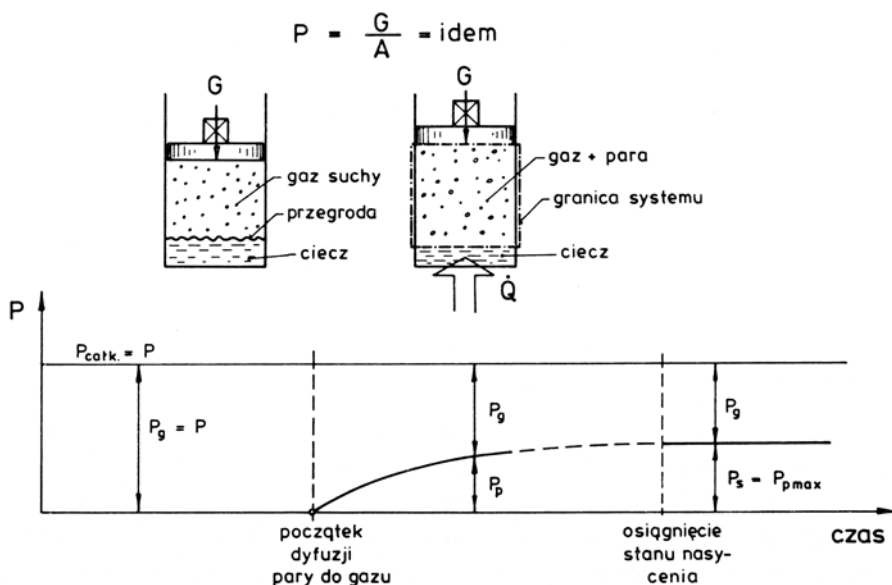
Na dnie cylindra znajduje się ciecz oddzielona od gazu przegrodą.

W pewnej chwili usuwamy przegrodę i dopuszczamy do zetknięcia cieczy z gazem. W gazie dotąd nie było pary, tak że ciśnienie składnikowe pary w nim było zerowe: $P_p = 0$. Po wejściu gazu w kontakt z cieczą pojawiają się nad powierzchnią cieczy molekuly pary, a ich szybko rosnąca ilość doprowadza do osiągnięcia przy powierzchni cieczy ciśnienia nasycenia pary:

$$P_s = f(T) \quad \text{lub} \quad P_s = f(t)$$

Różnica między ciśnieniem pary P_s nad powierzchnią cieczy a P_p w głębi gazu powoduje przemieszczanie się molekuł w głąb gazu. Ten proces dyfuzji pary do gazu nie jest przedmiotem naszych rozważań – rozważamy jedynie kolejne **stany równowagi** po tym, gdy pewna ilość pary przeniosła się do wnętrza gazu i wymieszała się równomiernie w całej objętości zajmowanej przez gaz. A więc zachodzący w naturze proces ciągły i nierównowagowy zastępujemy wyidealizowanym procesem dyskretnym składającym się ze skokowych zmian stanu gazu, czyli procesem równowagowym (quasi-statycznym).

Jeżeli zmiany stanu będą za każdym razem bardzo małe, to wyobrażeniem procesu będzie krzywa ciągła wyrażająca np. zmianę ciśnienia pary P_p , tak jak na rys. 11.1, przy czym każda wartość $P_p = \text{idem} \neq f(x, y, z)$ jest jednakowa w każdym punkcie przestrzeni zajmowanej przez gaz.



Rys. 11.1. Proces wytwarzania powietrza wilgotnego

Przy nieograniczonym czasie kontaktu gazu z cieczą, przy założeniu, rzecz jasna, że cieczy jest wystarczająco dużo, by w całości nie odparowała, ciśnienie pary będzie rosło, aż osiągnie wartość ciśnienia nasycenia:

$$P_p \rightarrow P_s(t)$$

zależnego jedynie od temperatury cieczy. W warunkach równowagi ta ostatnia jest równa temperaturze całego systemu a więc i temperaturze gazu.

Tak więc ciśnienie pary w gazie jest mniejsze lub co najwyżej równe ciśnieniu nasycenia, wynikającemu z temperatury systemu:

$$P_p \leq P_s(t)$$

Zgodnie z **prawem Daltona** każdy składnik mieszaniny zachowuje się tak, jakby sam zajmował całą objętość, ale pod ciśnieniem składnikowym, a ciśnienie mieszaniny jest sumą ciśnień składnikowych.

W rozpatrywanym (rys. 11.1) przypadku

$$P_g + P_p = P = \text{const} \quad (11.1)$$

a zwiększająca się, wskutek parowania cieczy, liczba molekuł pary powoduje wzrost P_p – musi więc maleć ciśnienie składnikowe gazu P_g . To ostatnie spowodowane jest rosnącą objętością V pod tłokiem unoszonym przez powiększającą się liczbę molekuł, przy stałej temperaturze: $T = \text{const}$.

Prawo Boyle'a–Mariotte'a w odniesieniu do gazu suchego pozwala obliczyć tę powiększoną objętość całkowitą:

$$V_b = V_a \frac{P}{P_g} = V_a \frac{P}{P - P_p} \quad (11.2)$$

Z chwilą, gdy powietrze zostanie nasycone parą, jego objętość osiągnie wartość

$$V_c = V_a \frac{P}{P - P_s} \quad (11.3)$$

a ogrzewanie wyłącza się, pozostawiając gaz w osiągniętym stanie równowagi c.

Wielkości charakteryzujące gaz wilgotny

Z uwagi na mały, a przy tym zmniejszający się w niektórych procesach, udział ilościowy pary w gazie (jest on ograniczony ciśnieniem nasycenia $P_s = f(T)$) nie stosuje się zwyczajowych udziałów masowych, objętościowych czy molowych do scharakteryzowania zawartości pary w gazie. Stosuje się natomiast pojęcia: wilgotności i zawartości wilgoci, przy czym przez **wilgoć** rozumie się **parę** a nie, jak w języku potocznym, ciecz.

Wilgotność bezwzględna jest stosunkiem masy pary m_p do objętości gazu wilgotnego (całej mieszaniny) V :

$$\rho_p \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m_p}{V} \quad (11.4)$$

Para pozostająca pod małym ciśnieniem $P_p < P_s$ może być uważana, bez popelnienia większego błędu, za gaz doskonały: wobec czego z równania stanu (3.11) możemy wyznaczyć:

$$m_p = \frac{P_p V}{R_p T} \quad (11.5)$$

i podstawić to do (11.4), otrzymując:

$$\underline{\underline{\rho_p = \frac{P_p}{R_p T}}} \quad (11.6)$$

Wilgotność bezwzględna jest więc **gęstością pary** pod ciśnieniem składnikowym P_p .

Największa wartość wilgotności bezwzględnej występuje wtedy, gdy ciśnienie pary jest równe ciśnieniu nasycenia w danej temperaturze:

$$\rho_{p_{\max}} = \frac{P_s}{R_p T} \quad (11.7)$$

Wilgotność względna φ jest stosunkiem wilgotności bezwzględnej do jej wartości maksymalnej w danej temperaturze:

$$\boxed{\varphi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\rho_p}{\rho_{p_{\max}}}} \quad (11.8)$$

Przez podstawienie do tego wzoru definicyjnego wyrażeń: (11.6) i (11.7) otrzymuje się wzór obliczeniowy:

$$\boxed{\varphi = \frac{P_p}{P_s}} \quad (11.9)$$

Wielkość ta może się zmieniać od $\varphi = 0$, gdy nie ma pary i $P_p = 0$, do $\varphi = 1$, gdy gaz jest nasycony parą i $P_p = P_s$.

Wilgotność względną **mierzy się bezpośrednio** tzw. **higrometrem** lub pośrednio przez pomiar dwoma termometrami (z których jeden jest mokry) składającymi się na **psychrometr**.

Znając wilgotność względną z pomiaru, można wyznaczyć ciśnienie składnikowe pary z (11.9) jako:

$$\underline{\underline{P_p = \varphi P_s}} \quad (11.10)$$

przy czym P_s odczytuje się z tablic pary nasyconej dla temperatury gazu wilgotnego T . Jest ono równoznaczne z wartością podaną na wykresie P - T (rys. 7.2).

Zawartość wilgoci (też: zawilgocenie, zawilżenie) jest stosunkiem masy pary m_p do masy gazu suchego zawartego w mieszaninie:

$$X \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m_p}{m_g} \quad (11.11)$$

Jest to wielkość w zasadzie bezwymiarowa, ale często wyraża się ją w [g/kg], by uniknąć niewygodnych ułamków.

Zaletą tak zdefiniowanej zawartości wilgoci jest to, że w mianowniku jest tylko masa gazu suchego: $m_g = \text{const}$, nie ulegająca zmianie podczas przemian gazu wilgotnego. Masa wilgoci m_p ulega często zmianom wskutek wykraplania lub nawilżania i wtedy X zmienia się wprost proporcjonalnie do m_p . Udział masowy pary w gazie wilgotnym nie ma tej zalety bowiem:

$$g_p = \frac{m_p}{m_g + m_p} = \frac{X}{1 + X} \quad (11.12)$$

a udział masowy gazu:

$$g_g = \frac{m_g}{m_g + m_p} = \frac{1}{1 + X} \quad (11.13)$$

Ich suma daje oczywiście 1.

Masę pary m_p w równaniu definicyjnym (11.11) można wyrazić przy pomocy równania stanu w zapisie (11.5), podobnie masę gazu suchego m_g . Otrzymuje się wtedy, po uwzględnieniu (11.1), wzór obliczeniowy

$$X = \frac{P_p}{P - P_p} \frac{R_g}{R_p} \quad (11.14)$$

albo po zastąpieniu stałych gazowych R przez masy molowe M w oparciu o uniwersalną stałą gazową:

$$\tilde{R} = MR = 8,3143 \text{ kNm/kmol} \cdot \text{K}$$

wygodniejszy wzór:

$$X = \frac{P_p}{P - P_p} \frac{M_p}{M_g} \quad (11.15)$$

W praktyce najważniejszym gazem wilgotnym jest **powietrze wilgotne**, w którym powietrze suche ma $M_g = 28,96 \text{ kg/mol}$, a para wodna $M_p = 18 \text{ kg/mol}$. Wtedy wzór (11.15) ma, po wprowadzeniu do niego jeszcze (11.10), postać:

$$X = \frac{0,622 \varphi P_s}{P - \varphi P_s} \quad (11.16)$$

Maksymalna zawartość wilgoci ma oczywiście miejsce wtedy, gdy $\varphi = 1$ i powietrze jest nasycone parą wodną:

$$X_{\max} = \frac{0,622 P_s}{P - P_s} \quad (11.17)$$

Wielkość ta zależy tylko od ciśnienia P , które jednak najczęściej jest ciśnieniem atmosferycznym $P = P_{\text{atm}} \approx 100 \text{ kPa}$, i od **temperatury**. Jak silnie zależy od tej ostatniej, widać z tablicy 11.1.

Tablica 11.1

Maksymalna zawartość pary wodnej
w powietrzu wilgotnym pod ciśnieniem 100 kPa

t [°C]	-10	0	10	20	30	40	50
P_s [kPa]	0,259	0,611	1,227	2,337	4,241	7,375	12,335
$X_{\max} \left[\frac{\text{g}}{\text{kg}} \right]$	1,62	3,82	7,73	14,88	27,55	49,52	87,52

Z wartości X i X_{\max} można utworzyć stosunek:

$$\psi = \frac{X}{X_{\max}} = \frac{P - P_s}{P - P_p} \cdot \frac{P_p}{P_s} \approx 1 \cdot \varphi = \varphi \quad (11.18)$$

zwany **stopniem nasycenia**. Jednak jak od razu widać z tego, co uzyskano po podstawieniu (11.16) i (11.7), nie różni się on zbyt wiele od wilgotności względnej φ i dlatego nie znalazł praktycznego zastosowania.

11.2. Równanie stanu

Gazy wilgotne występują na ogół pod niewysokimi ciśnieniami, przeważnie nawet, tak jak powietrze wilgotne, pod ciśnieniem atmosferycznym. Można je więc traktować jak mieszaninę gazów doskonałych, dla których równanie stanu jest równaniem Clapeyrona:

$$PV = mRT \quad (11.19)$$

a w nim V i T są wielkościami wspólnymi dla gazu i pary.

Ciśnienie i masa są wielkościami sumarycznymi:

$$P = P_p + P_g \quad (11.20)$$

$$m = m_p + m_g \quad (11.21)$$

a stałą gazową oblicza się wzorem (3.114) dla mieszanin z użyciem (11.12) i (11.13).

$$R = g_p R_p + g_g R_g = \frac{X R_p + R_g}{1 + X} \quad (11.22)$$

albo po wyprowadzeniu R_p za ułamek i zastąpieniu stosunku stałych gazowych przez stosunek mas molowych tak jak w (11.14) i (11.15):

$$R = \frac{X + \frac{M_p}{M_g}}{1 + X} R_p \quad (11.23)$$

Dla powietrza wilgotnego mamy stałą gazową pary wodnej:

$$R_p = \frac{8,3143}{18,02} = 0,4615 \frac{\text{kNm}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

i wzór na stałą gazową całej mieszaniny:

$$R = 0,4614 \frac{0,622 + X}{1 + X} \left[\frac{\text{kNm}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] \quad (11.24)$$

Równanie stanu służy na ogół do obliczania objętości właściwej lub masy dla zmierzonych P i T . Objętość właściwa:

$$v \stackrel{\text{def}}{=} \frac{V}{m} = \frac{V}{m_g + m_p} = \frac{RT}{P} \quad (11.25)$$

odnosi się do całej masy gazu wilgotnego.

Z uwagi na małą i mogącą się zmieniać masę pary m_p lepiej odnieść objętość mieszaniny tylko do masy gazu suchego:

$$v_{1+X} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{V}{m_g} \quad (11.26)$$

Wprowadzając tu V wg (11.25), otrzymujemy:

$$\underline{\underline{v_{1+x} = \frac{m_g + m_g}{m_g} \frac{RT}{P} = (1+X) \frac{RT}{P} = (1+X)v}} \quad (11.27)$$

Objętość gazu wilgotnego odniesiona do masy gazu suchego jest więc objętością masy: jednego kilograma gazu suchego i X [kg] pary – uzyskujemy ją bowiem mnożąc tę masę $(1+X)$ [kg] przez objętość właściwą mieszaniny v .

Wielkość v_{1+x} można obliczyć na innej jeszcze drodze. Weźmy pod uwagę równanie stanu składnika gazowego w mieszaninie:

$$P_g V = m_g R_g T \quad (11.28)$$

i wyznaczmy z niego masę gazu suchego:

$$m_g = \frac{P_g V}{R_g T} = \frac{(P - P_p) V}{R_g T} \quad (11.29)$$

Po podstawieniu tego do (11.26) otrzymujemy po uwzględnieniu jeszcze (11.10):

$$\underline{\underline{v_{1+x} = \frac{R_g T}{P - \varphi P_s}}} \quad (11.30)$$

Dla powietrza wilgotnego wzory (11.27) i (11.30) mają postać szczególną:

$$\boxed{v_{1+x} = \frac{0,4614 T}{P} (0,622 + X)} \quad (11.31)$$

oraz

$$\boxed{v_{1+x} = \frac{0,287 T}{P - \varphi P_s}} \quad (11.32)$$

11.3. Entalpia i energia cieplna

W procesach technicznych miarą energii wewnętrznej jest przeważnie **entalpia**: $h = u + Pv$. Zawiera ona energię wewnętrzną u i reprezentuje ją w bilansowaniu systemów otwartych, a także w procesach izobarycznych i adiabatycznych.

Biorąc ogólnie, można dla mieszaniny gazu z parą zapisać entalpię całkowitą wzorem:

$$H = m_g h_g + m_p h_p \quad [\text{kJ}] \quad (11.33)$$

a entalpię jednostkową:

$$h = g_g h_g + g_p h_p \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] \quad (11.34)$$

co po uwzględnieniu (11.12) i (11.13) prowadzi do wzoru:

$$h = \frac{h_g + X h_p}{1 + X} = \frac{H}{m} \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg miesz.}} \right] \quad (11.35)$$

Wygodniej jest jednak operować entalpią odniesioną do masy gazu suchego:

$$h_{1+X} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{H}{m_g} = \frac{m_g h_g + m_p h_p}{m_g} = h_g + X h_p \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg g. s.}} \right] \quad (11.36)$$

Mnożąc w (11.35) obie strony pierwszej części przez $(1+X)$, otrzymuje się prawą stronę identyczną z prawą stroną (11.36), a więc:

$$\underline{h_{1+X} = (1+X)h} \quad (11.37)$$

z czego wynika, że entalpia odniesiona do masy gazu suchego: h_{1+X} jest entalpią masy jednego kg gazu suchego i X [kg] pary.

Dla powietrza wilgotnego, które pod niezbyt dużymi ciśnieniami może być uważane za gaz półdoskonały, mamy:

$$h_g = c_p \Big|_{T_0}^T \cdot (T - T_0) + h_0 = c_p \Big|_{t_0}^t \cdot (t - t_0) + h_0 \quad (11.38)$$

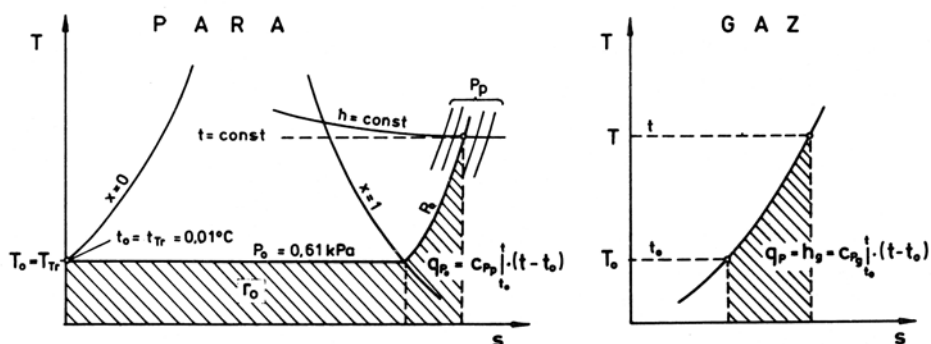
Przyjmuje się ze względu na parę wodną temperaturę odniesienia $T_0 = T_{Tr} = 273,16 \text{ K} = 0,01^\circ\text{C}$ i dla niej wartość $h_0 = 0$. Średnie ciepło właściwe w zakresie praktycznym od 0°C do ok. 60°C wynosi $1,005 \text{ kJ/kg K}$. Tak więc entalpia jednostkowa powietrza suchego:

$$\underline{h_g = 1,005(t - 0,01) \approx 1,005t} \quad (11.39)$$

Dla pary wodnej pod niskimi ciśnieniami można przedstawić entalpię jako ciepło izobary punktu potrójnego (rys. 11.2):

$$h_p = r_0 + c_p \int_{T_0}^T (T - T_0) + h_0 \quad (11.40)$$

dla której przy $T_0 = T_{Tr} = 273,16 \text{ K} = 0,01^\circ\text{C}$ jest $h_0 = 0$ i $r_0 = 2500,8 \text{ kJ/kg}$.



Rys. 11.2. Entalpie pary i gazu suchego jako pola pod izobarami na wykresach T-s

Ponadto średnie ciepło właściwe pary w zakresie $0 \dots 60^\circ\text{C}$ wynosi $1,86 \text{ kJ/kg}$ i ostatecznie mamy:

$$h_p = 2500,8 + 1,86(t - 0,01) \quad (11.41)$$

albo prościej:

$$h_p = 2501 + 1,86 t \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] \quad (11.42)$$

Wzór ten jest wystarczająco dokładny dla małych ciśnień P_p , pod jakimi para się znajduje, gdyż jak widać na rys. 11.2, linia stałej entalpii $h_p = \text{const}$ przebiega w tym obszarze prawie poziomo, tak jak izoterma $T = \text{const}$ (wzgl. $t = \text{const}$).

Po wprowadzeniu (1.39) i (11.42) do (11.36) otrzymuje się wzór

$$h_{1+X} = 1,005 t + X(2501 + 1,86 t) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg p. s.}} \right] \quad (11.43)$$

Powietrze przesycone zawiera krople cieczy tworzące mgłę. Całkowita zawartość wilgoci X składa się tu z zawartości pary X_{\max} i zawartości wody: $X - X_{\max}$:

Entalpia powietrza przesyconego jest oczywiście sumą entalpii fazy lotnej i fazy ciekłej:

$$\underline{h_{1+X} = 1,005 t + X_{\max}(2501 + 1,86 t) + (X - X_{\max}) h_w} \quad (11.44)$$

przy czym entalpia wody

$$h_w = c_w t \approx 4,19 t \quad (11.45)$$

Energję wewnętrzną gazu wilgotnego wylicza się, gdy zachodzi taka potrzeba, ze wzoru definicyjnego entalpii:

$$\underline{u_{1+X} = h_{1+X} - P v_{1+X}} \quad (11.46)$$

11.4. Wykres entalpia – zawartość wilgoci

Celem ułatwienia obliczeń i zobrazowania przemian **izobarycznych powietrza wilgotnego** został wprowadzony przez R. Molliera (1923 r.) wykres entalpia – zawartość wilgoci, czyli wykres $h-X$ ^{*)} dla określonego ciśnienia, przeważnie atmosferycznego:

$$P = P_{\text{atm}} = 100 \text{ kPa} = 750 \text{ Tr} = \text{const}$$

lub

$$P = 101,325 \text{ kPa} = 760 \text{ Tr} = \text{const}$$

przy czym odchylenia P w granicach $\pm 3\%$ nie mają praktycznego znaczenia.

Podstawą do wykreślenia **izoterm** $t = \text{const}$ na tym wykresie jest równanie (11.43) dla powietrza nienasyconego oraz (11.44) dla przesyconego. Izotermy te są liniami prostymi o współczynniku kierunkowym wynoszącym w przypadku powietrza nienasyconego, czyli dla $X < X_{\max}$:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial X}\right)_t = 2501 + 1,86 t \quad (11.47)$$

a dla przesyconego, tj. dla $X > X_{\max}$:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial X}\right)_t = h_w = 4,19 t \quad (11.48)$$

Tangens kąta nachylenia izotermy względem osi X jest w obszarze powietrza nienasyconego duży, a po przekroczeniu $X = X_{\max}$ staje się bardzo

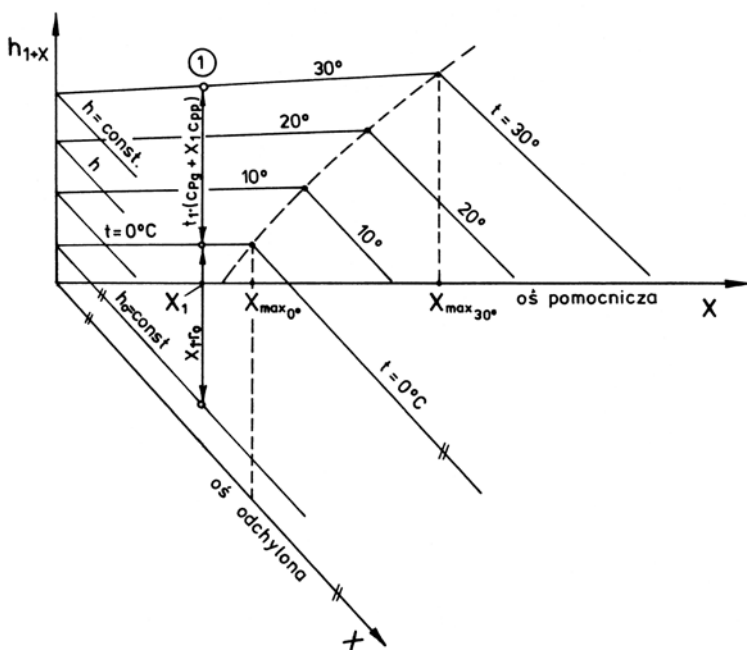
^{*)} Też $i-x$, gdy entalpię oznaczono przez i .

Natomiast obliczając drugi człon w (11.49) zależny od temperatury i odkładając odpowiadającą mu długość odcinka w górę od izotermy $t = 0^\circ\text{C}$, otrzymuje się punkt odpowiedniej **izotermy**: $t = \text{const} > 0^\circ\text{C}$.

Stany powietrza suchego leżą na osi entalpii: $X = 0$, z którą pokrywa się również linia $\varphi = 0$ na niej odmierza się entalpię h_g wg (11.39).

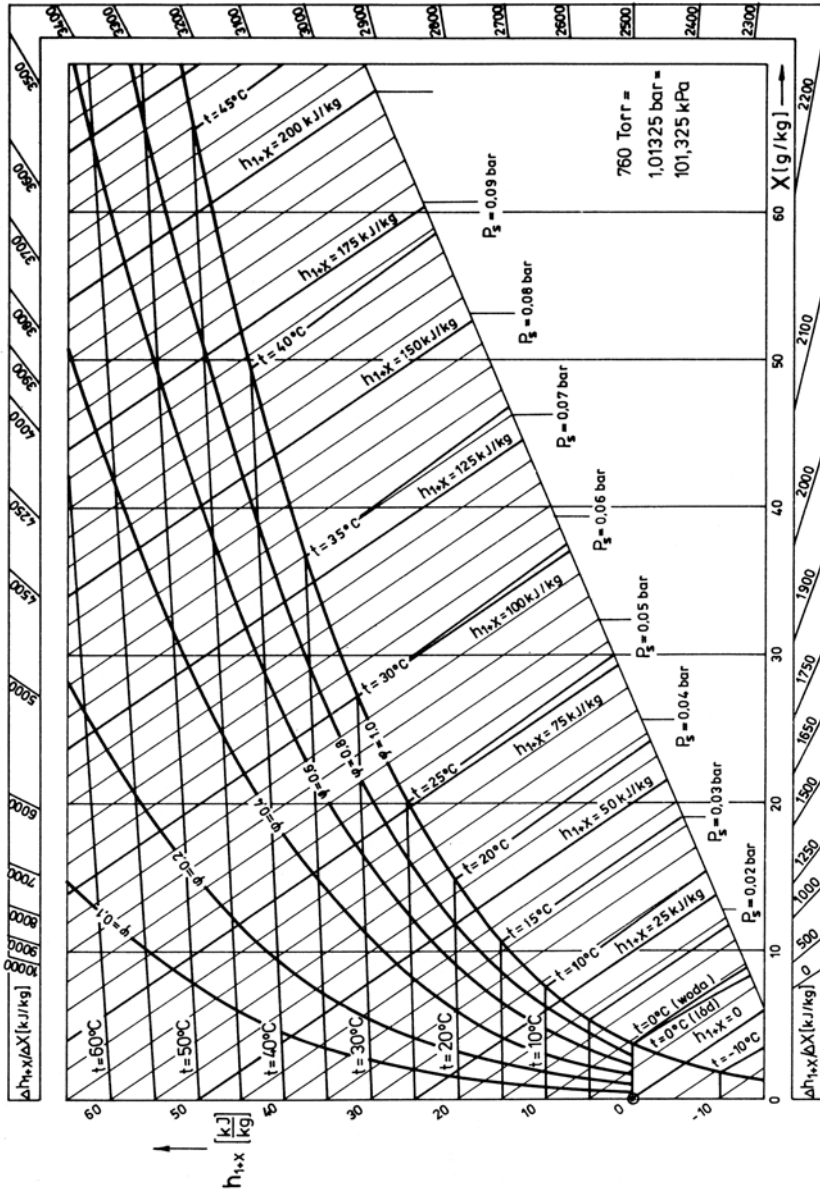
Na linii rosy $\varphi = 1$ izotermy załamują się, przy czym izoterma $t = 0^\circ\text{C}$ przebiega w obszarze **mgły** równoległe do ukośnej teraz osi X . Izotermy $t = \text{const} > 0^\circ\text{C}$ odchylają się wg (11.48), w rosnącym z t stopniu, w prawo od tego równoległego przebiegu.

Należy jednak zwrócić uwagę na to, że poniżej wspomnianej przebiega jeszcze druga izoterma $t = 0^\circ\text{C}$, składająca się z punktów odpowiadających stanom, w których faza skondensowana jest lodem (rys. 11.5). Wycinek klinowy między obu liniami $t = 0^\circ\text{C}$ zawiera stany, w których faza skondensowana jest w części wodą a w części lodem. Obszar **mgły lodowej** czyli **szadzi**. Pionowy odcinek między obydwu izotermami Δh_{1+X} jest równy ciepłu zamarzania wody zawartej w mgle o danym X . Jej ilość wynosi $(X - X_{\text{max}})$ [kg/kg p.such.].



Rys. 11.4. Ukośnokątny wykres $h-X$

Poza siatką izoterm na wykres nanosi się siatkę linii stałej wilgotności względnej $\varphi = \text{const}$, zwanych też **izohygrami**. Punkty do wykreślenia tych linii uzyskuje się zakładając temperaturę t , wyznaczając odpowiadające jej P_s i obliczając przy danym φ wartość X ze wzoru (11.16).



Rys. 11.5. Użytkowy wykres $h-X$ dla powietrza wilgotnego pod ciśnieniem atmosferycznym

Na wykresach użytkowych nie widać ukośnej osi X , zastępuje ją **pomocnicza**, pozioma oś z naniesionymi wartościami X w odpowiednio zmienionej skali (matematyczne twierdzenie Talesa), a dolna, niepotrzebna w praktyce, trójkątna część wykresu jest obcięta. Przykład wykresu $h-X$ dla ciśnienia 100 kPa pokazuje rys. 11.5. Dla ciśnień wyższych można takie wykresy znaleźć w literaturze*). Na obrzeżu wykresu jest dodatkowa podziałka wyznaczająca wraz z biegunem na pionowej osi h_{1+x} przebieg prostych o danych współczynnikach kierunkowych:

$$\frac{dh_{1+x}}{dX} = \frac{\Delta h_{1+x}}{\Delta X} \quad (11.51)$$

co w ukośnokątnym układzie współrzędnych nie jest tak proste do wyznaczenia jak w ortogonalnym, a będzie potrzebne w analizie procesu nawilżania powietrza wilgotnego.

11.5. Przemiany sprężania i rozprężania

Przemiany adiabatycznego czy politropowego sprężania lub rozprężania gazu wilgotnego można rozpatrywać, zgodnie z prawem Daltona, oddzielnie dla gazu suchego i pary, ale z uwzględnieniem odpowiednich ciśnień składnikowych.

Sprężanie adiabatyczne pokazuje rys. 11.6 na oddzielnych wykresach $P-V$ dla gazu suchego o ciśnieniu P_g i pary (wodnej) o ciśnieniu P_p . Objętość V i temperatura T są wspólne, a zmierzone ciśnienie gazu w cylindrze P jest sumą ciśnień obu składników: $P = P_g + P_p$.

Jak widać, składnik parowy staje się w wyniku sprężania bardziej przegrzany i oddala swój stan od obszaru skraplania, nie zmienia się więc jego masa: $m_p = \text{const}$. Nie zmienia się oczywiście i masa gazu suchego $m_g = \text{const}$. Tak więc w procesie sprężania zawartość wilgoci pozostaje stała:

$$X_1 = X_2 = \frac{m_p}{m_g} = \text{const} \quad (11.52)$$

Chcąc obniżyć temperaturę sprężonego gazu wilgotnego skierowuje się go do chłodnicy, w której odbywa przemianę **izobaryczną** 2–3. W przemianie tej zmniejsza się objętość gazu z V_2 do V_3 , a składnik parowy w stanie 3 jest parą mokrą o stopniu suchości x_3 . W **chłodnicy** wykrapla się więc część pary dając ciecz w ilości

$$m' = m_p(1 - x_3)$$

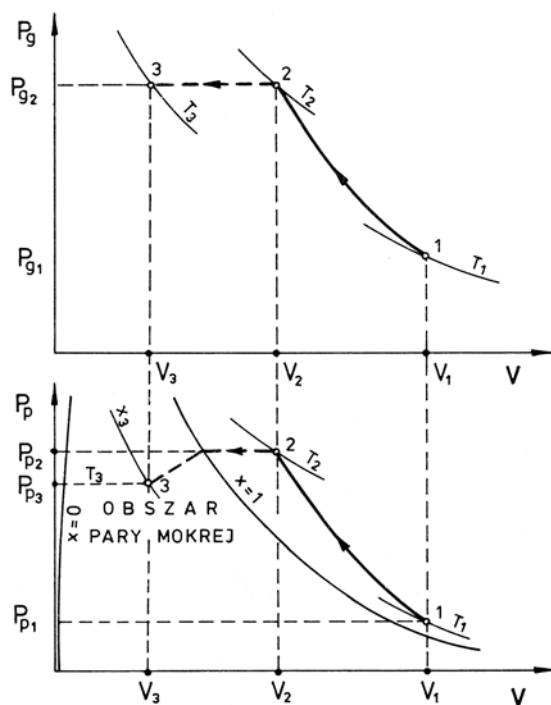
*) Häussler W.: Zastosowanie wykresu $i-x$ w inżynierii sanitarnej. Warszawa: Wyd. Arkady 1970.

a pozostała w fazie lotnej para jest parą suchą nasyconą o masie:

$$m'' = x_3 m_p$$

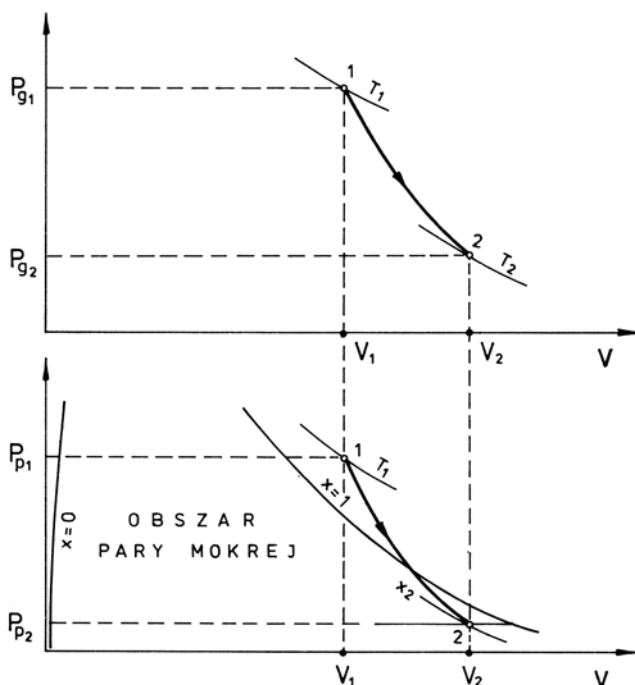
Masy skroplin m' i pary suchej nasyconej m'' w stanie 3 po oziębieniu mieszaniny można określić za pomocą bardziej charakterystycznej dla gazu wilgotnego wielkości, jaką jest zawartość wilgoci X . Szczegóły w następnym rozdziale, w którym omawia się izobaryczne oziębianie gazu wilgotnego.

Chłodzenie pary zawartej w sprężonym powietrzu jest początkowo izobaryczne, ale po osiągnięciu stanu pary suchej nasyconej przestaje nim być: wykraplanie pary i zmniejszenie jej masy powoduje spadek ciśnienia tej pary P_p – wzory (11.11) i (11.15). Odzwierciedla to załamanie linii przemiany na wykresie 11.6: ciśnienie i temperatura pary maleją. W końcowym stanie 3 para i powietrze mają oczywiście tę samą temperaturę T_3 .



Rys. 11.6. Sprężanie gazu wilgotnego na wykresach P–V dla gazu suchego i dla pary, z dołączonym chłodzeniem izobarycznym sprężanego gazu wilgotnego

Rozprężanie adiabatyczne przedstawia rys. 11.7. W tym przypadku krzywa przemiany pary, przy dostatecznym obniżeniu ciśnienia, wchodzi w obszar nasycenia i w stanie końcowym para składa się z pary suchej nasyconej i kropelek ciecży, a całość z powietrzem tworzy **mgłę**.



Rys. 11.7. Rozprężanie gazu wilgotnego na wykresach P-V dla gazu suchego i dla pary

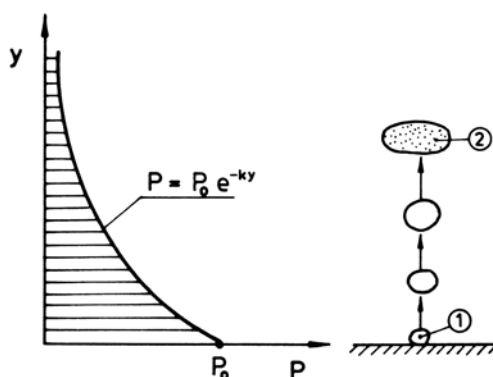
Jeżeli ciśnienie i temperatura pary mokrej spadną poniżej odpowiednich wartości dla punktu potrójnego, to faza skondensowana będzie lodem, a wytworzona mgła **mgłą lodową**.

Omawiany proces można zaobserwować w przyrodzie: w sytuacji wyżu atmosferycznego nad silnie nasłonecznionymi obszarami ziemi wytwarzają się wznoszące prądy powietrza. Obserwując pewną masę m powietrza wznoszącego się pionowo, zauważamy, że wskutek bardzo słabego oddziaływania cieplnego z otaczającym ją powietrzem odbywa ona przemianę, którą można uważać za adiabaticzną, a ciśnienie w niej maleje z wysokością według zależności:

$$P = P_{\text{atm}} \cdot e^{-ky}$$

w której: P_{atm} – jest ciśnieniem powietrza na poziomie morza,
 k – pewną stałą,
 y – wysokością nad poziomem morza (rys. 11.8).

Po przekroczeniu przez krzywą ekspansji pary, krzywej granicznej ($x = 1$) pojawiają się kropelki wody, a po przekroczeniu izobary $P_{\text{Tr}} = 0,61 \text{ kPa}$, będącej jednocześnie izotermą $T_{\text{Tr}} = 273,16 \text{ K} = 0,01^\circ\text{C}$, kondensat stanowią kryształki lodu – wszystko to jawi się obserwatorowi zewnętrznemu jako chmura.



Rys. 11.8. Zmiana ciśnienia we wznoszącej się w atmosferze ziemskiej masie powietrza wilgotnego odbywającego przemianę z rys. 11.7

Przemiany politropowego sprężania i rozprężania przebiegają podobnie do omówionych tu przemian adiabatycznych.

11.6. Przemiany izobaryczne

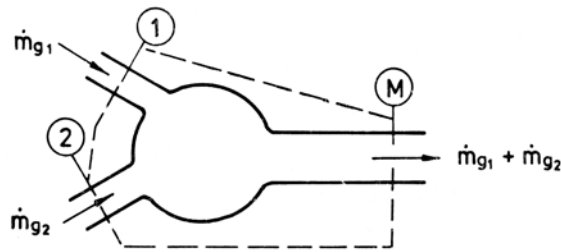
Do graficznej prezentacji przemian izobarycznych dysponujemy omówionym uprzednio wykresem $h-X$. Z tego wykresu można również uzyskiwać ilościowe rozwiązania zadań, jednak ich dokładność jest ograniczona dokładnością odczytu na wykresie. Większą dokładność mogą dać metody analityczne, które będą omówione na równi z metodami graficznymi. Te ostatnie dotyczą głównie **powietrza wilgotnego**, dla którego istnieją gotowe wykresy $h-X$.

Mieszanie dwu mas powietrza wilgotnego

Jest to kluczowy proces – istotny dla zrozumienia większości z pozostałych procesów izobarycznych.

Dla zanalizowania tego procesu rozpatrzmy mieszanie dwu strumieni powietrza wilgotnego oznaczonych przez: 1 i 2, a zawierających strumienie mas powietrza suchego \dot{m}_{g1} i \dot{m}_{g2} [kg/s] mające stany scharakteryzowane parametrami: temperaturą t_1 wzgl. t_2 i wilgotnością względną φ_1 wzgl. φ_2 . Po zmieszaniu (rys. 11.9) tworzą one jeden strumień o parametrach: t_M , φ_M i strumieniu masy gazu suchego:

$$\dot{m}_{gM} = \dot{m}_{g1} + \dot{m}_{g2} \quad (11.53)$$



Rys. 11.9. Schemat mieszania dwu strumieni powietrza wilgotnego

Również strumienie pary dodają się dając:

$$\dot{m}_{P_M} = X_M \dot{M}_{g_M} = X_1 \dot{m}_{g1} + X_2 \dot{m}_{g2} \quad (11.54)$$

Z obu powyższych równań bilansujących ilości substancji otrzymuje się wzór na zawartość wilgoci powietrza zmieszanego:

$$X_M = \frac{\dot{m}_{g1} X_1 + \dot{m}_{g2} X_2}{\dot{m}_{g1} + \dot{m}_{g2}} \quad (11.55)$$

Biorąc z kolei pod uwagę bilans energii tego systemu otwartego, jaki zaznaczono linią kreskową na rys. 11.9, stwierdzamy, że wobec $\dot{Q} = 0$ i $\dot{L} = 0$ oraz przy pomijalnie małych zmianach energii kinetycznych ($\Delta w \leq 40$ m/s) i potencjalnych ($\Delta y \leq 50$ m) w równaniu bilansu występują tylko strumienie entalpii:

$$\dot{H}_M = \dot{H}_1 + \dot{H}_2 \quad (11.56)$$

albo

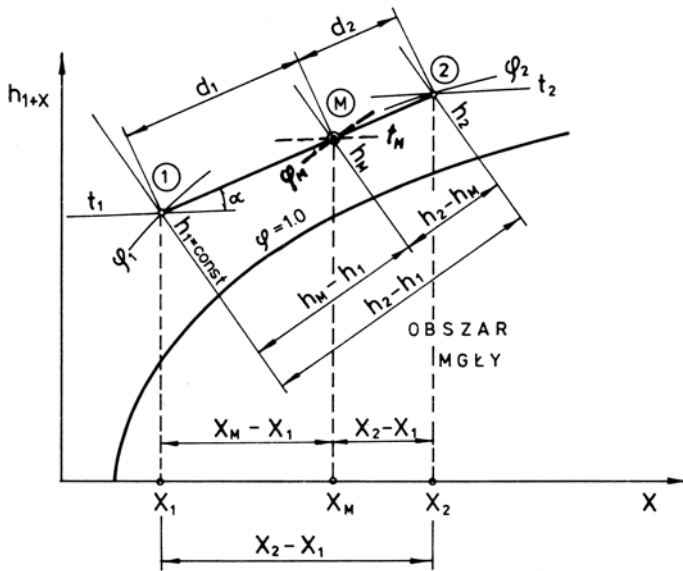
$$\dot{m}_{g_M} (h_{1+X})_M = \dot{m}_{g1} (h_{1+X})_1 + \dot{m}_{g2} (h_{1+X})_2 \quad (11.57)$$

Dla uproszczenia zapisu pomijając będziemy w dalszym ciągu indeks (1+X) pamiętając, że h_1 , h_2 i h_M są entalpiami odniesionymi do masy powietrza suchego.

Z równania (11.57) możemy wyznaczyć entalpię jednostkową powietrza zmieszanego:

$$h_M = \frac{m_{g1} h_1 + m_{g2} h_2}{m_{g1} + m_{g2}} \quad (11.58)$$

Para liczb X_M i h_M wyznacza jednoznacznie stan powietrza po zmieszaniu, reprezentowany na wykresie h - X przez punkt M (rys. 11.10), który poza tym leży na przecięciu linii $t_M = \text{const}$ i $\varphi_M = \text{const}$. Wartości tych ostatnich parametrów można więc odczytać wprost z wykresu albo obliczyć (i to dokładniej!) ze wzorów (11.43) i (11.16).



Rys. 11.10. Mieszanie dwóch mas powietrza wilgotnego na wykresie h - X

Równania (11.55) i (11.58) można przekształcić przez wprowadzenie udziałów masowych:

$$g_1 = \frac{\dot{m}_{g1}}{\dot{m}_{g1} + \dot{m}_{g2}} \quad \text{i} \quad g_2 = \frac{\dot{m}_{g2}}{\dot{m}_{g1} + \dot{m}_{g2}}$$

w wyniku czego otrzymuje się:

$$X_M = g_1 X_1 + g_2 X_2 \quad (11.59)$$

$$h_M = g_1 h_1 + g_2 h_2 \quad (11.60)$$

Eliminując jeden z udziałów za pomocą równania: $g_2 = 1 - g_1$, otrzymuje się z (11.59):

$$g_1 = \frac{X_M - X_1}{X_2 - X_1} \quad (11.61)$$

a z (11.60):

$$g_1 = \frac{h_M - h_1}{h_2 - h_1} \quad (11.62)$$

Pozwala to wyeliminować również g_1 , gdyż po przyrównaniu stronami otrzymamy proporcję:

$$\frac{h_M - h_1}{X_M - X_1} = \frac{h_2 - h_1}{X_2 - X_1} \quad (11.63)$$

Przy odwróconej kolejności eliminowania udziałów masowych otrzymuje się proporcję:

$$\frac{h_2 - h_M}{X_2 - X_M} = \frac{h_2 - h_1}{X_2 - X_1} \quad (11.64)$$

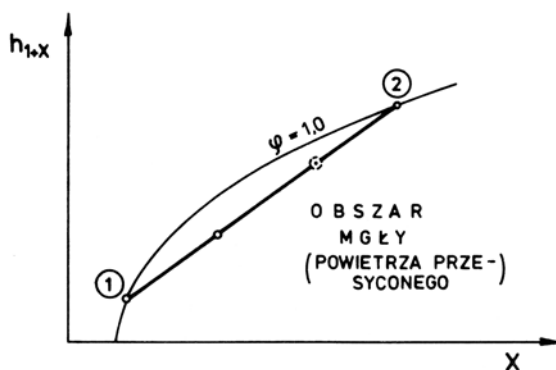
Prawe strony obu równań są identyczne i wyrażają tangens kąta α zaznaczonego na rys. 11.10 (z chwilowym pominięciem faktu ukośnego przebiegu linii $h_{1+x} = \text{const}$). Również lewe strony są tangensami odpowiednich kątów (o wierzchołkach w punktach 1 i M), a z równań wynika, że wszystkie te tangensy, a więc i ich kąty muszą być sobie równe. Oznacza to, że punkty 1, M i 2 muszą leżeć na jednej prostej zwanej **prostą mieszania**, gdyż tylko wtedy spełnione są równania (11.63) i (11.64) wyrażające bilanse ilości substancji i energii.

Prosta mieszania umożliwia łatwe znalezienie stanu M po zmieszaniu. Służy do tego **reguła dźwigni**, według której punkt M dzieli odcinek 1–2 w odwrotnej proporcji do mas gazu suchego zawartych w obu strumieniach powietrza wilgotnego:

$$\boxed{\frac{d_1}{d_2} = \frac{m_{g2}}{m_{g1}}} \quad (11.65)$$

Punkt M leży zawsze bliżej punktu reprezentującego stan powietrza o większej masie.

Regułę dźwigni wykorzystamy od razu do zbadania skutku zmieszania dwu mas powietrza nasyconych parą, ale o różnych temperaturach. Jak pokazuje rys. 11.11, rezultatem mieszania, niezależnie od proporcji mas, jest zawsze punkt między 1 i 2 leżący w obszarze **mgły**. Mieszanie dwu mas powietrza nasyconego parą daje w rezultacie mgłę.



Rys. 11.11. Tworzenie się mgły w wyniku zmieszania 2 mas powietrza nasyconego

Zjawisko takie obserwuje się często zimą, gdy wydychane, przez człowieka lub zwierzęta, nasycone parą powietrze tworzy mgłę. Taki sam jest mechanizm tworzenia nad morzem tzw. mgły adwekcyjnej, kiedy mieszają się masy powietrza zalegające nad wodami o różnych temperaturach, np. słynne mgły nowofundlandzkie wynikające ze spotkania zimnego prądu labradorskiego i ciepłego zatokowego, i mieszania związanych z nimi przypowierzchniowych warstw powietrza.

Podobnie dzieje się w przybrzeżnej części morza, gdy splywa na nią wilgotne powietrze z nad lądu: tworzy się przypowierzchniowa warstwa mgły.

Nagrzewanie gazu wilgotnego

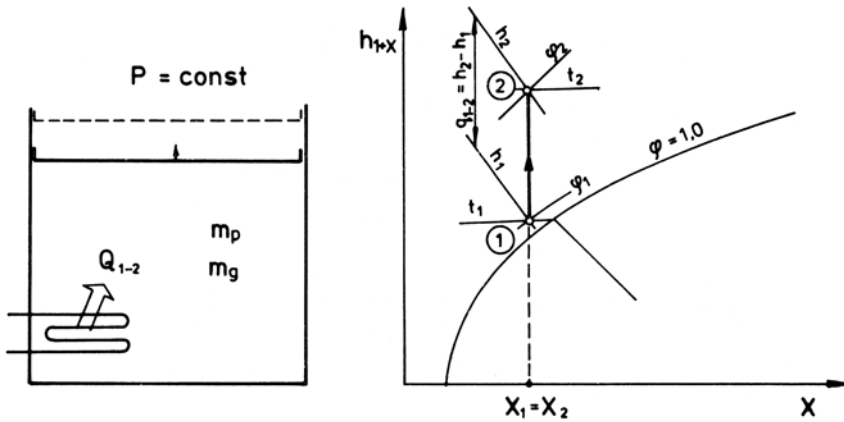
Rozpatrujemy proces quasi-statycznego nagrzewania gazu wilgotnego: doprowadzanie ciepła i jego rozproszanie w całej objętości gazu odbywa się przy wyrównanej temperaturze w całej przestrzeni zajmowanej przez gaz $t \neq f(x, y, z)$. Rozpatrujemy więc wyidealizowaną przemianę przyporządkowaną rzeczywistemu procesowi, w którym temperatura ma przecież w każdej chwili pewien określony rozkład w przestrzeni: $t(x, y, z)$ – tak jak to pokazywał rys. 1.9. Nagrzewany gaz wilgotny pozostając pod stałym ciśnieniem $P = \text{const}$ zwiększa swą temperaturę t i objętość V , ale nie zmienia masy pary m_p , ani masy gazu suchego m_g , a więc również stosunku tych mas:

$$\frac{m_p}{m_g} = X = \text{const}$$

Linia przemiany na wykresie $h-X$ (rys. 11.12) jest więc prostą pionową: $X_1 = X_2$. Doprowadzone ciepło oblicza się wzorem:

$$Q_{1-2} = m_g [(h_{1+x})_2 - (h_{1+x})_1] \quad (11.66)$$

w którym entalpie h_{1+x} odczytuje się z wykresu $h-X$ (rys. 11.5) albo oblicza dokładniej przy pomocy wzoru (11.43).



Rys. 11.12. Schemat nagrzewania powietrza wilgotnego i przemiana nagrzewania na wykresie $h-X$

Wzór (11.66) można zapisać prościej przyjmując upraszczająco:

$$h_{1+X} \equiv h$$

Wtedy

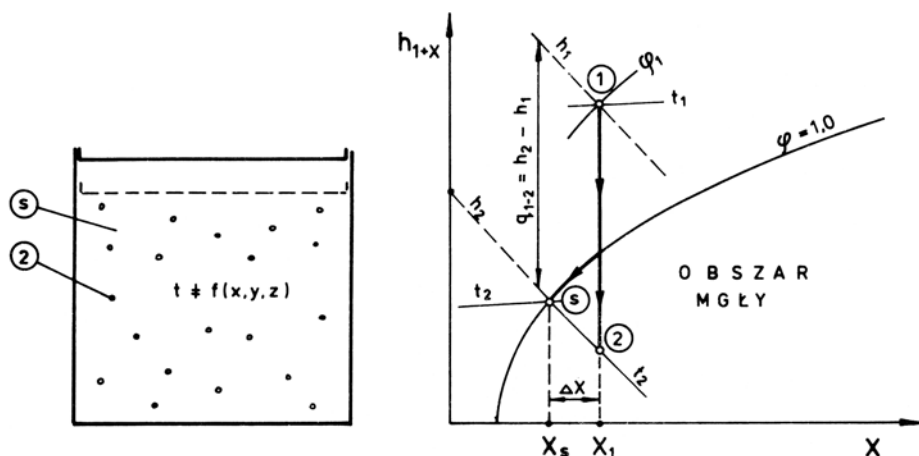
$$\underline{\underline{Q_{1-2} = m_g(h_2 - h_1)}} \quad (11.67)$$

Oziębianie gazu wilgotnego

Oziębianie objętościowe realizowane w ten sposób, że temperatura spada jednocześnie w całej objętości (np. wskutek wypromieniowania energii do otoczenia), jest procesem quasi-statycznym, w którym kolejne temperatury nie są funkcjami współrzędnych: $t(x, y, z)$, a jedynie liczbami ważnymi dla całej objętości.

Przemianę taką przedstawia na wykresie $h-X$ (rys. 11.13) prosta pionowa $X_1 = \text{const}$. Przecięcie tej prostej z linią rosy daje początek wykraplaniu się pary i powstaniu systemu dwufazowego, składającego się z kropelek wody (ew. lodu) i powietrza nasyconego parą – w całości nazywanego **mglą**. Punkt 2 na wykresie $h-X$ reprezentuje taki system dwufazowy zawierający: m'' [kg] pary suchej nasyconej oraz m' [kg] cieczy i m_g [kg] gazu suchego. Zawartość wilgoci wynosi w tym przypadku:

$$\underline{\underline{X_2 = \frac{m_p}{m_g} = \frac{m'' + m'}{m_g} = \frac{m''}{m_g} + \frac{m'}{m_g} = X_s + \Delta X}} \quad (11.68)$$



Rys. 11.13. Oziębienie objętościowe i linia przemiany na wykresie h - X

Punkt s na wykresie reprezentuje stan powietrza nasyconego parą, będącego częścią całego systemu dwufazowego o temperaturze t_2 . Zmianę stanu tego powietrza podczas oziębienia przedstawia odcinek linii rosy $\varphi = 1$ od punktu przecięcia jej przez prostą przemiany $X_1 = \text{const}$ do punktu s .

Ciepło odebrane podczas oziębienia powietrza wilgotnego od temperatury t_1 do temperatury t_2 wynosi

$$Q_{1-2} = m_g(h_2 - h_1) \quad (11.69)$$

przy czym symbole h_1 , h_2 oznaczają entalpie całkowite odniesione do masy gazu suchego (h_{1+X}).

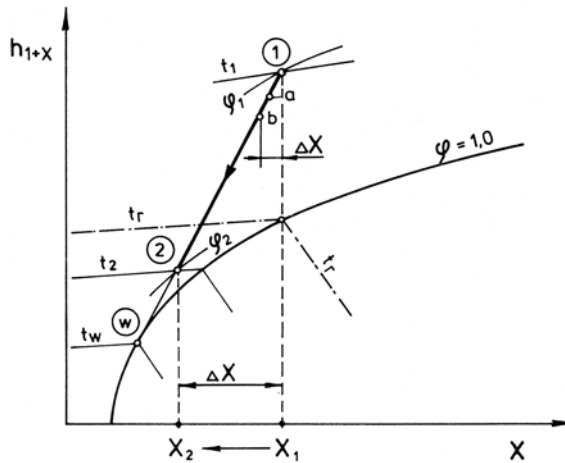
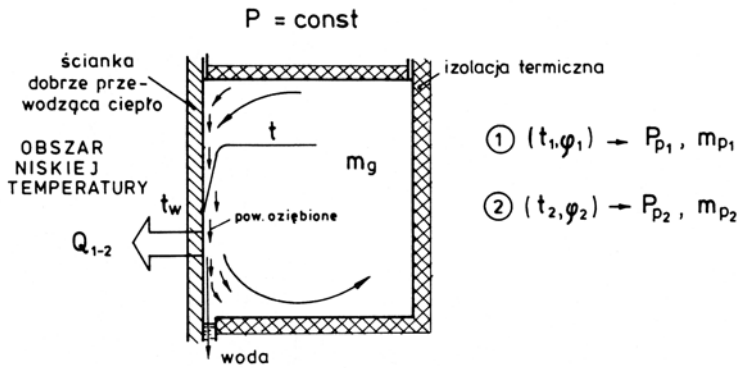
Ilość wykroplonej pary wynosi:

$$\Delta m_p = m' = m_g(X_1 - X_2) = m_g \cdot \Delta X \quad (11.70)$$

Oziębienie powierzchniowe, realizowane przy użyciu zimnej powierzchni (płyty lub rury) o temperaturze t_w , jest procesem niequasi-statycznym, bowiem temperatura powietrza (obniżająca się z upływem czasu) ma w każdej chwili pewien rozkład przestrzenny – wykazujący największe zmiany w pobliżu chłodzącej ścianki (rys. 11.14).

Jeżeli ścianka chłodząca ma temperaturę niższą od temperatury rosy: $t_w < t_r \equiv t_s$, to warstewka powietrza przylegająca do tej ścianki, mając tę samą temperaturę t_w , jest nasycona parą wodną. Stan tego powietrza reprezentuje punkt w na wykresie h - X (rys. 11.15) leżący na linii $\varphi = 1$.

Pozostała masa powietrza ma początkowo jeszcze temperaturę t_1 i wilgotność względną φ_1 – składające się na stan początkowy 1.



Nadmiar pary wynikający ze zmniejszenia zawartości wilgoci powietrza przylegającego do ścianki o wartość:

$$\Delta X = X_1 - X_w \quad (11.71)$$

albo jako masa:

$$m_w = m_g \cdot \Delta X \quad (11.72)$$

ulega oczywiście wykropleniu na ściance i spływa po niej oddzielony od powietrza. Dokonuje się więc **separacja** wykroplonej wilgoci, czego nie było

przy oziębianiu objętościowym: tam kropelki cieczy pozostawały w jednorodnej zawieszynie z nasyconym powietrzem tworząc mgłę. W technice klimatyzacyjnej wykorzystuje się ten sposób oziębiania połączony z separacją wody dla zmniejszenia zawartości wilgoci w powietrzu służącym do klimatyzowania pomieszczeń.

Powietrze przy ściance mając niższą temperaturę $t_w < t_1$ i mniejszą zawartość lżejszego składnika, jakim jest para wodna (masa molowa: 18 kg/kmol wobec 28,95 kg/kmol dla suchego powietrza), ma tym samym większą gęstość:

$$\rho_w > \rho_1$$

niż pozostałe powietrze.

Ta różnica gęstości wywołuje opadający prąd konwekcyjny, którym odpływa powietrze oziębione o stanie w i miesza się z powietrzem o pierwotnym stanie 1. Mamy więc do czynienia z procesem mieszania: linią przemiany na wykresie $h-X$ jest prosta łącząca punkty 1 i w , a stany po zmieszaniu leżą na tej prostej. Zmieszanie pierwszej porcji powietrza o stanie w i niewielkiej masie z pozostałą masą powietrza o stanie 1 daje mieszaninę o stanie określonym przez punkt a na rys. 11.15. Ten z kolei jest stanem wyjściowym do mieszania z następną małą porcją o stanie w , co daje po zmieszaniu stan określony punktem b , który z kolei ... itd. Proces zmierza samorzutnie do zrównania parametrów powietrza pierwotnego z parametrami powietrza przylegającego do powierzchni, czyli do równowagi termicznej ze ścianką.

Jeżeli w pewnej chwili kontakt powietrza ze ścianką zostanie przerwany, to po wyrównaniu parametrów w tym izolowanym systemie zapanuje stan 2 określony przez t_2 i φ_2 . Zjawisko takie występuje w przepływowych urządzeniach technicznych, w których czas kontaktu przepływającego powietrza ze ścianką (np. rury) jest zazwyczaj ograniczony przez długość tej ścianki i prędkości przepływu powietrza.

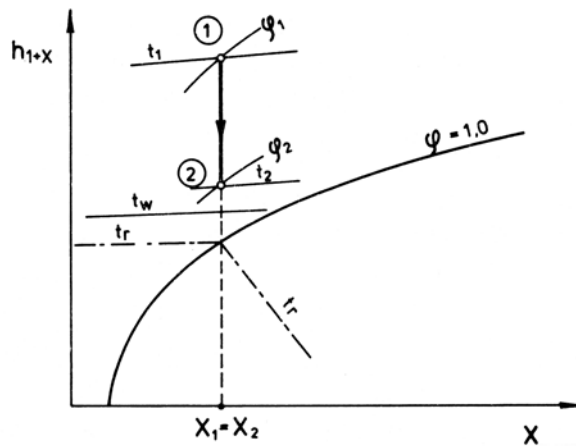
Jeżeli temperatura ścianki jest równa temperaturze rosy t_r dla danego X_1 albo wyższa od niej: $t_w \geq t_r$, to linią przemiany na wykresie $i-X$ jest prosta pionowa:

$$X = X_1 = \text{const}$$

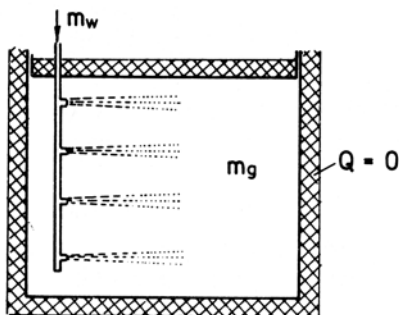
tak jak przy oziębianiu objętościowym (rys. 11.16).

Nawilżanie powietrza

Zwiększanie zawartości pary wodnej w powietrzu dokonywane jest przez nawilżanie tego powietrza parą wodną suchą lub przegrzaną albo wodą – doprowadzanymi do tego powietrza przez zespół dysz (rys. 11.17).



Rys. 11.16. Przemiana powietrza wilgotnego podczas oziębiania przy pomocy powierzchni o temperaturze wyższej od temperatury rosy



Rys. 11.17. Schemat nawilżania powietrza wilgotnego

Proces nawilżania jest adiabatyczny:

$$Q_{1-2} = 0$$

co oznacza, że przy nawilżaniu wodą odparowanie tej wody musi nastąpić kosztem energii wewnętrznej systemu nawilżanego.

Zawartość wilgoci w powietrzu, zawierającym początkowo m_p [kg] pary, wzrasta wskutek doprowadzenia m_w [kg] wilgoci do wartości:

$$\underline{\underline{X_M = \frac{m_p + m_w}{m_g} = \frac{m_p}{m_g} + \frac{m_w}{m_g} = X_1 + \Delta X}} \quad (11.73)$$

Entalpia jednostkowa po nawilżeniu ma wartość:

$$\underline{\underline{h_M = \frac{H_M}{m_g} = (h_1 + X_1)_1 + \frac{m_w h_w}{m_g} = h_1 + (\Delta X) h_w}} \quad (11.74)$$

Proces nawilżania jest w istocie mieszaniem powietrza o początkowych parametrach (t_1, ϕ_1) albo (X_1, h_1) z wilgocią o masie m_w i entalpii h_w . Obrazem tej przemiany na wykresie $h-X$ jest więc linia prosta, wychodząca z punktu 1

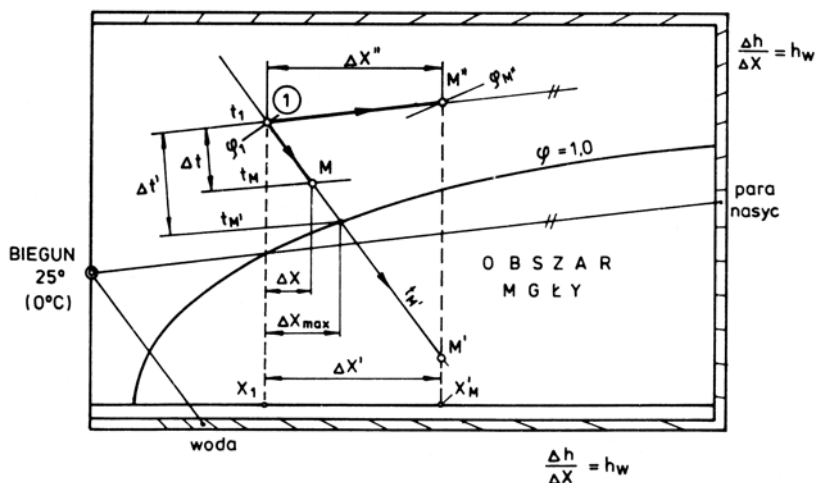
określonego przez podane wyżej parametry (rys. 11.18). Na powierzchni wykresu nie ma jednak punktu 2 reprezentującego drugiego partnera tego procesu mieszania, gdyż doprowadzona wilgoć nie zawiera powietrza suchego: $m_{g2} = 0$, wobec czego X_2 jest nieokreślone. Jednakże dla $m_{g2} \rightarrow 0$ mamy $X_2 \rightarrow \infty$, tzn. że punkt 2 leży w nieskończoności i chociaż nie ma go na wykresie, to możemy wyznaczyć kierunek, jaki do niego prowadzi. Wracając na chwilę do prostokątnego układu współrzędnych, możemy określić tangens kąta α nachylenia poszukiwanej prostej mieszania w następujący sposób:

$$\underline{\underline{\text{tg } \alpha = \frac{dh_{1+x}}{dX} = \frac{\Delta h_{1+x}}{\Delta X} = \frac{(\Delta X) h_w}{\Delta X} = h_w}} \quad (11.75)$$

Użytkowy wykres h - X ma co prawda osie rozchylone pod kątem większym od prostego, przez co użycie otrzymanej zależności na α jest utrudnione, ale na ramce wykresów użytkowych podana jest dodatkowa podziałka:

$$\frac{\Delta h_w}{\Delta X} = h_w \quad (11.76)$$

która wraz z biegunem umieszczonym na osi rzędnych (w temperaturze 0° lub 25°C) umożliwi wykreślenie prostej spełniającej powyższe równanie. Prosta mieszania wykreśla się z punktu 1, jako równoległą do tej prostej (rys. 11.18).



Rys. 11.18. Nawilżanie wodą i nawilżanie parą na wykresie h - X

Z wykresu widać od razu, że przy nawilżaniu wodą, kiedy

$$h_w = 4,19 \cdot t_w \quad (11.77)$$

(np. dla $t_w = 10^\circ\text{C}$ jest $h_w = 41,9 \text{ kJ/kg}$), występuje obniżenie temperatury powietrza, spowodowane zużyciem części energii wewnętrznej tego powietrza: $u = f(t)$ do odparowania doprowadzonej wody. Poza tym widoczne jest ΔX_{\max} , czyli maksymalnie możliwy wzrost zawartości wilgoci w powietrzu, bez pozostawienia nieodparowanej wody (rys. 11.18).

Przy nawilżaniu parą nasyconą, kiedy:

$$h_w = h' + r = 4,19 \cdot t_s + r$$

albo parą przegrzaną, kiedy

$$h_w = h' + r + c_{pp} \Big|_{t_s}^t \cdot (t - t_s)$$

wartości entalpii h_w są znacznie wyższe (ponad 2000 kJ/kg), przez co proste nawilżania są odchyłone pod większym kątem od osi odciętych dając większe albo nawet nieograniczone przyrosty ΔX_{\max} (rys. 11.18).

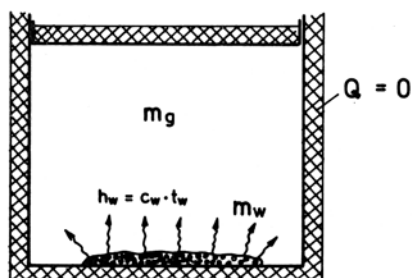
Nawilżanie powietrza wilgocią suszonej substancji stałej

Z wielu substancji stałych należy usunąć wodę zawartą w porach i na powierzchni tych substancji. Dokonuje się tego przez kontaktowanie powierzchni substancji suszonej z powietrzem nienasyconym parą wodną ($\varphi < 1$). Wtedy różnica ciśnień składnikowych pary: ciśnienia nasycenia P_s nad powierzchnią błony cieczy, pokrywającej substancję stałą, i ciśnienia pary $P_p < P_s$ w powietrzu otaczającym powoduje dyfuzyjny odpływ pary z powierzchni, a na jej miejsce wchodzi nowa para powstająca z wody.

Tak więc proces suszenia substancji mokrej jest równoznaczny z nawilżaniem powietrza (suszącego) wodą pochodzącą z tej substancji i może być rozpatrywany od strony powietrza suszącego jako nawilżanie, opisane w poprzednim rozdziale. Proces ten jest adiabatyczny:

$$Q = 0$$

Ilustruje to rys. 11.19, na którym zaznaczono masę wilgoci m_w , jaka wraz z entalpią $h_w = c_w t_w$ przenosi się do



Rys. 11.19. Schemat nawilżania powietrza wodą z suszonej substancji stałej

powietrza wilgotnego o masie m_g gazu suchego w nim. Wykresem tej przemiany jest **prosta nawilżania** wodą przechodząca przez stan początkowy powietrza suszącego $\underline{1}$ i mająca współczynnik kierunkowy:

$$\frac{\Delta h}{\Delta X} = h_w = \text{const} \quad (11.78)$$

Taki sam współczynnik kierunkowy mają izotermy obszaru mgły (11.48):

$$\left(\frac{\partial h}{\partial X}\right)_t = h_w = 4,19 \text{ t} \quad (11.79)$$

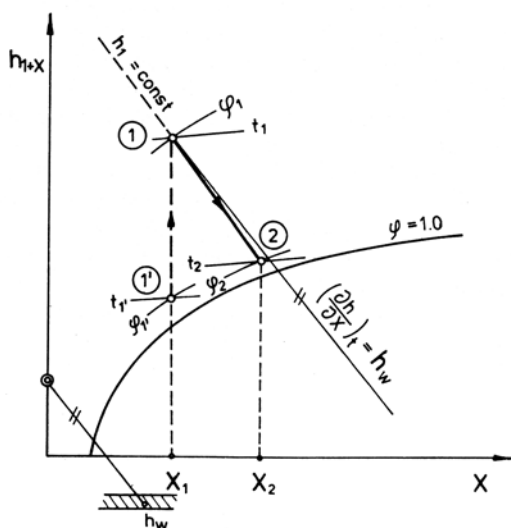
Zatem linia przemiany powietrza suszącego jest prostą równoległą do izotermy $t_w = \text{const}$ obszaru mgły.

Z drugiej strony izotermy obszaru mgły dla temperatur niższych od ok. 30°C są prawie równoległe do izentalp:

$$\underline{h_1 \approx h_2 = \text{const}} \quad (11.80)$$

i dlatego przyjmuje się, że powietrze suszące odbywa **przemianę izentalpową** (rys. 11.20).

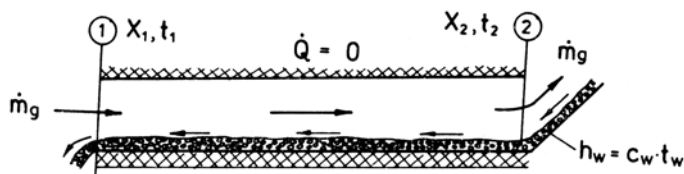
Dla $t = 0^\circ\text{C}$ izoterma obszaru mgły i izentalpa są ściśle równoległe, zgodnie z tym, co powiedziano w podrozdziale 11.4.



Rys. 11.20. Przemiana nawilżania powietrza wodą z suszonej substancji stałej na wykresie $h-X$

Celem zwiększenia chłonności na wilgoć podgrzewa się powietrze suszące przed skierowaniem go do suszarki, która w teorii jest adiabatyczna, mimo że w praktyce wykazuje znaczne nawet straty ciepłe na rzecz otoczenia.

Suszarka taka dla zapewnienia ruchu ciągłego zbudowana jest w kształcie kanału, przez który w **przeciwprądzie** przepływają strumienie substancji suszonej i suszącego powietrza, jak to pokazano schematycznie na rysunku 11.21.



Rys. 11.21. Schemat tunelu suszarniczego

Strumień odparowanej wody oblicza się za pomocą zawilgocenia na wlocie X_1 i wylocie X_2 :

$$\dot{m}_w = \dot{m}_g(X_2 - X_1) \quad (11.81)$$

Poza powyższym opisem, rozpatrującym proces od strony powietrza suszącego, jest jeszcze opis od strony substancji suszonej. Tym zajmuje się teoria **suszarnictwa**. Tutaj zwrócimy tylko uwagę na to, że błonka wody na powierzchni substancji stałej, a było to główne założenie powyższych rozważań, utrzymuje się tylko w pierwszym etapie suszenia i do niego te rozważania się odnoszą. Wtedy ciśnienie pary wodnej nad cieczą jest równe ciśnieniu nasycenia. W drugim etapie nie ma już błonki, a jest jedynie woda w porach i szczelinach substancji – tworzy ona tzw. **wilgoć higroskopijną**. Skupiska wody składające się na tę wilgoć mają powierzchnie zakrzywione, a to na skutek działających tu sił napięcia powierzchniowego (kapilarnych). Ciśnienie nasycenia tej wody jest wyższe od ciśnienia pary na jej powierzchni. Gdy to ciśnienie pary zrówna się z ciśnieniem pary w otaczającym powietrzu, to zostaje osiągnięta równowaga i odpływ pary ustaje. Substancja znajduje się wtedy w stanie, który nazywa się **stanem powietrzno-suchym**. Tak dzieje się np. z próbką węgla przeznaczoną do analizy w laboratorium badania paliw. Zawarta w ziarnach węgla wilgoć higroskopijna może być usunięta, a ubytek masy zmierzony, po przetrzymaniu próbki w powietrzu podgrzanym do 105–110°C.*)

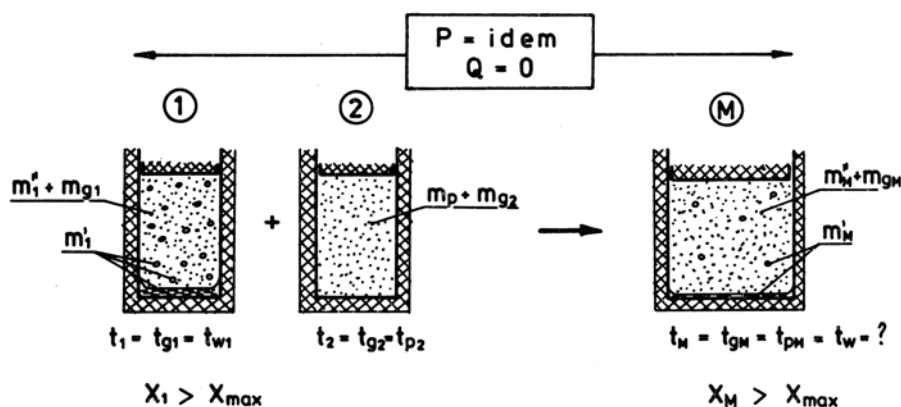
Uwaga: Równanie (11.81) wyrażające podstawowe prawo zachowania ilości substancji jest oczywiście zawsze ważne – niezależnie od etapu, w jakim się znajduje suszona substancja stała.

*) Por. Termodynamika. Laboratorium I Miernictwa cieplnego. (red. W. Pudlik). Gdańsk: Wyd. Politechniki Gdańskiej 1993.

11.7. Zmiany temperatury wody zawartej w powietrzu przesyconym wynikające ze zmieszania z powietrzem nienasyconym

W dotychczasowych rozważaniach obiektem zainteresowań była wyłącznie faza lotna: powietrze suche i zmieszana z nią para wodna – fazy ciekłej nie brano pod uwagę albo podlegała ona separacji poza system. Obecnie uwagę skupimy na fazie ciekłej powietrza przesyconego, a więc takiego, które składa się z powietrza suchego, pary suchej nasyconej H_2O i wody o tej samej temperaturze. Woda ta może tworzyć błonkę na ściankach naczynia lub stanowić fazę rozproszoną w postaci kropeł rozmieszczonych w całej objętości powietrza wilgotnego, tworząc mgłę.

Zbadamy, jakie będą skutki zmieszania tego powietrza z powietrzem nienasyconym, przy takim doborze mas obu partnerów mieszania, aby powietrze zmieszane nadal było przesycone i zawierało wodę (rys. 11.22). Interesuje nas zmiana temperatury tej wody.



Rys. 11.22. Schemat mieszania powietrza mokrego z nienasyconym

Mieszanie można oczywiście przedstawić na wykresie $h-X$ przy pomocy prostej mieszania łączącej stan powietrza przesyconego 1 (rys. 11.23) ze stanem powietrza nienasyconego 2. Ten ostatni wybieramy w kilku charakterystycznych położeniach na wykresie $h-X$. Stany 2a, 2b i 2c mają tę samą temperaturę: $t_{2a} = t_{2b} = t_{2c}$, wyższą od t_1 , ale są rozmaicie położone względem przedłużenia izotermy mgły $t_1 = \text{const}$; stan 2d leży na lewo od przedłużenia izotermy mgły $t_1 = \text{const}$ tak jak 2c, ale ma temperaturę t_{2d} niższą od t_1 .

Wskutek zadbania (przez odpowiedni dobór mas) o to, by stan po zmieszaniu M był jeszcze stanem powietrza przesyconego zawierającego wodę

Graniczna temperatura chłodzenia wody przy pomocy powietrza wilgotnego

Weźmy pod uwagę pewną, raczej niedużą masę wody (lub lodu) o temperaturze t_w (rys. 11.24). Jeżeli nad powierzchnią tej wody przepływa powietrze atmosferyczne, zawierające oczywiście parę wodną, ale nie nasycone tą parą, to para znajdująca się na powierzchni wody, w nasyconej mieszaninie z powietrzem będzie dyfundować do przepływającego powietrza nienasyconego



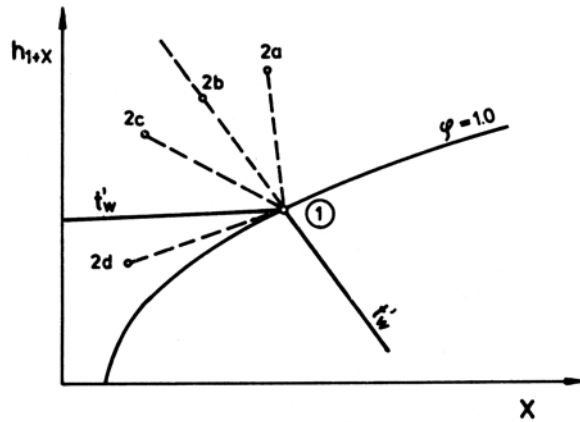
Rys. 11.24. Stany powietrza omywającego swobodną powierzchnię wody

o początkowym stanie 2. Zawartość wilgoci w tym przepływającym powietrzu wzrasta wskutek tego od X'_2 do X''_2 . Na miejsce pary, które oddyfundowała, wchodzi nowa, powstała z powierzchniowej warstwy wody. Pochłonięcie ciepła do odparowania tej wody powoduje obniżenie temperatury w przypowierzchniowej warstwie wody do wartości $t'_w < t_w$, co z kolei stwarza spadek temperatury, dzięki któremu do powierzchni dopływa energia cieplna z głębszych warstw wody.

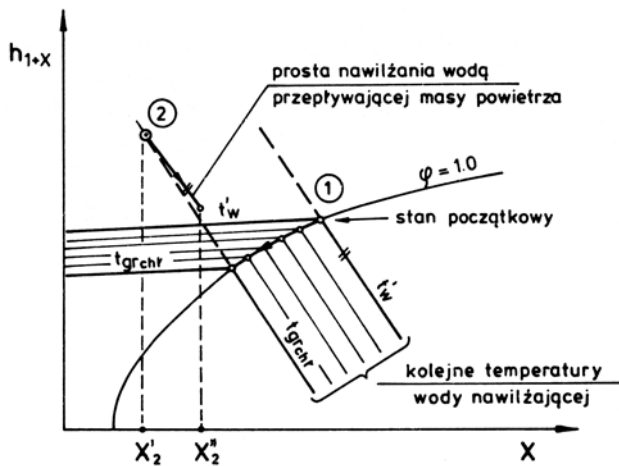
Temperaturę t'_w ma również przypowierzchniowa warstewka powietrza, nasycona parą. Stan tego powietrza jest odwzorowany punktem na linii rosy wykresu $h-X$, jak to pokazano na rys. 11.25.

Opisany proces ciągłego odparowania wody powoduje stopniową zmianę temperatury wnętrza tej wody t_w i temperatury w warstwie powierzchniowej t'_w . Jaka to będzie zmiana, w górę czy w dół, zależy od stanu napływającego powietrza 2, a dokładniej od tego, jak punkt na wykresie $h-X$ reprezentujący ten stan jest usytuowany względem przedłużenia izotermy obszaru mgły t'_w .

Chcąc **ozięb**ić wodę, należy ją kontaktować z powietrzem o stanie leżącym na lewo od przedłużenia izotermy t'_w (punkty 2c i 2d). Wtedy powietrze to jest nawilżane wodą o temperaturze t'_w – prosta nawilżania jest równoległa do izotermy mgły t'_w , (jak wiemy z poprzedniego) a jej długość ograniczona jest zawilgoceniem początkowym X'_2 i końcowym X''_2 . Natomiast sama woda wskutek oddawania ciepła parowania obniża swą temperaturę we wnętrzu t_w i na powierzchni t'_w . Kolejne temperatury t'_w powietrza nasyconego parą nad powierzchnią wody pokazane są na następnym wykresie $h-X$, na rys. 11.26.



Rys. 11.25. Mieszanie powietrza nasyconego z warstwy przypowierzchniowej (1) z przepływającym powietrzem o różnych stanach (2) na wykresie $h-X$



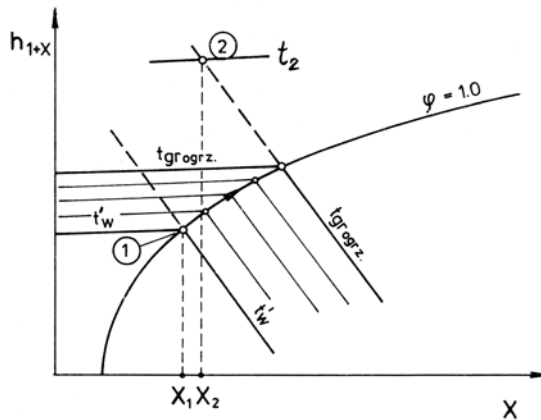
Rys. 11.26. Zmiana stanu powietrza nasyconego w warstwie przypowierzchniowej (1) aż do osiągnięcia granicznej temperatury chłodzenia

Najniższą temperaturą t'_w jest ta, której izoterma obszaru mgły ma przedłużenie przechodzące przez punkt 2. Ta temperatura wody t'_w pozostaje już nie zmieniona, mimo że woda nadal paruje aż do całkowitego zniknięcia. Tak osiągnięta najniższa temperatura wody nosi nazwę **granicznej temperatury chłodzenia wody** za pomocą powietrza nie nasyconego parą.

Gdyby powietrze przepływające nad wodą miało stan początkowy leżący od razu na przedłużeniu izotermy mgły t'_w , np. stan wyrażony przez punkt

2b na rys. 11.25, to oczywiście temperatura wody t'_w nie ulegałaby zmianie mimo ciągłego parowania aż do zniknięcia tej wody.

Z kolei przepływ nad powierzchnią wody powietrza o stanie początkowym reprezentowanym punktem leżącym na **prawo** od przedłużenia izotermy mgły t'_w , np. punktem 2a na rys. 11.25, powoduje że temperatura przypowierzchniowej warstwy wody t'_w , równa temperaturze przypowierzchniowej warstwy powietrza nasyconego parą (stan 1 na rys. 11.27), będzie się podnosić wskutek kontaktu z tym powietrzem o wyższej temperaturze $t_2 > t'_w$.



Rys. 11.27. Zmiana stanu powietrza nasyconego w warstwie przypowierzchniowej (1) aż do osiągnięcia granicznej temperatury ogrzewania

Warto zauważyć (rys. 11.27), że początkowo, wskutek różnicy zawilgoczeń $X_2 - X_1 > 0$, wyrażającej w inny sposób (przez wzór 11.16) różnicę ciśnień składników pary, odbywa się dopływ pary z głębi powietrza do powierzchni wody i tam cała nadwyżka, która wywierałaby ciśnienie wyższe od nasycenia, ulega skropleniu.

Po przekroczeniu przez X wartości X_2 , spadek zawilgoczenia odwraca się na przeciwny: $X - X_2 > 0$ i para dyfunduje od powierzchni wody (stan 1) w głąb powietrza (stan 2), co pociąga za sobą uzupełniające parowanie wody dla utrzymania stanu nasycenia parą w przypowierzchniowej warstwie powietrza – ale temperatura wody t'_w (itw) podnosi się stale wskutek dopływu ciepła od powietrza o temperaturze $t_2 > t'_w$.

Podnoszenie temperatury wody t'_w trwa, dopóty dopóki przynależne do niej przedłużenie izotermy mgły natrafi na punkt 2 reprezentujący stan początkowy przepływającego powietrza. Izoterma ta wyznacza **graniczną temperaturę ogrzewania wody** za pomocą powietrza nienasyconego. Ma ona jednak niewielkie znaczenie praktyczne w przeciwieństwie do granicznej temperatury chłodzenia wody.

W omówionych wyżej procesach nie występowało przekazywanie ciepła z zewnątrz – miały one charakter **adiabaticzny**, stąd często mówi się o t_{gr} jako adiabaticznej granicy chłodzenia.

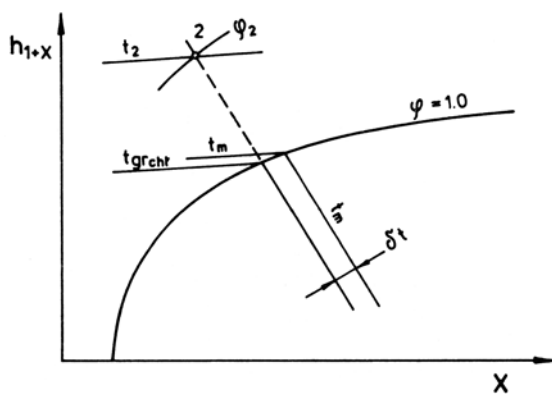
Zastosowania techniczne

Graniczna temperatura chłodzenia wody ma doniosłe znaczenie w chłodzeniu wody obiegowej za pomocą powietrza atmosferycznego oraz przy pomiarze wilgotności powietrza metodą psychrometryczną.

Psychrometr Assmanna służy do pomiaru ciśnienia składnikowego pary w powietrzu P_p , co umożliwia wyznaczenie wilgotności względnej ze wzoru (11.9):

$$\varphi = \frac{P_p}{P_s(t)}$$

Aparat ten*) składa się z 2 termometrów: tzw. mokrego, którego czujnik owinięty jest tkaniną nasyoną wodą i mierzącego temperaturę t_m , oraz tzw. suchego mierzącego zwyczajnie temperaturę otaczającego powietrza t_2 . Otóż temperatura mierzona przez termometr mokry t_m osiąga w krótkim czasie po rozpoczęciu pomiaru **graniczną temperaturę chłodzenia**. Zatem odnajdując na wykresie $h-X$ (rys. 11.28) izotermę t_m i przedłużając część tej izotermy leżącą w obszarze mgły do przecięcia z izotermą t_2 , określoną przez temperaturę otaczającego powietrza, otrzymuje się stan 2 powietrza, a poszukiwana wilgotność względna φ_2 tego powietrza jest równa wartości odczytanej z krzywej $\varphi_2 = \text{const}$ przechodzącej przez punkt 2 na wykresie.



Rys. 11.28. Wyznaczanie wilgotności względnej φ_2 na wykresie $h-X$, przy pomocy zmierzonych psychrometrem Assmanna temperatur t_m i t_2

*) Patrz Termodynamika. Laboratorium I, cz. 2. (red. W. Jasiński) Gdańsk: Wydaw. Politechniki Gdańskiej 1990.

Przy dokładnym pomiarze musi być obliczona poprawka, uwzględniająca wpływ dopływającego z zewnątrz ciepła (a więc nieadiabatywności procesu) na mierzoną temperaturę t_m :

$$\delta t = \frac{B}{100}(t_2 - t_m) \approx 0,02(t_2 - t_w)$$

Tę poprawkę należy odjąć od t_m , by otrzymać graniczną temperaturę chłodzenia:

$$t_{gr} = t_m - \delta t$$

Orientacyjne wartości stałej B dla prędkości przepływu powietrza wokół termometru wynoszącej ok. 2,0 m/s (typowej dla psychrometru Assmanna) podaje poniższa tablica:

t_2	-20	0	10	20	30
B	~5	~4	~3	~2	~1,5

Dla psychrometru bez opływu wymuszonego (psychrometru Augusta) przyjmuje się $B \approx 6 \div 5$ dla $t_2 = 10 - 20^\circ\text{C}$.

Chłodnie wody kominowe (o naturalnym przepływie powietrza) i wentylatorowe (o wymuszonym przepływie) działają w ten sposób, że woda rozdrobniona na krople lub płaskie strugi (błony) spływa grawitacyjnie w przeciwnym kierunku do unoszącego się w górę powietrza. Zachodzi tam proces opisany uprzednio i przedstawiony na rys. 11.24. Temperatura wody zmierza w tych urządzeniach do granicznej temperatury chłodzenia t_{gr} , ale wskutek ograniczonego wysokości chłodni czasu kontaktu osiąga temperaturę o kilka kelwinów wyższą. Wynosi ona w chłodniach:

$$\text{kominowych} \quad t_w = t_{gr} + 6 \dots 10 \text{ [}^\circ\text{C]}]$$

$$\text{wentylatorowych} \quad t_w = t_{gr} + 2 \text{ i więcej [}^\circ\text{C]}]$$

Do obliczeń chłodni kominowych w Europie środkowej przyjmuje się: $t_2 = 15^\circ\text{C}$ i $\varphi_2 = 70\%$, co daje graniczną temperaturę chłodzenia $t_{gr} = 12^\circ\text{C}$.

Chłodnie kominowe stosowane są do przekazywania do atmosfery, za pośrednictwem wody obiegowej, dużych strumieni ciepła odprowadzanych z siłowni parowych, a chłodnie wentylatorowe do mniejszych strumieni ciepła oddawanych przez wodę chłodzącą sprężarki, stacjonarne silniki spalinowe i większe urządzenia chłodnicze.

12. TERMODYNAMIKA SPALANIA

12.1. Ogólne wiadomości o spalaniu

Spalanie jest szybką reakcją utleniania substancji zwanej **paliwem**, połączonej z wydzielaniem energii na sposób ciepła i pracy.

Paliwa są związkami chemicznymi węgla pierwiastkowego C i wodoru H, występującymi w dostatecznie dużych ilościach. Występują one we wszystkich stanach skupienia: stałym, ciekłym i gazowym.

Stosowane są w postaci:

- naturalnej (węgiel, ropa naftowa, gaz ziemny),
- przetworzonej (koks, benzyna, gaz koksowy, acetylen spawalniczy i in.).



Rys. 12.1. Zasadniczy skład paliw

Paliwa składają się (rys. 12.1) na ogół z **substancji palnej**, utworzonej przez związki węgla C, wodoru H i siarki palnej S_p oraz **balastu**, na który składają się:

- woda (wilgoć),
- gazy niepalne: głównie azot N_2 i dwutlenek węgla CO_2 ,
- substancja mineralna, która w procesie spalania ulega przetworzeniu, wydziela gazy (głównie CO_2 i H_2O) i pozostawia **popiół**, zawierający m.in. siarkę niepalną (nieograniczoną).

Utleniaczem w procesach spalania jest przeważnie tlen z **powietrza** atmosferycznego; czasami prawie czysty (ponad 99% O_2) tlen techniczny stosowany do spawania i cięcia metali, kiedy indziej powietrze wzbogacone w tlen: do różnych procesów wysokotemperaturowych, w tym metalurgicznych.

W silnikach rakietowych jako utleniacz służą również związki chemiczne łatwo oddające tlen: H_2O_2 (nadtlenek wodoru czyli perhydrol), HNO_3 (kwas azotowy) itp.

Proces spalania odbywa się w trzech kolejnych fazach, następujących po sobie w miarę podwyższania temperatury (i częściowo na siebie zachodzących).

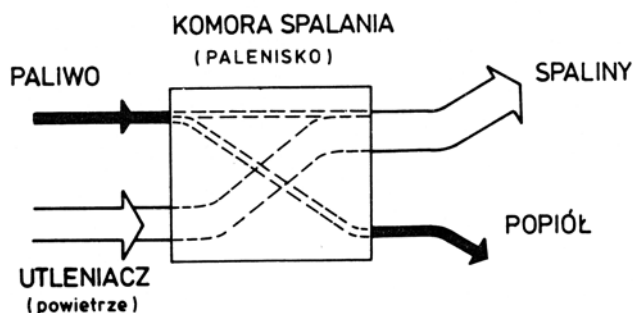
1. **Podgrzewanie** paliwa, w czasie którego z paliwa stałego odparowuje woda, a paliwo ciekłe w całości zamienia się w parę.

2. **Chemiczne przekształcenie** substancji palnej ze złożonych węglowodorów do prostych substancji takich jak wodór, węgiel elementarny (sadza, koks) i proste węglowodory, głównie metan CH_4 . Proces takiego rozkładu pod wpływem wysokiej temperatury nazywa się **pirolizą**.
3. **Właściwe utlenianie**, czyli łączenie cząstek węgla C, wodoru H i lekkich węglowodorów z cząstkami tlenu.

Przebiegiem czasowym procesu spalania, z uwzględnieniem mechanizmów i czasów poszczególnych faz, zajmuje się **kinetyka spalania** i ten aspekt procesu nie jest przez termodynamikę rozważany.

Termodynamika spalania zajmuje się związkami między stanami przed i po spalaniu w świetle podstawowych praw zachowania: ilości substancji i energii. Tym samym tworzy relacje, które obowiązują powszechnie, niezależnie od poszczególnych okoliczności, w jakich ma miejsce spalanie, a nawet niezależnie od rodzaju paliwa. Należy zauważyć, że termodynamika zajmuje się spalaniem w sposób sobie właściwy: rozpatruje stany równowagi: substratów przed reakcją i produktów po reakcji i z tego uzyskuje informację o ilości energii oddanej do otoczenia przez system, w którym zachodzi spalanie. Energia ta oddawana jest na sposób ciepła lub na sposób pracy, albo na obydwa sposoby jednocześnie.

Tak więc obiektem rozważań termodynamicznych jest **reaktor** (rys. 12.2), do którego dopływają 2 strumienie **substratów**: paliwo i utleniacz (którym jest zazwyczaj powietrze atmosferyczne) oraz 2 strumienie **produktów** spalania: lotnych czyli spalin i stałych czyli popiołu (popiół stopiony i następnie zestalony nazywa się żużlem).



Rys. 12.2. Schemat bilansowy komory spalania (paleniska)

Jeżeli w produktach spalania nie ma żadnych substancji palnych, to mamy do czynienia ze spalaniem całkowitym i zupełnym.

Jeżeli w **stałych** produktach spalania są jakieś substancje palne – głównie węgiel C w postaci koksu, koksiku lotnego lub sadzy – to jest to spalanie

niecałkowite. Jeżeli w lotnych produktach spalania, czyli w spalinach są gazy palne, głównie tlenek węgla CO, wodór H₂ i metan CH₄ lub inne lekkie węglowodory, to mamy do czynienia ze spalaniem **niezupelnym**.

12.2. Bilans ilości substancji przy spalaniu paliw stałych i ciekłych

Rozpatrzmy bilans ilości substancji opierając się na składzie chemicznym paliwa i wyznaczmy z niego ilości tlenu i powietrza potrzebne do spalania zupełnego i całkowitego danego paliwa oraz ilość spalin, jaka w tym spalaniu powstaje.

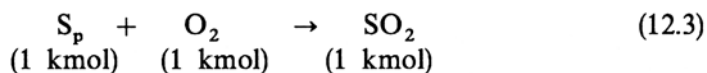
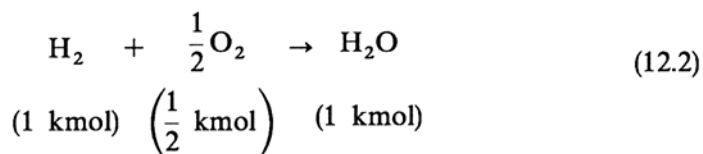
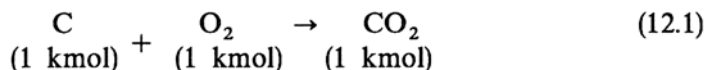
Skład chemiczny paliw stałych i ciekłych wyznaczany jest na drodze analizy elementarnej (pierwiastkowej) i podawany w postaci udziałów **masowych** wodoru H, węgla C, siarki S itd. Jedynie ilości wilgoci i tego co zostaje z substancji mineralnej, czyli popiołu, podawane są w całości i wyrażane w udziałach masowych.

Paliwa gazowe będące mieszaninami prostych gazów palnych jak H₂ i CO a także lżejszych węglowodorów: CH₄, C₂H₂, C₂H₄ i dalszych C_xH_y analizuje się na zawartość tych właśnie składników i wynik podaje w udziałach **objętościowych**.

Te dwa sposoby podawania składu paliw wyznaczają dwa oddzielne sposoby wyznaczania ilości utleniacza i spalin.

Zapotrzebowanie powietrza do spalania

Określenie ilości tlenu do spalania opiera się na ilościach potrzebnych dla atomów reagujących według następujących reakcji:

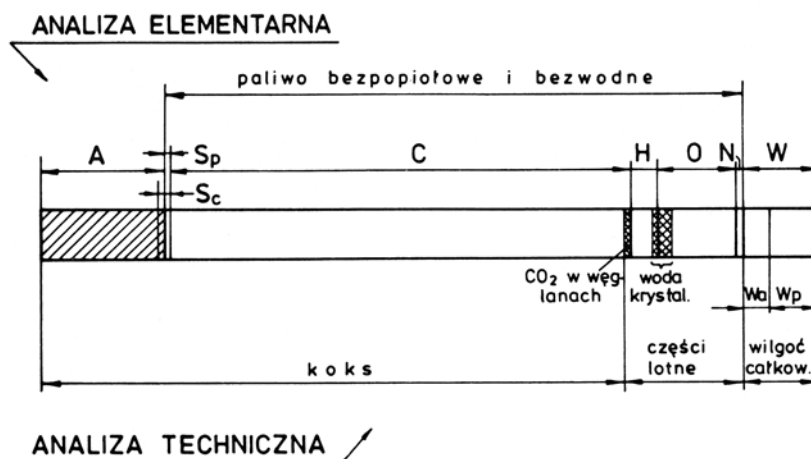


Proporcje między atomami przenosimy na poziom makroskopowy przy pomocy naturalnej miary ilości substancji, jaką jest kilomol, który obejmuje $6,0225 \cdot 10^{26}$ atomów lub molekuł.

Tak więc do spalania 1 kilograma paliwa trzeba tyle kilomoli tlenu, ile jest w tym paliwie kilomoli węgla elementarnego C, połowę ilości kilomoli zawartego w paliwie wodoru drobinowego H_2 i tyle ile jest kilomoli siarki palnej S_p .

Trzeba więc ze składu elementarnego (pierwiastkowego) paliwa obliczyć ilości kilomoli poszczególnych pierwiastków palnych.

Rys. 12.3 podaje schematycznie wynik analizy elementarnej węgla – w części górnej, a w części dolnej wynik analizy technicznej.



Rys. 12.3. Skład paliwa stałego wynikający z analizy elementarnej (górze) i technicznej (dół)

Ta ostatnia polega na określeniu zawartości **wilgoci** (całkowitej i jej podziału na przemijającą W_p i analityczną, czyli higroskopijną W_a), **części lotnych**, tj. gazów i par, które ulatniają się z węglem po podgrzaniu go do $850^\circ C$, oraz **koksu**, czyli pozostałości stałej po poprzednich dwu zabiegach.

Należy zauważyć, że analiza elementarna obejmuje węgiel C, wodór H, siarkę S i tlen O pochodzące nie tylko z substancji palnej, ale i z balastu, a dokładniej mówiąc z substancji mineralnej. Masa tej ostatniej jest większa od masy popiołu – dla śląskich węgli energetycznych o 9–15%. Ta nadwyżka masy ulatnia się w procesie spalania jako CO_2 i H_2O (para z wody krystalicznej) w wyniku przekształceń substancji mineralnej pod wpływem wysokiej temperatury, jaka panuje w palenisku.

Siarka całkowita zawarta w węglu S_c dzieli się na **palną** S_p (30–80% całkowitej), którą bierze się pod uwagę w bilansowaniu procesu spalania i **popiołową** S_a , która do tego bilansu nie wchodzi.

Skład elementarny paliwa podaje się w ten sposób, że udziały masowe oznacza się symbolami chemicznymi poszczególnych pierwiastków; np. węgla elementarnego:

$$g_c \equiv C \left[\frac{\text{kg C}}{\text{kg pal.}} \right]$$

Suma wszystkich udziałów musi oczywiście dać jedynkę:

$$C + H + S_p + N + O + W + A = 1 \quad (12.4)$$

Przez W oznacza się udział masowy wilgoci w 1 kg paliwa, a przez A udział masowy popiołu.

Masa paliwa pozostająca po odjęciu wilgoci i popiołu, czyli paliwo **bezwodne i bezpopiołowe** ma skład chemiczny tak charakterystyczny dla danego rodzaju paliwa, że udziały poszczególnych pierwiastków zmieniają się jedynie w wąskich granicach (tabl. 12.1).

Podaje się „udział masowy popiołu”, a nie substancji mineralnej, którą w rzeczywistości zawiera paliwo, a to dlatego, że analiza paliwa na zawartość C i H odbywa się przez spalanie bezwodnej próbki i pomiar ilości powstałych produktów lotnych: CO_2 i H_2O oraz masy pozostałości stałej czyli popiołu. Udziały węgla C i wodoru H występujące we wzorze (12.4) obejmują więc nie tylko C i H z substancji palnej, ale również C i H , które jako CO_2 i H_2O ułotniły się z ulegającej przekształceniu w procesie spalania substancji mineralnej.

Znając udziały masowe poszczególnych składników można – przez odniesienie ich do mas molowych – obliczyć odpowiadające tym udziałom liczby kilomoli pierwiastków palnych:

$$n_C = \frac{C}{12} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.5)$$

$$n_{H_2} = \frac{H}{2} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.6)$$

$$n_S = \frac{S_p}{32} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.7)$$

oraz niepalnych:

$$n_{O_2} = \frac{O}{32} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.8)$$

$$n_{N_2} = \frac{N}{28} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.9)$$

$$n_W = \frac{W}{18} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.10)$$

Należy zauważyć, że pierwiastki będące gazami występują w naturze w postaci dwuatomowych drobin: H_2 , O_2 , N_2 , podczas gdy w składzie paliwa określone są jako atomowe: H , O , N .

Tablica 12.1

Charakterystyki paliw stałych i ciekłych

Rodzaj paliwa	Paliwo bezpopiołowe i bezwodne										Paliwo robocze				
	Skład elementarny					Zawart. części lotnych [%]	σ (śred- nio)	Balast		$V_{p,min}$ (śred- nio) [um ³ /kg]	$V_{sp,min}$ (śred- nio) [um ³ /kg]	Q_s [MJ/kg]	Q_i [MJ/kg]		
	C	H	S _p	O	N			A	W						
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]								
Drewno (powietrzno-suche)	50	6	—	43,9	0,1	70–85	1,03	1–3	17–20	3,69	4,44	15,9–18,0	14,6–16,7		
Torf (powietrzno-suchy)	50–60	4,5–6	0,3–2,5	30–40	1–4	25–35	1,06	10–20	25–35	2,88	3,40	13,8–16,3	11,7–15,1		
Węgiel brunatny: – młodszy	68–70	5–6	0,5–4	23	0,5–2	55	1,13	4–6	40–60	3,15	3,65	10,5–14,6	7,4–24,7		
– starszy	72–76	5	0,5–4	20	0,5–2	50	1,11	4–8	10–30	5,49	6,00	17,1–26,0	16,1–24,7		
Węgiel kamienny: – płomienny	77–80	5	0,7–1,4	15	0,5–2	40–45	1,12	3–10	4–6	7,04	7,45	26,8–31,0	24,7–28,8		
– gazowy	82–86	5	0,7–1,4	9	0,6–2	32–37	1,14	3–10	2–4	7,83	8,19	29,3–33,4	28,2–32,2		
– kokosowy	86–89	5	0,7–1,4	6	0,6–2	25–30	1,15	3–10	2	8,30	8,63	30,5–35,2	29,9–33,4		
– chudy	90–92	3–4	0,7–1,4	3	0,6–2	20–22	1,11	3–10	1–2	8,35	8,58	31,4–34,3	30,3–32,6		
Antracy	94–96	1–3	0,7–1,0	1,5	1–1,5	5–10	1,06	3–10	1	8,40	8,54	32,0–33,4	31,2–32,0		
Koks: – koksowniczy	96–97	0,5–0,7	0,6–1,0	0,5–0,7	1–1,5	2	1,02	8–10	2–8	7,62	7,72	28,0–30,5	27,0–30,0		
– gazowniczy	94–97	1,7–1,9	0,6–1,0	—	1–1,5	2–3	1,06	6–12	0,7–2	8,18	8,30	29,3–32,2	28,8–31,4		
Brykiety z: – węgla kamiennego	88–91	4–5	0,7–1,4	—	0,6–2	14–24	1,16	8–10	1–2	8,34	8,59	31,4–33,5	30,6–32,0		
– węgla brunatnego	68–71	5–7	0,5–4,0	—	0,6–2	6–50	1,27	6–12	12–15	6,17	6,57	20,9–22,2	20,0–21,6		
Benzyna	85–86	14–15	0,01	—	—	—	1,51	—	—	11,63	12,45	46,4–47,1	43,2–44,0		
Olej napędowy	85,9–87,2	12,7–13,7	0,4–0,5	—	—	—	1,48	—	0	11,44	12,21	45,7–46,0	42,8–43,0		
Olej opałowy	84–88	10,7–13,7	0,7–4,0	<1,2	<0,6	—	1,44	0,2–0,3	<1	11,00	11,70	42,3–45,4	40,0–42,7		
Olej smolowy z węgla kamiennego	87–90	9–6,5	0,8	1,7–2,3	1,2–1,7	—	1,26	0,55	0,55	10,03	10,50	39	37,7		

Zapotrzebowanie na tlen do utlenienia węgla, wodoru i siarki palnej wg reakcji (12.1 ÷ 3) wynosi więc:

$$n_{O_2 \min} = n_C + \frac{1}{2} n_{H_2} + n_S - n_{O_2} \quad (12.11)$$

a po uwzględnieniu (12.5 ÷ 12.8):

$$n_{O_2 \min} = \frac{C}{12} + \frac{H}{4} + \frac{S_p}{32} - \frac{O}{32} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.12)$$

We wzorach tych uwzględniono fakt, że w paliwie jest już pewna ilość tlenu, i o tę wielkość zmniejszono zapotrzebowanie na ten pierwiastek. Wzór (12.12) można jeszcze przekształcić do postaci następującej:

$$n_{O_2 \min} = \frac{C}{12} + \frac{H - \frac{O - S_p}{8}}{4} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.13)$$

Licznik drugiego ułamka: $H - \frac{1}{8}(O - S_p)$ bywa nazywany „wolnym wodorem”, tj. tą częścią całkowitej zawartości wodoru H , jaka może reagować egzotermicznie z tlenem i jaką otrzymuje się po odjęciu ilości „wodoru związanego” w paliwie wynoszącej: $\frac{1}{8}(O - S_p)$ przy założeniu, że cały tlen wiąże się z siarką palną S_p i wodorem. Jest to jednak tylko umowne przybliżenie, bo część tlenu wiąże się z węglem elementarnym C i siarką palną S_p .

Tak więc lepiej jest pozostawić wzór na $n_{O_2 \min}$ w postaci:

$$\underline{\underline{n_{O_2 \min} = \frac{C}{12} + \frac{H}{4} - \frac{O - S_p}{32} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg pal.}} \right]}} \quad (12.14)$$

Biorąc pod uwagę objętość kilomolową w warunkach normalnych (0°C i 100 kPa), otrzymuje się wzór na objętościowe zapotrzebowanie tlenu*):

$$V_{O_2 \min} = 22,71 n_{O_2 \min} = 22,71 \left(\frac{C}{12} + \frac{H}{4} - \frac{O - S_p}{32} \right) \left[\frac{\text{um}^3}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.15)$$

Suche powietrze atmosferyczne ma skład podany w tabl. 12.2. Można więc przyjąć z dokładnością wystarczającą dla celów technicznych, że jest w nim, objętościowo licząc: 21,0% O_2 i 79,0% składników nie biorących udziału w spalaniu. Te ostatnie, to w 98,8% azot N_2 i prawie 1,2% argon Ar.

Zapotrzebowanie na powietrze do spalania wyraża więc wzór:

$$V_{p_{\min}} = \frac{V_{O_2 \min}}{0,21} = \frac{22,71}{0,21} \left(\frac{C}{12} + \frac{H}{4} - \frac{O - S_p}{32} \right) \left[\frac{\text{um}^3}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.16)$$

Jak widać, minimalna ilość potrzebna do spalania zależy tylko od składu chemicznego paliwa i jest tym samym dla poszczególnych rodzajów paliw jednoznacznie określona (tabl. 12.1).

Ta minimalna ilość jest niezbędna do tego, by utlenić wszystkie cząstki palne zawarte w paliwie. Przy zupełnym i całkowitym spalaniu tlen z tej ilości powietrza jest rzeczywiście w całości **zużywany**.

Po to jednak, by każda cząstka palna zetknęła się z tlenem, konieczny jest **nadmiar** powietrza doprowadzony do komory spalania lub paleniska. Nadmiar powietrza wyraża tzw. **liczba lub stosunek nadmiaru powietrza**:

$$\lambda = \frac{V_p}{V_{p_{\min}}} > 1 \quad (12.17)$$

Tak więc ilość rzeczywiście doprowadzonego do spalania 1 kg paliwa powietrza wynosi:

$$V_p = \lambda \cdot V_{p_{\min}} \left[\frac{\text{um}^3}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.18)$$

Typowe wartości liczby nadmiaru powietrza podaje tabl. 12.3. Zależą one od warunków kontaktu tlenu z cząstkami palnymi paliwa oraz w niektórych przypadkach od szczególnych zadań, jakie spełnia nadmiarowe powietrze w urządzeniu.

Jak widać w tablicy, dla dobrych warunków kontaktu, jakie panują przy spalaniu paliw gazowych, liczby nadmiaru powietrza są bliskie jedności. Przy spalaniu węgla grubego i miału na ruszcie stałym są one duże, gdyż tam warunki kontaktu są najgorsze.

Szpecólnie duże są wartości λ w silnikach turbospalinowych. Jest to spowodowane koniecznością obniżenia temperatury spalin, które wchodzą w kontakt z układem łopatkowym turbiny, do wartości dopuszczalnych ze względu na wytrzymałość materiału tych łopatek. Również w silnikach spalinowych tłokowych z zapłonem samoczynnym wysokie liczby nadmiaru powietrza spowodowane są dodatkowymi zadaniami, jakie to powietrze spełnia. Chodzi o dokładne przepłukanie cylindra ze spalin pozostałych po poprzednim cyklu, aby zapewnić czystość powietrza sprężonego w cyklu następnym i zupełne spalanie w tym cyklu.

^{*)} We wzorze jednostką objętości jest umowny metr sześcienny: um^3 oznaczający związanie z umownymi warunkami normalnymi (symbol nm^3 oznacza nano-metry i nie może być używany jako symbol normalnego metra sześciennego).

Tablica 12.2

Skład suchego powietrza atmosferycznego

	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	H ₂	Nc	He	Kr	Xe
% objętość	78,09	20,95	0,932	0,030	0,01	0,0018	0,0005	0,0001	$0,9 \cdot 10^{-5}$
% masowe	75,47	23,20	1,28	0,046	0,001	0,0019	0,00007	0,0003	$0,4 \cdot 10^{-4}$

Tablica 12.3

Typowe wartości liczby nadmiaru powietrza λ

Rodzaj paliwa i urządzenia	λ
Paliwa gazowe w paleniskach i silnikach	1,02 ... 1,05
Paliwa ciekłe:	
benzyna w silnikach z zapłonem iskrowym (zi)	0,8 ... 1,05
benzyna w silnikach z zapłonem iskrowym i katalizatorem spalin	1,0
olej opałowy w paleniskach	1,05 ... 1,20
olej napędowy w silnikach tłokowych z zapłonem samoczynnym (zs)	
– szybkobieżnych	1,3 ... 1,6
– wolnobieżnych	1,7 ... 2,0
paliwo ciekłe w silnikach turbospalinowych	2,5 ... 5,0
Paliwa stałe:	
pył węglowy torfowy i in.	
– w palenisku cyklonowym	1,03 ... 1,05
– w palenisku palnikowym	1,20 ... 1,30
węgiel kamienny na ruszcie:	
– taśmowym	
– z podmuchem strefowym	1,4 ... 1,6
– bez podmuchu strefowego	1,5 ... 1,0
– stałym	
– węgiel gruby	1,6 ... 2,0
– miął	1,7 ... 2,5
węgiel kamienny w palenisku fluidalnym	1,1 ... 1,3
koks	1,4 ... 1,5

Liczba znamionowa paliwa σ jest wielkością charakteryzującą zapotrzebowanie na tlen przez paliwo o określonym składzie elementarnym. Wynika ona ze wzoru (12.14), w którym przed nawias wyprowadza się pierwszy człon wyrażający liczbę kilomoli węgla C. Otrzymuje się po drobnych przekształceniach:

$$n_{\text{O}_2\text{min}} = \frac{C}{12} \left(1 + 3 \cdot \frac{H - \frac{O - S_p}{8}}{C} \right) \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.19)$$

Wyrażenie w nawiasie jest właśnie liczbą znamionową paliwa zwaną **liczbą Molliera**:

$$\sigma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_{\text{O}_2\text{min}}}{n_c} = 1 + 3 \cdot \frac{H - \frac{O - S_p}{8}}{C} \left[\frac{\text{kmol O}_2}{\text{kmol C}} \right] \quad (12.20)$$

Odnosi się ona do 1 kmol węgla elementarnego C, zawartego w paliwie. Przy jej użyciu minimalne zapotrzebowanie na tlen wyznacza się jako:

$$n_{\text{O}_2\text{min}} = n_c \cdot \sigma = \frac{C}{12} \cdot \sigma \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.21)$$

Zapotrzebowanie powietrza:

$$n_{\text{pmin}} = \frac{n_{\text{O}_2\text{min}}}{0,21} = \frac{C}{12} \cdot \frac{\sigma}{0,21} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.22)$$

albo

$$V_{\text{pmin}} = 22,71 n_{\text{pmin}} = \frac{22,71}{0,21} \cdot \frac{C}{12} \cdot \sigma \left[\frac{\text{um}^3}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.23)$$

Typowe wartości σ dla różnych paliw podaje tabl. 12.1. Jak widać, σ jest tym większe od 1, im więcej **wolnego** wodoru H zawiera paliwo – dla chemicznie czystego węgla C jest oczywiście $\sigma = 1,000$. Dla poszczególnych typów paliw wartość σ zmienia się w wąskich jedynie granicach.

Ilość i skład spalin

Spaliny, czyli lotne produkty spalania, pochodzą częściowo z paliwa i częściowo z powietrza. Składają się na nie:

- gazowe produkty utleniania substancji palnej paliwa: CO_2 , H_2O i SO_2 ,
- niepalne gazy i para wodna ulatniające się z paliwa: CO_2 , N_2 i H_2O ,
- azot z powietrza, nieuczestniczący w spalaniu N_2 ,
- tlen nadmiarowy z powietrza O_2 .

Jeżeli chodzi o produkty spalania i rozkładu paliwa, to licząc w kilomolach tyle będzie CO_2 , ile było C w paliwie, tyle H_2O , ile było wilgoci w paliwie (i w powietrzu, co się często pomija) oraz H_2 w paliwie, tyle SO_2 , ile było siarki palnej S_p i tyle azotu N_2 z paliwa, ile go było w tym paliwie. Tak więc liczba kilomoli produktów utleniania i rozkładu paliwa wynosi:

$$n_{\text{pr}} = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{SO}_2} + (n_{\text{N}_2})_{\text{pal.}} \quad (12.24)$$

czyli

$$n_{\text{pr}} = n_{\text{C}} + (n_{\text{H}_2} + n_{\text{wilg.}}) + n_{\text{s}} + (n_{\text{N}_2})_{\text{pal.}} \quad (12.25)$$

a po uwzględnieniu (12.5 ... 12.10):

$$n_{\text{pr}} = \frac{C}{12} + \left(\frac{H}{2} + \frac{W}{18}\right) + \frac{S_p}{32} + \frac{N}{28} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.26)$$

Objętość produktów utleniania i rozkładu paliwa wynosi:

$$V_{\text{pr}} = 22,71 n_{\text{pr}} = 22,71 \left[\frac{C}{12} + \left(\frac{H}{2} + \frac{W}{18}\right) + \frac{S_p}{32} + \frac{N}{28} \right] \left[\frac{\text{um}^3}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.27)$$

Objętość azotu (i gazów szlachetnych) z powietrza

$$V_{\text{N}_2} = 0,79 V_p = 0,79 \lambda \cdot V_{p_{\text{min}}} \left[\frac{\text{um}^3}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.28)$$

Objętość niezwytego nadmiarowego tlenu:

$$V_{\text{O}_2\text{nadm}} = V_{\text{O}_2} - V_{\text{O}_2\text{min}} = 0,21(V_p - V_{p_{\text{min}}}) = 0,21(\lambda - 1) V_{p_{\text{min}}} \quad (12.29)$$

Tak więc całkowita ilość spalin, zwana też ilością spalin wilgotnych, jest sumą powyższych objętości:

$$V_{\text{sp}} = 22,71 \left[\frac{C}{12} + \left(\frac{H}{2} + \frac{W}{18}\right) + \frac{S_p}{32} + \frac{N}{28} \right] + 0,79 \lambda V_{p_{\text{min}}} + 0,21(\lambda - 1) V_{p_{\text{min}}} \left[\frac{\text{um}^3}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.30)$$

Jeżeli w tym wzorze położyć $\lambda = 1$, to otrzymuje się **minimalną ilość spalin**:

$$V_{sp_{min}} = 22,71 \left[\frac{C}{12} + \left(\frac{H}{2} + \frac{W}{18} \right) + \frac{S_p}{32} + \frac{N}{28} \right] + 0,79 V_{p_{min}} \left[\frac{um^3}{kg \text{ pal.}} \right] \quad (12.31)$$

Wielkość ta zależy tylko od składu paliwa, jako że i $V_{p_{min}}$ wg wzoru (12.16) zależy tylko od składu elementarnego paliwa – przykładowe wartości dla różnych paliw podaje tabl. 12.1.

Przy użyciu znanych dla danego paliwa wartości $V_{p_{min}}$ i $V_{sp_{min}}$ można łatwo wyznaczyć rzeczywistą ilość spalin, dla których zmierzono (sposoby podane są dalej) liczbę nadmiaru powietrza λ :

$$V_{sp} = V_{sp_{min}} + (\lambda - 1) V_{p_{min}} \left[\frac{um^3}{kg \text{ pal.}} \right] \quad (12.32)$$

a znając strumień paliwa $\dot{m}_{pal.}$ [kg/s] również strumień spalin:

$$\dot{V}_{sp} = \dot{m}_{pal.} V_{sp} \left[\frac{um^3}{s} \right] \quad (12.33)$$

Gdybyśmy przeprowadzili bilans procesu spalania, opierając się na **masie**, jako miarze ilości substancji, to ilość spalin powstała z 1 kg paliwa wyniosłaby:

$$m_{sp} = 1 - A + \rho_n V_p \left[\frac{kg}{kg \text{ pal.}} \right] \quad (12.34)$$

przy czym A jest udziałem masowym popiołu, a ρ_n [kg/um³] gęstością powietrza w warunkach normalnych (100 kPa, 0°C). Na tej drodze trudno by jednak było obliczyć skład spalin czy potrzebne wielkości zastępcze, takie jak gęstość i entalpia tych spalin.

W analizie spalin istotną rolę odgrywa próbka spalin pozbawiona pary wodnej, gdyż ta wykrapla się w przewodach doprowadzających w miarę obniżania temperatury poniżej punktu rosy tych spalin, a pozostałą (nieskropioną) resztę usuwa się w umyślnych osuszaczach chemicznych lub wyrażających. Ze wzoru (12.30) łatwo można wyznaczyć objętość tych **spalin suchych**:

$$V_{sp} = V_{sp} - V_{H_2O} \left[\frac{um^3}{kg \text{ pal.}} \right] \quad (12.35)$$

czyli

$$V_{sp_{such}} = 22,71 \left(\frac{C}{12} + \frac{S_p}{32} + \frac{N}{28} \right) + 0,79 \lambda V_{p_{min}} + 0,21(\lambda - 1) V_{p_{min}} \left[\frac{um^3}{kg \text{ pal.}} \right] \quad (12.36)$$

Skład spalin zarówno wilgotnych, jak i suchych oblicza się wyodrębniając z powyższych wzorów objętości poszczególnych składników:

$$V_{CO_2} = 22,71 \frac{C}{12} \quad (12.37)$$

$$V_{H_2O} = 22,71 \left(\frac{H}{2} + \frac{W}{18} \right) \quad (12.38)$$

$$V_{SO_2} = 22,71 \frac{S_p}{32} \quad (12.39)$$

$$V_{N_2} = 22,71 \frac{N}{28} + 0,79 \lambda V_{p_{min}} \quad (12.40)$$

$$V_{O_2} = 0,21(\lambda - 1) V_{p_{min}} \quad (12.41)$$

a następnie dzieląc przez całkowitą objętość spalin V_{sp} lub przez objętość spalin suchych $V_{sp_{such}}$ i mnożąc rezultat przez 100%, dla uzyskania składu wyrażonego w procentach.

Przyjęło się oznaczać udziały symbolami odpowiednich związków chemicznych ujętymi w nawiasy: okrągłe dla spalin wilgotnych, kwadratowe dla spalin suchych.

Tak więc odpowiednie udziały objętościowe (molowe) wynoszą:

$$(CO_2) = \frac{V_{CO_2}}{V_{sp}} \cdot 100\% \quad [CO_2] = \frac{V_{CO_2}}{V_{sp_{such}}} \cdot 100\%$$

$$(H_2O) = \frac{V_{H_2O}}{V_{sp}} \cdot 100\%$$

$$(SO_2) = \frac{V_{SO_2}}{V_{sp}} \cdot 100\% \quad [SO_2] = \frac{V_{SO_2}}{V_{sp_{such}}} \cdot 100\%$$

$$(N_2) = \frac{V_{N_2}}{V_{sp}} \cdot 100\% \quad [N_2] = \frac{V_{N_2}}{V_{sp_{such}}} \cdot 100\%$$

$$(O_2) = \frac{V_{O_2}}{V_{sp}} \cdot 100\% \quad [O_2] = \frac{V_{O_2}}{V_{sp_{such}}} \cdot 100\%$$

Minimalna zawartość CO₂ w spalinach suchych wystąpi wtedy, gdy ilość spalin będzie minimalna. Wielkość ta ma zastosowanie przy kontroli spalania (patrz dalej). Można ją łatwo obliczyć korzystając ze wzorów (12.37) i (12.36); jeżeli w tym ostatnim położy się $\lambda = 1$. Otrzymuje się wtedy, po drobnych przekształceniach:

$$[\text{CO}_2]_{\max} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{(V_{\text{sp such}})_{\min}} = \frac{\frac{C}{12}}{\frac{C}{12} + \frac{S_p}{32} + \frac{N}{28} + \frac{79}{21} V_{p_{\min}}} \quad (12.42)$$

We wzorze tym można $V_{p_{\min}}$ zastąpić wyrażeniem (12.23). Otrzymuje się wówczas, po prostych przekształceniach:

$$[\text{CO}_2]_{\max} = \frac{1}{1 + \frac{3}{8} \frac{S_p}{C} + \frac{3}{7} \frac{N}{C} + \frac{79}{21} \sigma} \leq 0,21 \quad (12.43)$$

Wielkość $[\text{CO}_2]_{\max}$ nie może przekroczyć udziału tlenu w powietrzu wyrażonego liczbą 0,21; osiąga ona tę wartość przy spalaniu chemicznie czystego węgla, kiedy $\sigma = 1$ przy $S_p = 0$ i $N = 0$, a jest tym mniejsza od 0,21, im więcej wodoru zawiera paliwo (tab. 12.5).

12.3. Bilans ilości substancji przy spalaniu paliw gazowych

Paliwa gazowe są na ogół mieszaninami gazów palnych, takich jak: wodór H₂, tlenek węgla CO, metan CH₄ i lekkie węglowodory. W szczególnych tylko sytuacjach ma się do czynienia z jednoskładnikowym gazem palnym, jak na przykład z acetylenem C₂H₂ do spawania i cięcia metali albo wodorem H₂ w napędach raketowych.

Skład paliw gazowych podawany jest przy użyciu **udziałów objętościowych**, które, jak wiadomo, są liczbowo równe udziałom **molowym**:

$$r_i = \frac{V_i}{V_{\text{pal}}} \left[\frac{\text{um}^3}{\text{um}^3 \text{ pal.}} \right] = z_i = \frac{n_i}{n_{\text{pal}}} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kmol pal.}} \right]$$

Podobnie jak przy paliwach stałych i ciekłych, symbole udziałów r_i lub z_i zastępuje się symbolem chemicznym odpowiedniego składnika. Np. dla wodoru mamy:

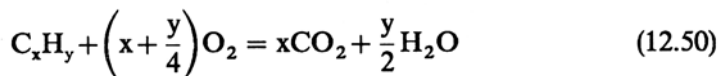
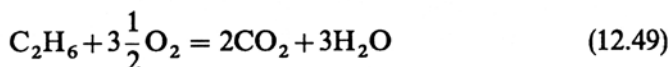
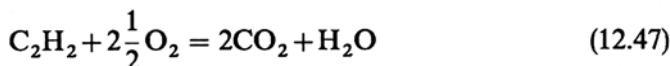
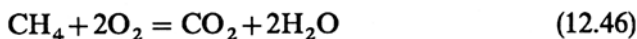
$$H'_2 \equiv r_{H_2} \left[\frac{\text{um}^3 H_2}{\text{um}^3 \text{ pal.}} \right] = z_{H_2} \left[\frac{\text{kmol } H_2}{\text{kmol pal.}} \right]$$

Apostrof (') przy symbolu odnosi go do paliwa, bowiem te same składniki gazowe mogą występować lub występować w spalinach. Paliwa gazowe mogą zawierać, poza wyżej wspomnianymi, jeszcze etylen C_2H_4 , etan C_2H_6 i inne węglowodory C_xH_y oraz **balast**, na który składają się: azot N_2 , dwutlenek węgla CO_2 , para wodna H_2O i tlen O_2 .

Suma udziałów jest oczywiście równa jedności:

$$H'_2 + CO' + CH'_2 + C_2H'_2 + C_2H'_4 + \Sigma C_xH'_y + (N'_2 + CO'_2 + H_2O' + O'_2) = 1$$

Utlanie poszczególnych składników odbywa się według następujących reakcji:



Zapotrzebowanie powietrza do spalania

Ilości kilomoli tlenu potrzebne do spalania poszczególnych składników określone są przez reakcje (12.44)...(12.50) i ilości kilomoli tych składników zawartych w 1 kmol paliwa gazowego:

$$\begin{aligned} n_{O_2\min} = & \frac{1}{2}(z_{H_2} + z_{CO}) + 2z_{CH_4} + 2\frac{1}{2}z_{C_2H_2} + 3z_{C_2H_4} + 3\frac{1}{2}z_{C_2H_6} + \\ & + \Sigma \left(x + \frac{y}{4}\right) z_{C_xH_y} - z_{O'_2} \quad \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kmol pal.}} \right] \end{aligned} \quad (12.51)$$

Ilości kilomolowe są oczywiście równe objętościowym, bowiem oznaczenia $n_{O_2\min}$ i $V_{O_2\min}$ są tu jedynie skrótami **stosunków** molowych i objętościowych:

$$\begin{aligned} V_{O_2\min} & \equiv \left(\frac{V_{O_2\min}}{V_{\text{pal}}} \right) \left[\frac{\text{um}^3}{\text{um}^3 \text{ pal.}} \right] = \\ & = \left(\frac{22,71 \cdot n_{O_2\min}}{22,71 \cdot n_{\text{pal}}} \right) = \frac{n_{O_2\min}}{n_{\text{pal}}} \equiv n_{O_2\min} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kmol pal.}} \right] \end{aligned} \quad (12.52)$$

Tak więc przy oznaczeniu udziałów molowych (i objętościowych) przez odpowiednie symbole chemiczne wzór na minimalną ilość tlenu otrzymuje postać:

$$V_{O_2 \min} = n_{O_2 \min} = \frac{H'_2 + CO'}{2} + 2CH'_4 + 2\frac{1}{2}C_2H'_2 + 3C_2H'_4 + 3\frac{1}{2}C_2H'_6 + \\ + \Sigma \left(x + \frac{y}{4} \right) C_xH'_y - O'_2 \left[\frac{um^3}{um^3 \text{ pal.}} \right] \text{ lub } \left[\frac{kmol}{kmol \text{ pal.}} \right] \quad (12.53)$$

Ilość powietrza niezbędna do spalania:

$$V_{p \min} = \frac{V_{O_2 \min}}{0,21} \left[\frac{um^3}{um^3 \text{ pal.}} \right] \text{ lub } \left[\frac{kmol}{kmol \text{ pal.}} \right] \quad (12.54)$$

a rzeczywiście doprowadzana do spalania ilość powietrza:

$$V_p = \lambda V_{p \min} \left[\frac{um^3}{um^3 \text{ pal.}} \right] \text{ lub } \left[\frac{kmol}{kmol \text{ pal.}} \right] \quad (12.55)$$

Liczbę znamioną σ paliwa gazowego oblicza się z uwzględnieniem węgla zawartego we wszystkich związkach:

$$\sigma = \frac{n_{O_2 \min}}{n_c} = \frac{0,5(CO' + H'_2) + \Sigma \left(x + \frac{y}{4} \right) \cdot C_xH'_y - O'_2}{CO'_2 + CO' + \Sigma x C_xH'_y} \quad (12.56)$$

Ilość i skład spalin

Przy spalaniu paliw gazowych powstają wyłącznie gazowe produkty spalania – spaliny. Składają się one ze względu na pochodzenie z takich samych części jak omówione uprzednio spaliny paliw stałych i ciekłych:

$$V_{sp} = \underbrace{V_{prod} + V_{bal}}_{z \text{ paliwa}} + \underbrace{V_{N_2} + V_{O_2 nadm}}_{z \text{ powietrza}} \quad (12.57)$$

przy czym V_{prod} obejmuje CO_2 powstały z utlenienia CO i węgla z węglowodorów oraz H_2O powstałe z utleniania H_2 i wodoru z węglowodorów, a V_{bal} obejmuje zawarte w paliwie CO'_2 , H_2O' i N'_2 .

Pod względem składu chemicznego spaliny te zawierają CO_2 , H_2O , N_2 i O_2 , czyli:

$$V_{sp} = V_{CO_2} + V_{H_2O} + V_{N_2} + V_{O_2} \left[\frac{um^3}{um^3 \text{ pal.}} \right] \quad (12.58)$$

Tablica 12.4

Charakterystyki paliw gazowych

Rodzaj paliwa	Skład gazu suchego						M [kg/kmol]	σ	$V_{p, \min}$ [um ³ /um ³]	$V_{sp, \min}$ [um ³ /um ³]	Q_s [MJ/um ³]	Q_i [MJ/um ³]
	H ₂	CO	CH ₄	C _x H _y	CO ₂	N ₂						
Gaz miejski I	51	8	32	4	2	3	11,3	2,56	5,11	5,84	22,7	20,2
Gaz miejski II	45	12	18	2	8	15	14,3	1,88	3,40	4,13	15,6	13,9
Gaz koksowniczy	50	8	29	4	2	7	11,9	2,15	4,81	5,54	21,4	19,0
Gaz wylenny z węgla kamiennego	27	7	48	13	3	2	16,0	2,73	7,55	7,70	32,0	29,0
Gaz wodny	49	42	0,5	—	5	3,5	16,0	0,979	2,21	2,76	11,6	10,6
Gaz generatorowy (wodno-czadowy)	6	23	2,5	0,3	7	61	27,2	0,632	0,98	1,83	4,8	4,6
Gaz wielkopieczowy	4	28	—	—	8	60	28,2	0,444	0,76	1,60	4,0	3,9
Gaz ziemny wysoko- metanowy	—	—	92	3	2	3	17,3	2,07	9,26	10,28	38,2	34,3
Gaz ziemny zaazo- towany	—	—	55	1	2	42	21,7	1,99	5,40	6,41	22,3	20,0
Biogaz	1–3	—	55–65	—	45–35	0–3	23,0	1,50	7,14	7,89	3,8	21–23
Gaz płynny (pro- pan-butan)	80% C ₃ H ₈ + 20% C ₄ H ₁₀						46,8	1,66	25,24	27,34	103,6	95,3

Zawartość tlenu O₂ w gazach palnych nie przekracza na ogół 0,5%.

W obliczeniach przyjęto, że C_xH_y w całości jest etanem: C₂H₆, którego udział w wyższych węglowodorach na ogół przeważa.

Obliczenia objętości poszczególnych składników dokonuje się na podstawie składu gazu i stosunków molowych reakcji utleniania (12.43... 49):

$$V_{\text{CO}_2} = \text{CO}'_2 + \text{CO}' + \text{CH}'_4 + 2(\text{C}_2\text{H}'_4 + \text{C}_2\text{H}'_4 + \text{C}_2\text{H}'_6) + \Sigma x\text{C}_x\text{H}'_y \quad (12.59)$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \text{H}'_2 + 2(\text{CH}'_4 + \text{C}_2\text{H}'_4) + \text{C}_2\text{H}'_2 + 3\text{C}_2\text{H}'_6 + \Sigma \frac{y}{2} \text{C}_x\text{H}'_y + \text{H}_2\text{O}' \quad (12.60)$$

$$V_{\text{N}_2} = \text{N}'_2 + 0,79 \lambda V_{\text{pmin}} \quad (12.62)$$

$$V_{\text{O}_2} = 0,21(\lambda - 1) V_{\text{pmin}} \quad (12.62)$$

Obliczone objętości 4 składników umożliwiają wyznaczenie **objętości całkowitej spalin** np. z podanego wyżej wzoru (12.58).

Objętość spalin suchych wyznacza się tak jak uprzednio z różnicy:

$$V_{\text{sp such}} = V_{\text{sp}} - V_{\text{H}_2\text{O}} \left[\frac{\text{um}^3}{\text{um}^3 \text{ pal.}} \right] \text{ lub } \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kmol pal.}} \right] \quad (12.63)$$

w której V_{sp} określone jest wzorem (12.58), albo jako

$$V_{\text{sp such}} = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2} \left[\frac{\text{um}^3}{\text{um}^3 \text{ pal.}} \right] \text{ lub } \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kmol pal.}} \right] \quad (12.64)$$

z wykorzystaniem wzorów (12.59), (12.60) i (12.61).

Skład spalin zarówno wilgotnych jak i suchych wyznacza się tak samo jak w przypadku paliw stałych lub ciekłych – wzory tam podane mają i tu zastosowanie.

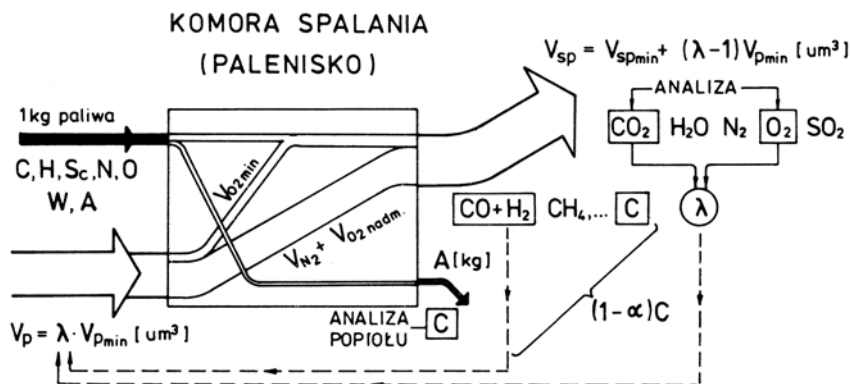
12.4. Stechiometryczna kontrola spalania

Zupełność spalania

Proces spalania realizowany jest po to, by przez utlenianie molekuł węgla C i wodoru H, a także (z konieczności) siarki palnej S_p uzyskać efekt energetyczny określonego rodzaju: ciepła, pracy lub gazu o wysokiej temperaturze. Jest rzeczą jasną, że pożądny efekt będzie tym większy, im bardziej kompletne będzie utlenianie.

Kontrola spalania polega zatem na pomiarowym sprawdzeniu, w jakich konfiguracjach chemicznych opuszczają komorę spalania (lub palenisko) doprowadzone do niej w paliwie molekuły węgla C i wodoru H. Powinny to być wyłącznie molekuły CO_2 i H_2O , ale często występują CO, H_2 , CH_4 i ew. inne węglowodory, świadcząc o niezupełnym spalaniu, a ponadto sadza C i lotny koksik w spalinach, a koks i nie odgazowany (a więc surowy) węgiel w popiele.

Schemat przepływu substancji i bilansu pierwiastków w procesie spalania przedstawia rys. 12.4.



Rys. 12.4. Kontrola stechiometryczna procesu spalania

Zawartość gazów palnych w spalinach określa się odpowiednim analizatorem, którym mierzy się efekt cieplny katalitycznego spalania tych gazów. Określa on **sumaryczną** ilość gazów palnych wyrażoną jako suma $[CO + H_2]$; te dwa proste gazy palne występują bowiem najczęściej i mają prawie jednakowe ciepła spalania. Taki łączny pomiar wszystkich składników palnych jest dla kontroli procesu spalania zupełnie wystarczający. Sygnalizuje on niezupełne spalanie i jego rozmiar, po czym musi nastąpić interwencja w warunki procesu spalania, zmierzająca do ustanowienia spalania zupełnego. Osiągnięcie zupełnego spalania sygnalizuje zerowe wskazanie tego **analizatora kontrolnego**.

Należy zauważyć, że **niezupełne spalanie jest szkodliwe dla środowiska człowieka**: emisje toksycznego CO, sadzy C i węglowodorów C_xH_y przez silniki pojazdów i kominy kotłowni należą do głównych zagrożeń cywilizacyjnych współczesności.

Pomiar sadzy i koksiku lotnego jest trudniejszy. Dokładny pomiar polega na wyłowieniu próbki, jej osuszeniu, zważeniu i określeniu jej wartości opałowej. Możliwy jest jednak pomiar ciągły, polegający na ocenie osłabienia promieniowania świetlnego przez zawierające sadzę i lotny koksik spaliny przepływające poprzecznie do tego snopu światła. Taki **optyczny** pomiar kontrolny odbywa się najprościej przez obserwację gołym okiem wylotu przewodu spalinowego (rury wydechowej, komina). Przy braku sadzy lub koksiku lotnego spaliny uchodzące do otoczenia są przezroczyste, natomiast ich zabarwienie świadczy o obecności sadzy, koksiku lub popiołu lotnego*).

*) Przy niskiej temperaturze powietrza następuje, w miarę mieszania się spalin z tym powietrzem, skraplanie pary wodnej zawartej w spalinach i tworzenie mgły – strumień spalin nabiera białawej barwy.

To ostatnie jest znowu **sygnałem** do interwencji w warunki procesu spalania, dla usunięcia przyczyn powstawania sadzy i lotnego koksiku.

Nie spalony węgiel zawarty w popiele określa się przez pobranie, w przepisanym normą sposób, próbki popiołu i wyznaczenie wartości opałowej tej próbki reprezentującej całą badaną masę popiołu. Tak postępuje się zawsze podczas dokładnych badań bilansowych procesu spalania.

Przy **ruchowej kontroli** procesu spalania wystarcza ocena optyczna popiołu – obecność czarnych bryłek węgla czy koksiku jest łatwo zauważalna. Po zauważeniu takich pozostałości winna nastąpić **interwencja** w warunki spalania, by doprowadzić do niepojawiania się dalszych bryłek, a więc do otrzymywania popiołu o zerowej wartości opałowej.

Węgiel zawarty w popiele, o różnym stopniu skoksowania oraz węgiel w spalinach pod postacią sadzy i koksiku stanowią łącznie węgiel nieprzereagowany w lotne molekuly CO_2 , a także (przy niezupełnym spalaniu) w molekuly gazów palnych CO , CH_4 i innych. To przereagowanie jest równoznaczne ze zgazowaniem węgla. **Stopień zgazowania węgla** oznaczany przez x można wyznaczyć z bilansu węgla w procesie spalania:

$$\frac{C}{12} = \frac{V_{\text{sp such}}}{22,71} \{[\text{CO}_2] + [\text{CO}] + [\text{CH}_4]\} + (1-x) \frac{C}{12} \quad (12.65)$$

z którego mamy:

$$x = \frac{V_{\text{sp such}} \{[\text{CO}_2] + [\text{CO}] + [\text{CH}_4]\}}{22,71 \frac{C}{12}} \quad (12.66)$$

Wzorem tym można się posłużyć, jeżeli znane są z pomiaru wszystkie wielkości po prawej stronie.

Nadmiar powietrza

Niezupełne spalanie w poprawnie skonstruowanej komorze spalania czy palenisku spowodowane jest najczęściej za małym nadmiarem powietrza. Toteż pomiar tego nadmiaru jest, obok badania czy spalanie jest zupełne i całkowite, podstawą kontroli procesu spalania. Do wyznaczenia **liczby nadmiaru powietrza**

$$\lambda = \frac{V_p}{V_{p_{\text{min}}}} \quad (12.67)$$

konieczne jest wykonanie **analizy spalin**, ograniczone do zawartości tlenu $[\text{O}_2]$ lub dwutlenku węgla $[\text{CO}_2]$ albo obu tych składników jednocześnie. W tym ostatnim przypadku z różnicy

$$100 - [\text{O}_2] - [\text{CO}_2] = [\text{N}_2] \quad [\%]$$

można określić zawartość azotu w spalinach suchych, jeżeli oczywiście **spalanie jest zupełne** i nie ma innych gazów w spalinach, o czym upewnia kontrolującego zerowe wskazanie (sprawnego technicznie) analizatora $[\text{CO} + \text{H}_2]$.

Pomiar zawartości tlenu $[\text{O}_2]$ w spalinach suchych umożliwia łatwe określenie liczby nadmiaru powietrza: doprowadzane do spalania powietrze jest przecież sumą minimalnej jego ilości $V_{p_{\min}}$ i nadmiaru $V_{p_{\text{nad}}}$:

$$V_p = V_{p_{\min}} + V_{p_{\text{nad}}} \left[\frac{\text{um}^3}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.68)$$

Nie zużyty podczas spalania, a więc nadmiarowy tlen uchodzi ze spalinami w ilości określonej przez nadmiar powietrza:

$$V_{p_{\text{nad}}} = \frac{V_{\text{O}_2^{\text{nad}}}}{0,21} = \frac{V_{\text{sp}_{\text{such}}} \cdot [\text{O}_2]}{0,21} \left[\frac{\text{um}^3}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.69)$$

Objętość spalin suchych $V_{\text{sp}_{\text{such}}}$ można wyrazić jako sumę ilości minimalnej i nadmiaru, tak jak wyrażono V_{sp} we wzorze (12.32):

$$V_{\text{sp}_{\text{such}}} = (V_{\text{sp}_{\text{such}}})_{\min} + (\lambda - 1) V_{p_{\min}} \quad (12.70)$$

Podstawiając (12.70) do (12.69), to do (12.68), a rezultat do (12.67) otrzymuje się po prostych przekształceniach wzór:

$$\lambda = 1 + \frac{[\text{O}_2]}{21 - [\text{O}_2]} \cdot \frac{(V_{\text{sp}_{\text{such}}})_{\min}}{V_{p_{\min}}} \quad (12.71)$$

w którym $[\text{O}_2]$ wyrażone jest w procentach.

Stosunek $(V_{\text{sp}_{\text{such}}})_{\min}/V_{p_{\min}}$ **dla paliw stałych** jest prawie równy jedności (por. tabl. 12.5) i wtedy:

$$\lambda = \frac{21}{21 - [\text{O}_2]} \quad (12.72)$$

Dla paliw ciekłych i gazowych wzór ten daje wyniki przybliżone, ale wystarczające dla **kontroli ruchowej** procesów spalania. Wyniki dokładne można jednak zawsze uzyskać ze wzoru (12.71), jeżeli zna się skład chemiczny paliwa, co umożliwi obliczenie stosunku: $(V_{\text{sp}_{\text{such}}})_{\min}/V_{p_{\min}}$. Dla paliw o składach podanych w tabl. 12.3 i 12.4 wartości tego stosunku podaje tabl. 12.5.

Tablica 12.5

Wartości $\frac{(V_{sp_{such}})_{min}}{V_{p_{min}}}$ i $[CO_2]_{max}$ dla paliw stałych, ciekłych i gazowych

Rodzaj paliwa	$\frac{(V_{sp_{such}})_{min}}{V_{p_{min}}}$	$[CO_2]_{max}$
Drewno	0,994	20,5
Torf	0,994	20,0
Węgiel brunatny – młodszy	0,976	18,7
– starszy	0,982	19,2
Węgiel kamienny – płomienny	0,979	19,1
– gazowy	0,976	18,8
– koksowy	0,974	18,7
– chudy	0,982	19,3
Antracyt	0,990	20,0
Koks – koksowniczy	0,998	20,6
– gazowniczy	0,990	20,0
Brykiety – z węgla kamiennego	0,974	18,7
– z węgla brunatnego	0,958	17,2
Benzyna	0,929	15,0
Olej napędowy	0,932	15,2
Olej opałowy	0,938	15,6
Olej smołowy z węgla kamiennego	0,959	17,4
Gaz miejski I	0,890	11,00
Gaz miejski II	0,934	13,22
Gaz koksowniczy	0,898	10,9
Gaz wylewny z węgla kamiennego	0,900	12,4
Gaz wodny	0,998	21,5
Gaz generatorowy (wodno-czadowy)	1,679	20,1
Gaz wielkopieczowy	1,948	24,3
Gaz ziemny – wysokometanowy	0,899	12,0
– zaazotowany	0,973	11,2
Gaz płynny (propan-butan)	0,917	13,8

Pomiar zawartości dwutlenku węgla [CO₂] pozwala również wyznaczyć liczbę nadmiaru powietrza. W tym przypadku wychodzimy ze wzoru (12.70) dla wyznaczenia λ :

$$\lambda = 1 + \frac{V_{\text{sp such}} - (V_{\text{sp such}})_{\text{min}}}{V_{\text{p min}}} \quad (12.73)$$

a objętość spalin suchych $V_{\text{sp such}}$ wyznaczamy tym razem ze wzoru na objętość dwutlenku węgla:

$$V_{\text{CO}_2} = V_{\text{sp such}} [\text{CO}_2] = (V_{\text{sp such}})_{\text{min}} [\text{CO}_2]_{\text{max}} \left[\frac{\text{um}^3}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.74)$$

otrzymując z niego:

$$V_{\text{sp such}} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{max}}}{[\text{CO}_2]} (V_{\text{sp such}})_{\text{min}} \quad (12.75)$$

Podstawiając to do (12.73), otrzymujemy po drobnych przekształceniach:

$$\lambda = 1 + \left(\frac{[\text{CO}_2]_{\text{max}}}{[\text{CO}_2]} - 1 \right) \frac{(V_{\text{sp such}})_{\text{min}}}{V_{\text{p min}}} \quad (12.76)$$

Drugi wyraz po prawej stronie jest nadmiarem powietrza. Wielkość $[\text{CO}_2]_{\text{max}}$ oblicza się ze składu chemicznego paliwa wzorem (12.42). Dla paliw o składach chemicznych podanych w tabl. 12.3 i 12.4 odpowiednie wartości podaje tabl. 12.5.

Jeżeli stosunek $(V_{\text{sp such}})_{\text{min}}/V_{\text{p min}}$ jest równy 1 albo bardzo bliski 1, co ma miejsce w **paliwach stałych**, wzór na λ upraszcza się do postaci:

$$\lambda = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{max}}}{[\text{CO}_2]} \quad (12.77)$$

Dla paliw ciekłych i gazowych niezaazotowanych daje on wyniki przybliżone, wystarczające jednak dla **kontroli ruchowej** procesu spalania.

Należy podkreślić, że wyprowadzone wyżej wzory na liczbę nadmiaru powietrza λ ważne są tylko przy spalaniu zupełnym i całkowitym. Gdy w produktach są jakieś substancje palne, to nie cały tak wyliczony nadmiar powietrza i tlenu jest nim w istocie – część wykrytego w spalinach tlenu powinna należeć do tych nie utlenionych do końca substancji palnych. Rzeczywista liczba nadmiaru powietrza jest mniejsza. Oblicza się ją opierając się na bilansie azotu w sposób podany w skrypcie do laboratorium z pomiarów cieplnych^{*)}. Do bieżącej kontroli ruchowej nie jest to jednak potrzebne.

Kontrola bieżąca procesu spalania polega więc na analizie i obserwacji **produktów spalania**, zarówno lotnych, jak i stałych, w dwu aspektach:

^{*)} Termodynamika. Laboratorium I, cz. I. (red. W. Pudlik) Gdańsk: Wydaw. Politechniki Gdańskiej 1991.

- stwierdzenia ewentualnej obecności składników palnych i podejmowania działań dla zapobieżenia ich powstawaniu,
- utrzymywania nadmiaru powietrza w granicach przepisanych dla danej konstrukcji komory spalania (paleniska).

Nadmiar powietrza powinien być, ogólnie biorąc, być możliwie najniższy, ale taki, by nie występowało niezupełne spalanie.

12.5. Efekty energetyczne spalania

Zmiana energii chemicznej ΔE_{CH} spowodowana spalaniem, czyli zmianą budowy molekuł, przejawia się na ogół jako:

- wzrost energii cieplnej ΔU mierzony wzrostem temperatury reagentów ΔT .
- ciepło oddane na zewnątrz Q ,
- praca mechaniczna wykonana przez ekspandujące reagenty L_{mech} ,
- praca prądu elektrycznego, wytworzonego w procesie utleniania H i C, np. w ogniwie paliwowym L_{elektr} .

Wymienione zjawiska mogą wystąpić z różnym stopniem jednoczesności. Często jednak występuje tylko jedno z nich, np. przy spalaniu adiabatycznym obserwuje się tylko wzrost energii cieplnej ΔU .

Taki występujący pojedynczo, a łatwy do zmierzenia efekt energetyczny może służyć do ilościowego określenia zmiany energii chemicznej spowodowanej spalaniem. Jest nim **ciepło reakcji spalania** uzyskane przez otoczenie wtedy, gdy produkty spalania zawarte w systemie zostają ochłodzone ponownie do temperatury, w jakiej początkowo były substraty. To zrównanie temperatur zapewnia zrównanie energii termicznych systemu przed i po reakcji: $U' = U''$, co daje $\Delta U = 0$, wobec czego:

$$\Delta E_{CH} = Q_s m_{pal} \quad (12.78)$$

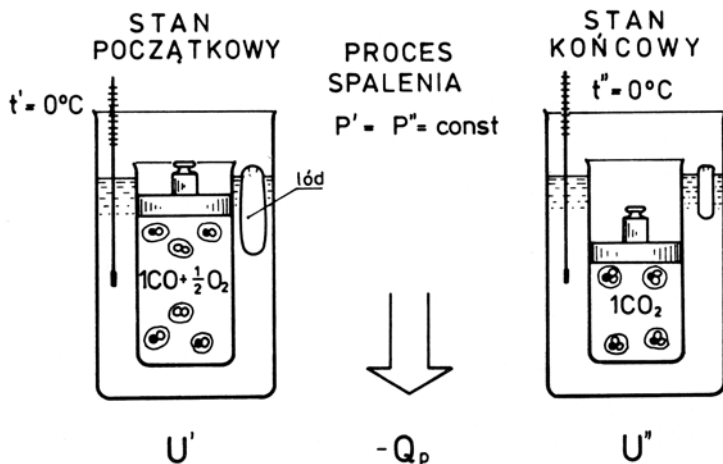
gdzie: Q_s – oznacza jednostkowe ciepło spalania [kJ/kg],
 m_{pal} – masę paliwa [kg].

Bilans energetyczny procesu

Prześledźmy proces spalania mieszanki **stechiometrycznej** tlenku węgla i tlenu:



Stechiometryczność mieszanki zapewnia nie tylko 1 kmol CO i $\frac{1}{2}$ kmol O_2 , ale dowolna jedna objętość CO zmieszana z $\frac{1}{2}$ objętości O_2 – tak jak to



Rys. 12.5. Efekt cieplny spalania mieszanki stechiometrycznej tlenku węgla CO i tlenu O_2

uczyniono w naczyniu na rys. 12.5. Naczynie to zamknięte szczelnie dopasowanym tłokiem o średnicy \underline{d} , który stałym ciężarem G zapewnia stałość ciśnienia:

$$P = \frac{G}{\frac{\pi d^2}{4}} = \text{const}$$

Ponadto umieszczono naczynie w kąpeli wodnej o temperaturze 0°C . Stałość tej temperatury zapewnia bryła lodu.

Zapalenie mieszanki (np. iskrą elektryczną) powoduje szybki rozwój reakcji i **zupelne** (wskutek dobrego wymieszania reagentów) **spalenie** tlenku węgla CO na CO_2 . Towarzyszy temu wzrost temperatury świadczący o wzroście energii termicznej, który jest równy zmianie energii chemicznej reagentów.

Jednak wskutek kontaktu ścianek reaktora z chłodną kąpielą wodną wystąpi **oddanie** energii termicznej do tej wody na sposób ciepła Q_p .

Zapis I zasady termodynamiki dla tego procesu jest następujący:

$$-Q_p = U'' - U' + L \quad (12.80)$$

Energie przed i po procesie oznaczone są przez U' i U'' , a praca absolutna tego **izobarycznego** procesu:

$$L = P(V'' - V') = -P(V' - V'') \quad (12.81)$$

przy czym różnica objętości

$$V' - V'' = \Delta V \quad (12.82)$$

jest to **kontrakcja** z określeniem: **chemiczna**, wtedy gdy temperatury w obu stanach są też jednakowe. W rozpatrywanym przykładzie kontrakcja chemiczna jest dodatnia: $1,5 - 1 = 0,5$ objętości. Podstawiamy pracę L wg (12.81) do (12.80) i otrzymujemy po pomnożeniu tego ostatniego przez (-1) :

$$Q_p = U' - U'' + PV' - PV''$$

czyli

$$Q_p = H' - H''$$

jako wzór na ciepło izobarycznej reakcji spalania.

Entalpie w tym wzorze są **sumami** entalpii poszczególnych gazów składających się na substraty i produkty. Jeżeli ilości tych gazów wynoszą n_i [kmol], a ich jednostkowe entalpie h_i [kJ/kmol], to wzór (12.83) można zapisać w postaci:

$$Q_p = \sum n_i' h_i' - \sum n_i'' h_i'' \quad (12.84)$$

Oba powyższe wzory odnoszą się do sytuacji **ogólnej**, w której temperatury substratów i produktów nie są jednakowe: $t' \neq t''$.

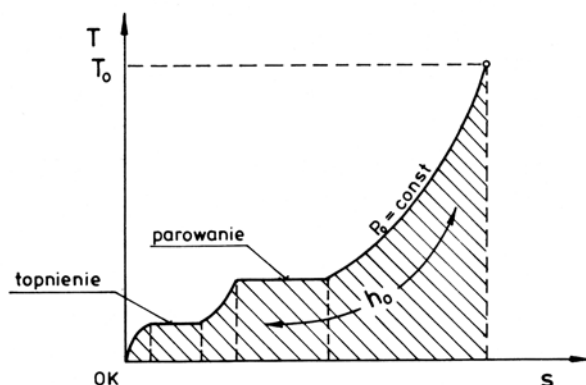
Łączenie w tych wzorach entalpii różnych gazów powoduje, że nie mogą to być entalpie odniesione do jakichś dowolnych stanów, tak jak to było dotąd, ale że muszą to być entalpie bezwzględne z włączeniem entalpii stanu odniesienia h_0 we wzorach (3.51) i (3.52).

Bezwzględna entalpia

Bezwzględna entalpia **pierwiastka chemicznego** w stanie odniesienia (standardowym) jest równa ciepłu przemiany izobarycznej zapoczątkowanej w temperaturze zera bezwzględnego*) i zakończonej w temperaturze odniesienia T_0 (rys. 12.6):

$$h_0^0 = q_p \Big|_{OK}^{T_0} \quad (12.85)$$

Związki chemiczne zbudowane są z pierwiastków, przy czym do syntezy związku z tych pierwiastków potrzebna jest pewna ilość energii. Tę ilość energii



Rys. 12.6. Ciepło izobaryczne ogrzewania substancji od temperatury zera bezwzględnego do temperatury standardowej T_0

*) Według III zasady termodynamiki osiągnięcie zera bezwzględnego nie jest możliwe – tak więc należy rozumieć, że chodzi tu o graniczną (ekstrapolowaną) wartość ciepła, jakie do tej temperatury prowadzi.

wyraża tzw. **ciepło tworzenia** związku chemicznego ΔH_p [kJ/kmol] w warunkach standardowej temperatury: $T_0 = 273 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$ lub $T_0 = 298 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$ i standardowego ciśnienia, $P_0 = P_{\text{atm}}$.

Dla pierwiastków w postaci podstawowej, np. dla: O_2 , N_2 , C (grafit) itp. ciepło tworzenia jest oczywiście równe zero, dla poszczególnych związków chemicznych można znaleźć wartości ΔH_p w poradnikach fizykochemicznych lub niektórych podręcznikach termodynamiki (np. St. Ochęduszeki „Termodynamika stosowana”).

Tak więc entalpia dowolnego związku chemicznego jest sumą entalpii pierwiastków w stanie standardowym i ciepła tworzenia tego związku:

$$h_0 = \Sigma h_0^\circ + \Delta H_p \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \right] \quad (12.86)$$

a entalpia tego związku w temperaturze różnej od standardowej:

$$h = \underbrace{\tilde{c}_p \Big|_{T_0}^T \cdot (T - T_0)}_{\text{czł. 1}} + \overbrace{(\Sigma h_0^\circ + \Delta H_p)}^{h_0} \quad (12.87)$$

Drugi człon w tym wzorze jest entalpią w stanie odniesienia h_0 która wystąpiła już we wzorach (3.51) i (3.52), a wówczas nie została bliżej określona.

Ciepło reakcji

Wprowadzając entalpie wg (12.87) do wzoru (12.84) na ciepło Q_p oddane do otoczenia przez odbywający się w systemie proces spalania otrzymuje się po prostych przekształceniach:

$$Q_p = \Sigma n' \cdot \Delta H_p' - \Sigma n'' \cdot \Delta H_p'' + \Sigma n' \tilde{c}_p \Big|_{T_0}^T \cdot (T - T_0) - \Sigma n'' \tilde{c}_p \Big|_{T_0}^T \cdot (T - T_0) \quad (12.88)$$

W trakcie przekształceń zostały zredukowane sumy entalpii pierwiastków w substratach i produktach, gdyż są one sobie równe:

$$\Sigma n_i' \cdot \Sigma h_0 = \Sigma n_i'' \cdot \Sigma h_0$$

Wzór powyższy uzyskuje prostszą postać, jeżeli różnice temperatur zapisze się w skali Celsjusza i temperaturę odniesienia ustali na poziomie $t_0 = 0^\circ\text{C}$:

$$Q_p = \underbrace{(\Sigma n' \cdot \Delta H_p' - \Sigma n'' \cdot \Delta H_p'')}_{\Delta E_{\text{CH}}} + \left(\underbrace{\Sigma n' \tilde{c}_p \Big|_0^{t'} \cdot t' - \Sigma n'' \tilde{c}_p \Big|_0^{t''} \cdot t''}_{\Delta H \sim \Delta E_{\text{TERM}}} \right) \quad (12.89)$$

Pierwsza różnica po prawej stronie wyraża zmianę **energii chemicznej**, a druga, będąc zmianą entalpii, jest proporcjonalna do zmiany **energii termicznej** w procesie spalania.

Jeżeli temperatura produktów będzie równa temperaturze substratów i obie będą równe 0°C : $t'' = t' = 0^{\circ}\text{C}$, to otrzymany z (12.89) wzór na ciepło spalania przyjmuje postać:

$$Q_{p_0} \equiv Q_s = \sum n' \Delta H_p' - \sum n'' \Delta H_p'' \quad (12.90)$$

Symbol Q_s dla ciepła spalania został przyjęty przez Polskie Normy PN dla paliw stałych i ciekłych.

Ciepło spalania jest więc ciepłem oddanym przez jednostkę ilości paliwa [kmol, kg, um^3] wtedy, gdy temperatura produktów całkowitego spalania zrówna się z temperaturą substratów, wynoszącą 0°C .

Wzór (12.90) może być stosowany wtedy, gdy znane jest ciepło tworzenia paliwa. Najczęściej jednak złożona budowa paliw zmusza do wyznaczania ciepła spalania przez **pomiar** przeprowadzany w temperaturze pokojowej $t = 25^{\circ}\text{C}$. Otrzymane wtedy ciepło spalania Q_{s_t} określa wzór (12.89), w którym pierwsze dwa człony po prawej są zgodnie ze wzorem (12.90) ciepłem spalania Q_s przy temperaturze $t = 0^{\circ}\text{C}$:

$$Q_{s_t} = Q_s + t \left(\sum n' \cdot \tilde{c}_p \Big|_0^t - \sum n'' \cdot \tilde{c}_p \Big|_0^t \right)$$

Różnica obu ciepł spalania:

$$Q_{s_t} - Q_s = t \left(\sum n' \cdot \tilde{c}_p \Big|_0^t - \sum n'' \cdot \tilde{c}_p \Big|_0^t \right) \quad (12.91)$$

jest na ogół większa od zera, ale bardzo mała – mniejsza od rozbieżności pomiarów samego ciepła spalania Q_{s_t} i 120 kJ/kg dla paliw stałych i 130 kJ/kg dla ciekłych⁹⁾.

Przykłady

1. Znając ciepła tworzenia

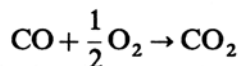
$$\text{dla CO}_2: H_p = -393\,436 \text{ kJ/kmol}$$

$$\text{dla CO: } H_p = -110\,524 \text{ kJ/kmol}$$

$$\text{dla O}_2: H_p = 0$$

odnoszące się do temperatury standardowej $298\text{K} = 25^{\circ}\text{C}$, wyznaczyć ciepło spalania dwutlenku węgla CO w tej temperaturze.

Spalanie CO odbywa się wg reakcji sumarycznej:



zatem wg (12.90):

$$\begin{aligned} Q_{s_{25^\circ}} &= [\sum n' \cdot \Delta H_p'] - [\sum n'' \cdot \Delta H_p''] = [1(-110\,524) + 0] - [-393\,436] = \\ &= +282\,912 \text{ kJ/kmol} \end{aligned}$$

To ciepło spalania ważne dla $t = 25^\circ\text{C}$ różni się od wartości dla 0°C o wielkość określoną wzorem (12.91):

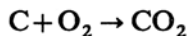
$$Q_{s_{25^\circ}} - Q_s = 25 \left(1 \cdot 29,137 + \frac{1}{2} 29,340 - 1 \cdot 36,42 \right) = 18,7 \text{ kJ/kmol}$$

czyli o 0,065%, a ciepło spalania dla temperatury standardowej 0°C wynosi:

$$Q_s = 282\,727 \text{ kJ/kmol} = 12\,450 \text{ kJ/um}^3$$

2. Ile wynosi ciepło spalania węgla pierwiastkowego C, jeżeli ciepło tworzenia C w postaci podstawowej (grafitu) wynosi 0?

Dla reakcji:



wzór (12.90) daje:

$$Q_{s_{25^\circ}} = 0 + 0 - (-393\,436) = +393\,436 \text{ kJ/kmol}$$

albo

$$Q_{s_{25^\circ}} = \frac{393\,436}{12} = 32\,786 \text{ kJ/kg}$$

Nadwyżka w stosunku do Q_s przy 0°C wynosi zgodnie z (12.91):

$$Q_{s_{25^\circ}} - Q_s = 25(1 \cdot 8,088 + 1 \cdot 29,3430 - 1 \cdot 36,423) = 25,1 \text{ kJ/kmol}$$

czyli 0,006% a ciepło spalania dla 0°C :

$$Q_s = 393\,436 - 25 = 393\,411 \text{ kJ/kmol}$$

albo

$$Q_s = \frac{393\,411}{12} = 32\,784 \text{ kJ/kg}$$

Pomiar ciepła spalania paliw stałych i ciekłych odbywa się w zamkniętym naczyniu grubościennym, tzw. bombie kalorymetrycznej, a więc przy

$$V = \text{const}$$

W tych warunkach praca $L = 0$, a z równania I zasady termodynamiki (12.80) mamy:

$$\underbrace{Q_{s_v} = U' - U''}_{(12.92)}$$

W przypadku paliw gazowych pomiar odbywa się w przepływie, czyli przy

$$P = \text{const}$$

i wtedy wzór (12.80) wraz z (12.81) i (12.82) daje:

$$Q_{s_p} = U' - U'' + P(V'' - V') = U' - U'' + P \cdot \Delta V \quad (12.93)$$

Różnica ciepł spalania określonych tymi metodami wynosi

$$Q_{s_p} - Q_{s_v} = P \cdot \Delta V \quad (12.94)$$

i dla zwykłych paliw jest znacznie mniejsza od 1%, a zbliżona jest do wielkości błędu pomiaru kalorymetrycznego. W praktyce różnica ta jest pomijana:

$$Q_{s_p} \approx Q_{s_v} = Q_s \quad (12.95)$$

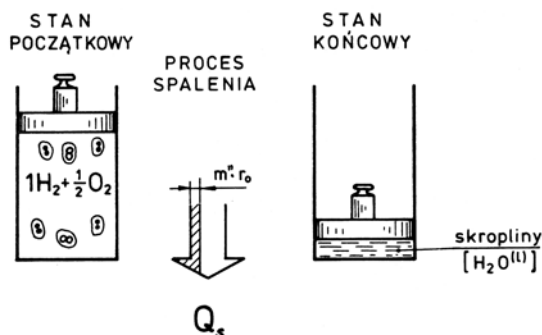
Ciepła spalania paliw stałych i ciekłych podaje tabl. 12.1, a paliw gazowych tabl. 12.6.

Wartość opałowa

Jeżeli spalanie odbywa się z tlenem **powietrza**, zamiast czystego tlenu jak na rys. 12.6, to przy spalaniu CO i C otrzymuje się takie samo ciepło spalania Q_s , jeżeli oczywiście jest tyle tlenu, by spalanie było zupełne.

Również spalanie w obecności **nadmiaru** powietrza, wyrażonego liczbą $\lambda > 1$, nie ma wpływu na zmierzone ciepło spalania Q_s – nadmiarowy tlen O_2 i cały azot są chemicznie obojętne, a ponieważ po reakcji mają tę samą temperaturę co przed reakcją, więc nie pochłonęły żadnego ciepła.

Inaczej wygląda sprawa **przy spalaniu wodoru** H_2 i paliw zawierających wodór H. Jeżeli spalanie odbywa się w czystym tlenie (rys. 12.7), to powstała para wodna H_2O podczas oziębiania do temperatury otoczenia w całości się skrapla, a ciepło skraplania tej pary



Rys. 12.7. Efekt cieplny spalania mieszanki stechiometrycznej wodoru H_2 i tlenu O_2

$$m'' \cdot r$$

jest częścią otrzymywanego ciepła spalania Q_s . Ale przy spalaniu z tlenem **powietrza** para ta pozostaje w mieszaninie z azotem i nadmiarowym tlenem. Podczas oziębiania ciśnienie składnikowe pary P_{H_2O} w pewnej temperaturze t'' staje się równe ciśnieniu nasycenia $P_s(t'')$, które przy dalszym oziębianiu obniża się wraz z temperaturą, powodując wykraplanie się nadmiaru pary wodnej. W końcowej temperaturze $t'' = t'$ pozostaje w stanie lotnym pewna masa pary odpowiadająca ciśnieniu składnikowemu

$$P_{H_2O} = P_s(t'' = t')$$

i masie spalin suchych – jak to wynika ze wzorów (11.11) i (11.17) dla gazów wilgotnych. Ze wzorów tych mamy bowiem:

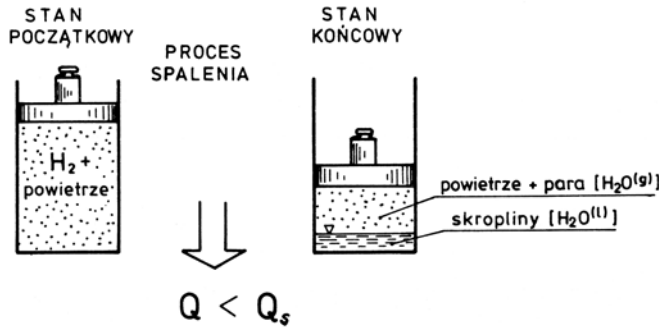
$$m''_{H_2O} = (m_p)_{\max} = m_g \cdot \frac{P_s(t'')}{P - P_s(t'')} \cdot \frac{M_p}{M_g} \quad (12.96)$$

Ilość H_2O pozostającego w stanie pary suchej nasyconej jest, jak widać, tym większa, im wyższa jest temperatura spalin t'' i im większa jest masa spalin suchych m_g . Ta ostatnia zależy zgodnie z (12.71) od liczby nadmiaru powietrza λ .

Im więc wyższa temperatura spalin oraz im wyższy nadmiar powietrza, tym mniej pary się wykrapla i tym mniej ciepła:

$$Q < Q_s$$

oddają reagenty (rys. 12.8). W przypadku granicznym, np. przy dostatecznie dużym nadmiarze powietrza, całe H_2O pozostaje parą (mimo $t'' = t'$), nic się nie wykrapla i otrzymane ciepło skraplania jest mniejsze o $m''_{H_2O} \cdot r_0$.



Rys. 12.8. Efekt ciepły spalania wodoru H_2 z tlenem powietrza

Tak zmniejszone ciepło spalania nazywa się **wartością opałową Q_i** :

$$Q_i = Q_s - m'' \cdot r_o \quad [\text{kJ/kg pal.}] \quad (12.97)$$

Dla paliw stałych i ciekłych o znanym składzie elementarnym jest:

$$m''_{H_2O} = 18 \frac{H}{2} + W = 9H + W \quad [\text{kg/kg pal.}] \quad (12.98)$$

Ciepło skraplania pary wodnej dla temperatury $t_o = 0^\circ\text{C}$ wynosi $r_o = 2501 \text{ kJ/kg}$, dla $t_o = 25^\circ\text{C}$: $r_o = 2442 \text{ kJ/kg}$.

Przykład

Wyznaczyć wartość opałową wodoru H_2 , dla którego ciepło spalania $Q_s = 268\,168 \text{ kJ/kmol}$ w temperaturze odniesienia 0°C .

Przy spalaniu $1 \text{ kmol } H_2$ powstaje 1 kmol , czyli $18 \text{ kg } H_2O$.

Zatem

$$Q_i = 268\,168 - 18 \cdot 2501 = 241\,150 \text{ kJ/kmol } H_2$$

albo

$$Q_i = \frac{241\,150}{2} = 120\,575 \text{ kJ/kg } H$$

Przybliżone wzory użytkowe

Wartość opałową, jak również ciepło spalania paliwa o znanym składzie elementarnym można wyznaczyć ze wzorów przybliżonych.

Dla paliw stałych i ciekłych dobre wyniki, daje tzw. formuła związkowa^{*)}, czyli wzór Dulonga:

$$Q_i = 33\,800 \cdot C + 120\,000 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 10\,400 S_p - 2500 W \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] \quad (12.99)$$

Jest on oparty na upraszczającym założeniu, że paliwo składa się z oddzielnych pierwiastków i ich wartości opałowe są tu współczynnikami liczbowymi (por. obliczone uprzednio wartości opałowe C i H) Mimo to wzór ten daje wyniki o błędzie najczęściej mniejszym od 2% w przypadku węgla kamiennego, brunatnego drewna, torfu, alkoholi, fenoli, aldehydów, ketonów i estrów. Dla olejów naftowych i smołowych lepszy jest wzór Boiego:

$$Q_i = 35\,150 \cdot C + 94\,100 \cdot H + 10\,460(S - O) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] \quad (12.100)$$

a dla ciekłych węglowodorów, tegoż autora, wzór następujący

$$Q_i = 35\,150 \cdot C + 94\,200 \cdot H \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] \quad (12.101)$$

Paliwa gazowe są mieszaninami gazów palnych (tabl. 12.4), i dla nich oblicza się wartość opałową dokładnie używając wartości opałowych poszczególnych składników:

$$Q_i = \sum Q_{i_1} \cdot r_i \left[\frac{\text{kJ}}{\text{um}^3} \right] \quad (12.102)$$

gdzie: Q_{i_1} kJ/um³, – wartość opałowa składnika (tabl. 12.6),

r_i [–] – udział objętościowy składnika.

Wzory Rosina-Fehlinga pozwalają obliczyć minimalne ilości powietrza $V_{p_{\min}}$ i spalin $V_{sp_{\min}}$ dla paliwa o znanej wartości opałowej, a nieznanym składzie chemicznym. Na taką możliwość wskazują wzory: (12.16) na $V_{p_{\min}}$, (12.31) na $V_{sp_{\min}}$ i (12.99) na Q_i – wszystkie te wielkości zdeterminowane są przez skład pierwiastkowy paliwa, który odgrywa w nich rolę parametru matematycznego. Eliminacja tego parametru prowadzi do zależności $V_{p_{\min}} = f_1(Q_i)$ i $V_{sp_{\min}} = f_2(Q_i)$, dla poszczególnych grup paliw o zbliżonym składzie chemicznym.

^{*)} Od nazwy Związku Inżynierów Niemieckich (V.D.I), który swego czasu tę formułę zalecał do stosowania.

Tablica 12.6

Ciepła spalania Q_e i wartości opałowe Q_i gazów palnych dla um^3 przy 100 kPa i 0°C

Rodzaj gazu		Q_e [kJ/ um^3]	Q_i [kJ/ um^3]
Wodór	H_2	12 601	10 617
Tlenek węgla	CO	12 49	12 449
Metan	CH_4	39 232	35 266
Acetylen	C_2H_2	57 704	55 721
Etylen	C_2H_4	62 682	58 717
Etan	C_2H_6	68 729	62 780
Propan	C_3H_8	97 821	89 890
Butan	C_4H_{10}	126 821	116 906

Dla paliw stałych:

$$V_{p_{\min}} = 0,507 + 0,245 \frac{Q_i}{1000} \left[\frac{\text{um}^3}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.103)$$

$$V_{sp_{\min}} = 1,39 + 0,230 \frac{Q_i}{1000} \left[\frac{\text{um}^3}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.104)$$

Dla paliw ciekłych (bez benzyny):

$$V_{p_{\min}} = 1,72 + 0,213 \frac{Q_i}{1000} \left[\frac{\text{um}^3}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.105)$$

$$V_{sp_{\min}} = 0,2685 \frac{Q_i}{1000} \left[\frac{\text{um}^3}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.106)$$

Dla paliw gazowych bogatych:

$$V_{p_{\min}} = 0,264 \frac{Q_i}{1000} - 0,25 \left[\frac{\text{um}^3}{\text{um}^3 \text{ pal.}} \right] \quad (12.107)$$

$$V_{sp_{\min}} = 0,276 \frac{Q_i}{1000} + 0,25 \left[\frac{\text{um}^3}{\text{um}^3 \text{ pal.}} \right] \quad (12.108)$$

Dla paliw gazowych ubogich:

$$V_{p_{\min}} = 0,212 \frac{Q_i}{1000} \left[\frac{\text{um}^3}{\text{um}^3 \text{ pal.}} \right] \quad (12.109)$$

$$V_{sp_{\min}} = 1,01 + 0,1755 \frac{Q_i}{1000} \left[\frac{\text{um}^3}{\text{um}^3 \text{ pal.}} \right] \quad (12.110)$$

Objętości w powyższych wzorach odnoszą się do 100 kPa i 0°C (kiedy 1 kmol ma 22,71 um³).

Użycie tych wzorów bardzo upraszcza obliczenia spalania, dając wyniki przybliżone, ale o wystarczającej dla celów technicznych dokładności.

12.6. Bilans energii urządzeń spalających

Urządzenia spalające są termodynamicznymi systemami **otwartymi**, gdyż ich granice przecinają strumienie: paliwa, powietrza, spalin i popiołu. Rozpatrujemy je zawsze w stanie **ustalonym** w czasie. Zatem wg wzoru (2.21) jest przy $E_{\text{SYST}} = \text{const}$: $dE_{\text{SYST}} = \Delta E_{\text{SYST}} = 0$ i równanie bilansu energii składa się z dwu sum: strumienia energii doprowadzonych \dot{E}_d i strumienia energii wyprowadzonych \dot{E}_w .

Badając urządzenie, w którym ma miejsce spalanie, trzeba się zawsze liczyć z tym, że może to być spalanie **niezupełne i niecałkowite**.

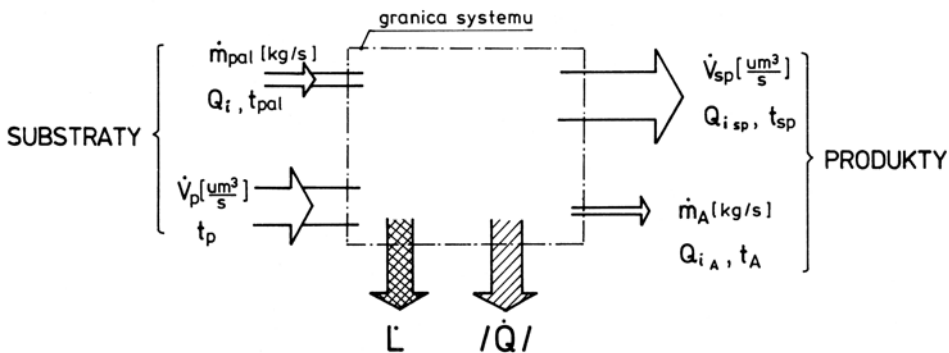
Miarą spalania niezupełnego jest „wartość opałowia spalin”:

$$Q_{i_{sp}} = \frac{[\text{CO}]}{100} Q_{i_{\text{CO}}} + \frac{[\text{H}_2]}{100} Q_{i_{\text{H}_2}} + \dots + [\text{C}] Q_{i_{\text{k}}} \quad (12.111)$$

We wzorze tym udziały objętościowe składników palnych w spalinach suchych [-] wyrażone są w [%], [C] [kg/um³] jest masą sadzy i koksiku lotnego przypadającą na 1 um³ spalin suchych, a $Q_{i_{\text{k}}}$ zmierzoną wartością opałowia tej substancji stałej.

Miarą niecałkowitego spalania jest „wartość opałowia popiołu” zmierzona laboratoryjnie na próbce pobranej ze strumienia popiołu: Q_{i_A} [kJ/kg].

Jest oczywiste, że w poprawnie działającym urządzeniu spalającym obie te „wartości opałowe” powinny być równe zero. Ich istnienie charakteryzuje ilościowo **energię chemiczną** strumieni spalin i popiołu, tak jak wartość opałowia paliwa Q_w charakteryzuje energię chemiczną strumienia paliwa.



Rys. 12.9. Schemat bilansu energii systemu, w którym zachodzi spalanie

Energie termiczne wszystkich strumieni substancjalnych charakteryzują temperatury tych strumieni. W bilansie systemu otwartego energia termiczna występuje, jak wykazano w rozdziale 2.2, pod postacią entalpii:

$$h = \underline{u} + Pv = c_p \Big|_{t_0}^t \cdot (t - t_0)$$

Tak więc zestawiając strumienie energii doprowadzonych (po lewej) z odprowadzonymi (po prawej), otrzymujemy – przy zachowaniu oznaczeń z rys. 12.9 – następujące równanie:

$$\begin{aligned} & \dot{V}_p C_{p_p} \Big|_0^{t_p} \cdot t_p + \dot{m}_{pal} (c_{pal} t_{pal} + Q_w) = \\ & = |\dot{Q}| + \dot{L} + \dot{V}_{sp} \left(C_{p_{sp}} \Big|_0^{t_{sp}} \cdot t_{sp} + Q_{i_{sp}} \right) + \dot{m}_A \left(C_A \Big|_0^{t_A} \cdot t_A + Q_{i_A} \right) \quad [\text{kW}] \quad (12.112) \end{aligned}$$

Dla uniknięcia nieporozumień zastosowano przy \dot{Q} znak bezwzględnej wartości – ciepło jest przy spalaniu zawsze oddawane. Wyodrębniając z tego równania energię oddaną na sposób ciepła $|\dot{Q}|$ i na sposób pracy \dot{L} , otrzymujemy po pewnym dalszym przekształceniu następujące równanie:

$$\begin{aligned} |\dot{Q}| + \dot{L} = & (\dot{m}_{pal} Q_i - \dot{V}_{sp} Q_{i_{sp}} - \dot{m}_A Q_{i_A}) + \\ & + \left(\dot{m}_{pal} c_{pal} t_{pal} + \dot{V}_p C_{p_p} \Big|_0^{t_p} \cdot t_p \right) - \left(\dot{V}_{sp} C_{p_{sp}} \Big|_0^{t_{sp}} t_{sp} + \dot{m}_A c_A \Big|_0^{t_A} \cdot t_A \right) \quad (12.113) \end{aligned}$$

Pierwszy człon w nawiasie po prawej jest strumieniem rzeczywiście wyzwolonej energii chemicznej $\Delta \dot{E}_{CH}$, drugi strumieniem entalpii substratów \dot{H}' , a ostatni strumieniem entalpii produktów \dot{H}'' . Ogólniejszy zapis tego jest więc następujący:

$$|\dot{Q}| + \dot{L} = \Delta E_{CH} + \dot{H}' - \dot{H}'' \quad (12.114)$$

Ciepło oddane $|\dot{Q}|$ składa się z części oddanej użytkowo \dot{Q}_{uz} i z części oddanej (traconej) do otoczenia:

$$|\dot{Q}| = \dot{Q}_{uz} + \dot{Q}_{ot} \quad (12.115)$$

a strumień energii oddanej na sposób pracy jest strumieniem pracy wewnętrznej \dot{L}_i wykonywanej przez spaliny na ruchomych częściach silnika.

Uwzględniając to i łącząc wszystkie elementy ujemne po prawej stronie we wspólny nawias, obejmujący strumienie energii „tracone” na rzecz otoczenia, otrzymuje się bardzo pożyteczną formę równania bilansu energii:

$$\dot{Q}_{uz} + \dot{L}_i = \dot{m}_{pal} Q_{i_{pal}} + \left(\dot{m}_{pal} c_{p_{pal}} \int_0^{t_{pal}} \cdot t_{pal} + \dot{V}_p C_{p_p} \int_0^{t_p} \cdot t_p \right) -$$

$$- \left[\dot{V}_{sp} \left(C_{p_{sp}} \int_0^{t_{sp}} \cdot t_{sp} + Q_{i_{sp}} \right) + \dot{m}_A \left(c_A \int_0^{t_A} \cdot t_A + Q_{i_A} \right) + \dot{Q}_{ot} \right] \quad (12.116)$$

który można zapisać skrótowo i bardziej przejrzysto następująco:

$$\dot{Q}_{uz} + \dot{L}_i = \dot{E}_{CH} + \dot{H}' - \dot{S} \quad (12.117)$$

przy czym strumień strat:

$$\dot{S} = \dot{V}_{sp} \left(C_{p_{sp}} \int_0^{t_{sp}} \cdot t_{sp} + Q_{i_{sp}} \right) + \dot{m}_A \left(c_A \int_0^{t_A} \cdot t_A + Q_{i_A} \right) + \dot{Q}_{ot} \quad (12.118)$$

Warto zwrócić uwagę na to, że energie wynoszone przez strumienie spalin i popiołu składają się z części termicznej, wyrażonej entalpią $\left(C_{p_i} \int_0^{t_i} \cdot t_i \right)$, i części chemicznej, wyrażonej wartością opałową Q_{i_i} .

Równanie (12.117) pokazuje wyraźnie, że uzyskiwany efekt energetyczny: $\dot{Q}_{uz} + \dot{L}_i$ jest tym większy, im większy jest strumień paliwa, jego wartość opałowa i temperatura, a także temperatura powietrza oraz im mniejszy jest strumień strat energii \dot{S} wg (12.118).

Przykłady identyfikacji poszczególnych strumieni substancji i energii w silniku spalinowym z wtryskiem paliwa i jego samoczynnym zapłonem oraz w przemysłowej wytwornicy pary, opalanej węglem na ruszcie taśmowym podają rysunki 12.10 i 12.11.

równy użytecznemu ciepłu $\dot{Q}_{uż}$ w wytwornicach pary, kotłach wodnych i w komorach spalania lub paleniskach piecowych.

Wyznaczenie powyższych wielkości pozwala na **bezpośrednie** określenie sprawności badanego urządzenia.

Można jednak za pomocą któregoś z równań (12.113)...(12.117) wyeliminować \dot{L}_i albo $\dot{Q}_{uż}$ i zastąpić je we wzorze na sprawność przez pozostałe składniki bilansu cieplnego, m.in. przez strumienie energii traconych \dot{S} wg (12.118). Otrzymuje się wtedy wzory na sprawność wyznaczoną **pośrednio**. Mają one tę zaletę, że dostarczają, poza wielkością sprawności, jeszcze informację o stratach, co pozwala na wskazanie od razu przyczyn ew. niskiej sprawności.

Rozpatrzmy kolejno typowe urządzenia spalające i ich sprawności.

Silniki spalinowe

Pożądaną postacią oddawanej przez system energii jest tu praca, a w ruchu ciągłym strumień pracy wewnętrznej \dot{L}_i wykonywanej przez spaliny na przemieszczanych częściach silnika, tj. na tłoku w silniku tłokowym, a na łopatkach wirnika w silniku turbospalinowym.

Zatem sprawność silnika spalinowego wyraża się wzorem:

$$\eta_i = \frac{\dot{L}_i}{\dot{E}_{CH}} = \frac{\dot{L}_i}{\dot{m}_{pal} Q_i} \quad (12.119)$$

i jest to tzw. **sprawność wewnętrzna**^{*)}.

Jeżeli uwzględni się ubytek mocy na dysypację energii mechanicznej w łożyskach, przegubach i na napędy różnych urządzeń pomocniczych, to otrzyma się moc użyteczną \dot{L}_e mierzoną na sprzęgle silnika. Z nią wiąże się pojęcie sprawności użytecznej (efektywnej):

$$\eta_e = \frac{\dot{L}_e}{\dot{m}_{pal} Q_i} \quad (12.120)$$

W praktyce jednak zamiast sprawności, używa się często pojęcia: zużycie jednostkowe paliwa:

$$\frac{\dot{m}_{pal}}{\dot{L}_e} = \frac{1}{\eta_e Q_i} \left[\frac{\text{kg}}{\text{kWs}} \equiv \frac{\text{kg}}{\text{kJ}} \right] \quad (12.121)$$

które jest, jak widać, odwrotnie proporcjonalne do sprawności.

^{*)} Podana w rozdziale 4.4 sprawność indykowana, też oznaczona przez η_i i wyrażona wzorem (4.57), ma w mianowniku pracę idealnego (porównawczego) obiegu $L_{ob} = Q_d - Q_w$ (a nie, jak tu, energię doprowadzoną: $Q_d = E_{CH}$), podobnie jak to jest w przypadku sprawności wewnętrznej silnika parowego wg (9.35), gdzie w mianowniku figuruje praca L_e idealnego (izentropowego) silnika. Istnieje tu dwuznaczność terminologiczna pogłębiona przez to, że sprawność indykowana nazywana jest również sprawnością wewnętrzną.

Moc wewnętrzną \dot{L}_i można we wzorze (12.119) zastąpić przez wyrażenie (12.117), w którym kładziemy oczywiście $\dot{Q}_{uz} = 0$:

$$\dot{L}_i = \dot{E}_{CH} + \dot{H}' - \dot{S}$$

Otrzymujemy w ten sposób wzór na sprawność wewnętrzną wyznaczoną pośrednio:

$$\eta_i = 1 - \frac{\dot{S} - \dot{H}'}{\dot{m}_{pal} Q_i} \quad (12.122)$$

Sprawności wewnętrzne wyrażone w procentach wynoszą orientacyjnie:

- silników z zapłonem samoczynnym (zs) 30–60%
- silników z zapłonem iskrowym (zi) 20–35%
- silników turbospalinowych 20–40%

Najwyższe sprawności osiąmane są przez silniki (zs) dużych mocy: okrętowe i stacjonarne (energetyczne).

Wytwornice pary

Wytwarzanie pary polega na izobarycznym zwiększeniu entalpii wody zasilającej aż do otrzymania entalpii pary o żądanej temperaturze. Ten przyrost entalpii wyznacza się przez pomiar parametrów pary i wody oraz strumienia masy wody lub pary \dot{m} [kg/s]:

$$\dot{H}_2 - \dot{H}_1 = \dot{m}(h_2 - h_1) = \dot{Q}_{uz} \quad (12.123)$$

Zatem sprawność kotła parowego:

$$\eta_k = \frac{\dot{m}(h_2 - h_1)}{\dot{m}_{pal} Q_i} \quad (12.124)$$

Korzystając ze wzoru (12.117), w którym kładziemy oczywiście $\dot{L}_i = 0$, otrzymujemy:

$$\dot{Q}_{uz} = \dot{E}_{CH} + \dot{H}' - \dot{S}$$

Wstawienie tego do (12.123), a następnie do (12.124) daje wzór na sprawność kotła wyznaczoną **pośrednio**:

$$\eta_k = 1 - \frac{\dot{S} - \dot{H}'}{\dot{m}_{pal} Q_i} \quad (12.125)$$

Sprawności kotłów wynoszą: 50–94%, przy czym najwyższe wartości osiąmane są przez kotły energetyczne o dużej wydajności, opalane gazem ziemnym.

Kotły wodne

W tym przypadku celem urządzenia jest podniesienie temperatury wody, bez zmiany stanu skupienia. Zatem:

$$\dot{Q}_{uz} = \Delta \dot{H}_w = \dot{m}_w c_w \int_{t'_w}^{t''_w} (t''_w - t'_w) \quad (12.126)$$

a sprawność:

$$\eta_{KW} = \frac{\dot{m}_w c_w \int_{t'_w}^{t''_w} (t''_w - t'_w)}{\dot{m}_{pal} Q_i} \quad (12.127)$$

Komory spalania

Komory spalania silników turbospalinowych i pieców przemysłowych oraz paleniska (na paliwa stałe) tych pieców mają za zadanie dostarczyć spalin o wysokiej temperaturze. Zatem celem jest tu przyrost entalpii spalin względem entalpii substratów, a wyrażenie na sprawność ma postać:

$$\eta_{KS} = \frac{\dot{H}_{sp} - \dot{H}'}{\dot{m}_{pal} Q_i} \quad (12.128)$$

Przystępując do wyprowadzenia wzoru do pośredniego wyznaczania sprawności, zauważamy, że w rozpatrywanym przypadku $\dot{L}_1 = 0$ i $\dot{Q}_{uz} = 0$, następnie we wzorze (12.117), którym się posługujemy, wyodrębniamy ze strumienia strat \dot{S} wg wzoru (12.118) pierwszy człon będący strumieniem entalpii spalin \dot{H}_{sp} i otrzymujemy:

$$0 = \dot{E}_{CH} + \dot{H}' - \dot{H}_{sp} - \dot{S}_0$$

albo

$$\dot{H}_{sp} - \dot{H}' = \dot{E}_{CH} - \dot{S}_0$$

gdzie:

$$\dot{S}_0 = \dot{m}_A \left(c_A \int_0^{t_A^A} t_A + Q_{iA} \right) + \dot{Q}_{ot}$$

Tak więc wzór na sprawność wyznaczaną pośrednio jest następujący:

$$\eta_{KS} = 1 - \frac{\dot{S}_0}{\dot{m}_{pal} Q_i} \quad (12.129)$$

Sprawności komór spalania i wynoszą od 90 do 99%.

12.8. Temperatura spalania

Temperaturą spalania albo temperaturą płomienia nazywamy temperaturę spalin otrzymanych w wyniku spalania, podczas którego nie ma umyślnego odprowadzania energii. To ostatnie wyklucza odprowadzanie energii na sposób pracy ($\dot{L}_i = 0$) i ciepła użytecznego ($\dot{Q}_{uz} = 0$) – dlatego temperaturę tę nazywa się **adiabaticzną** temperaturą spalania wzgl. płomienia.

Temperaturą spalania jest więc temperatura **spalin** zaraz po ich powstaniu. Można ją obliczyć z równania bilansu energii (12.116), w którym lewa strona zgodnie z podanym założeniem jest równa zero. Po prostym przekształceniu otrzymuje się:

$$t_{sp} = \frac{\dot{m}_{pal} Q_i + \dot{m}_{pal} c_{pal} t_{pal} + \dot{V}_p C_{pp} \int_0^{t_p} t_p - \dot{V}_{sp} Q_{i_{sp}} - \dot{m}_A \left(c_A \int_0^{t_A} t_A + Q_{i_A} \right) - \dot{Q}_{ot}}{\dot{V}_{sp} C_{p_{sp}} \int_0^{t_{sp}} t_{sp}}$$

a dzieląc licznik i mianownik prawej strony przez \dot{m}_{pal} dochodzi się do ostatecznego wzoru:

$$t_{sp} = \frac{Q_i + c_{pal} t_{pal} + V_p C_{pp} \int_0^{t_p} t_p - V_{sp} Q_{i_{sp}} - A \left(c_A \int_0^{t_A} t_A + Q_{i_A} \right) - \frac{\dot{Q}_{ot}}{\dot{m}_{pal}}}{V_{sp} C_{p_{sp}} \int_0^{t_{sp}} t_{sp}} \quad (12.130)$$

Pozwala on wyznaczyć temperaturę spalania w warunkach **rzeczywistych** dla paliw stałych i ciekłych. W przypadku paliw gazowych nie ma popiołu: $A = 0$, a wielkości takie jak Q_i , V_p i V_{sp} odniesione są do 1 um^3 paliwa gazowego; również straty ciepłne są tak zrelatywizowane: $\dot{Q}_{ot}/\dot{V}_{pal}$ [$\text{kJ}/\text{um}^3 \text{ pal. g.}$].

Wszystkie człony ujemne po prawej stronie równania (12.130) stanowią względne (na 1 kg paliwa) straty procesu i powodują obniżenie temperatury spalania.

Wówczas gdy suma strat względnych:

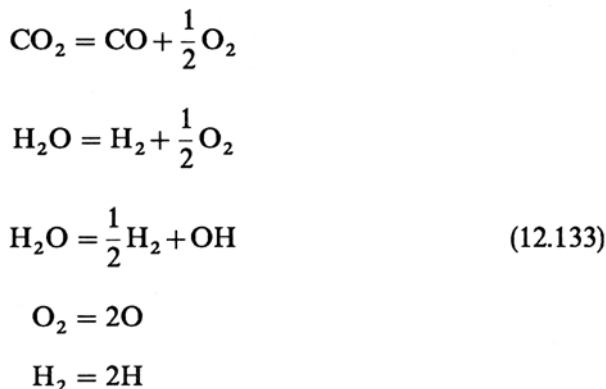
$$S = V_{sp} Q_{i_{sp}} + A \left(c_A \Big|_0^{t_A} t_A + Q_{i_A} \right) + \frac{Q_{ot}}{\dot{m}_{pal}} \quad (12.131)$$

dąży do zera, temperatura spalania dąży do wartości maksymalnej. Ta, w ten sposób określona, **teoretyczna temperatura spalania (płomienia)** wynosi:

$$t_{sp_{max}} = \frac{Q_i + c_{pal} t_{pal} + \dot{V}_p C_{pp} \Big|_0^{t_p} \cdot t_p - Q_{dys}(t_{sp})}{V_{sp} C_{p_{sp}} \Big|_0^{t_{sp}}} \quad (12.132)$$

We wzorze tym występuje ujemne ciepło **dysocjacji** Q_{dys} , którego nie było w równaniu bilansu i we wzorze (12.130), który jednak w tej formie (bez Q_{dys}), może być stosowany jedynie do temperatur nie przekraczających ok. 1500°C (przy wyższych ciśnieniach nawet do jeszcze wyższych temperatur).

W wyższych od 1500°C temperaturach zauważalna się staje **dysocjacja (rozpad)** CO_2 i H_2O , a w jeszcze wyższych O_2 i H_2 wg następujących równań:



W wysokich temperaturach powstają ponadto tlenki azotu, a zwłaszcza NO:



w ilościach dla temperatury spalania mało istotnych, ale szkodliwych dla środowiska przyrodniczego.

Procesy powyższe są endotermiczne, tzn. pochłaniają energię tak więc łączne ciepło dysocjacji trzeba we wzorze (12.132) i ew. (12.130) odjąć. Ciepło to zależy od temperatury spalin: $Q_{dys} = f(t_{sp})$, bowiem stopnie przereagowania reakcji (12.133) i (12.134) wzrastają z temperaturą. Jak już powiedziano, dla temperatur poniżej 1500°C, są one pomijalnie małe.

Ciepło dysocjacji Q_{dys} pojawia się jako odrębna pozycja we wzorach na $t_{sp_{max}}$ i ew. t_{sp} dlatego, że zastąpiono dokładną zmianę energii chemicznej wyrażoną ciepłem reakcji wg (12.89) przez wygodniejsze w zagadnieniach technicznych wartości opałowe paliwa, spalin i popiołu a także ciepło dycocjacji, które jednak w bilansie energii (12.113) nie występuje, gdyż przy zwyczajnych temperaturach, w jakich spaliny opuszczają urządzenia spalające, dysocjacja jest znikomo mała (jeżeli nawet była znaczna na początku spalania, to podczas obniżania temperatury następuje redysocjacja polegająca na tym, że reakcje (12.133) przebiegają z powrotem z prawa w lewo).

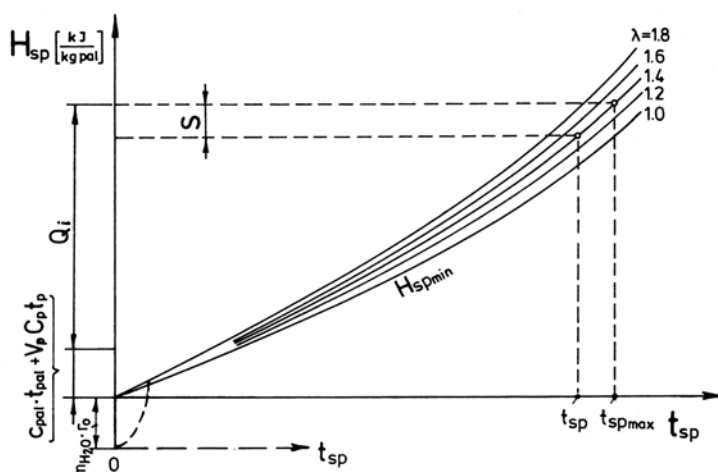
Obliczenie temperatury wzorami (12.130) i (12.132) jest utrudnione wskutek występowania w mianownikach ciepła właściwego spalin $C_{p_{sp}}$ zależnego od t_{sp} . Zmusza to do stosowania metody próby i błędu. Obliczenia można jednak ułatwić przez zastosowanie wykresu entalpia – temperatura: $H-t$ dla spalin. **Wykresy $H-t$ dla spalin** sporządza się dla spalin określonego paliwa. Entalpie spalin wyraża wzór:

$$H_{sp} = V_{sp} C_{p_{sp}} \int_0^{t_{sp}} \cdot t_{sp} + Q_{dys} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.135)$$

albo lepiej

$$H_{sp} = [V_{sp_{min}} + (\lambda - 1) V_{p_{min}}] C_{p_{sp}} \int_0^{t_{sp}} \cdot t_{sp} + Q_{dys} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.136)$$

Jest ona przy danym paliwie, a więc danym składzie spalin i danych $V_{sp_{min}}$ i $V_{p_{min}}$, zależna wyłącznie od temperatury t_{sp} i liczby nadmiaru powietrza λ (również Q_{dys} zależy od tych dwu wielkości). Można więc obliczyć i wykreślić tę zależność uzyskując wykres podany na rys. 12.12. W obszarze wyższych temperatur krzywe wykazują silniejsze zakrzywienie do góry – spowodowane to jest zwiększeniem entalpii przez ciepło dysocjacji.



Rys. 12.12. Wykres entalpia – temperatura dla spalin

W temperaturach poniżej 100°C, wskutek wykraplania pary wodnej, krzywa powinna mieć przebieg wg linii kreskowanej – entalpia spalin jest tam obniżona o ciepło skraplania, ale obszar ten ma małe zastosowanie praktyczne i szczegól ten jest na ogół pomijany.

Dla wyznaczenia temperatury spalania wchodzi się do wykresu z entalpią H_{sp} wynikającą ze wzoru (12.130):

$$H_{sp} = Q_i + c_{pal} t_{pal} + V_p C_{p,p} \int_0^{t_p} \cdot t_p - S \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg pal.}} \right] \quad (12.137)$$

i na przecięciu z krzywą o odpowiedniej wartości λ uzyskuje poszukiwaną wartość t_{sp} .

Jeżeli straty się pominię: $S = 0$, to ta sama procedura daje teoretyczną temperaturę spalania $t_{sp,max}$.

W literaturze można spotkać uniwersalny wykres $H-t$, zaproponowany przez **Rosina** i **Fehlinga** z entalpią odniesioną do 1 kmol albo do 1 um³ spalin. Jest on ważny w przybliżeniu dla dowolnego paliwa spalane go z tlenem powietrza. Opiera się on na spostrzeżeniu, że molowe wartości opałowe węgla C i wodoru H₂ odniesione do minimalnych ilości spalin, jakie z nich powstają, są prawie takie same:

$$\text{dla C: } \frac{Q_i}{V_{sp,min}} = \frac{393\,411}{1 + 0,79 \frac{1}{0,21}} = 82\,616 \text{ kJ/kmol}$$

$$\text{dla H}_2: \frac{Q_i}{V_{sp,min}} = \frac{241\,152}{1 + \frac{0,79}{2 \cdot 0,21}} = 83\,706 \text{ kJ/kmol}$$

Jak widać, różnica wynosi zaledwie 1,3%.

To samo dotyczy ciepł molowych spalin z C i H₂ spalonych z tlenem powietrza. Na przykład dla spalin składających się z 21% CO₂ i 79% N₂ jest:

$$\checkmark \int_0^{1500^\circ} = 0,21 \cdot 52,6 + 0,79 \cdot 32,5 = 36,7 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$

a dla H₂O i N₂:

$$\checkmark \int_0^{1500^\circ} = \frac{1}{1,21} (2 \cdot 0,21 \cdot 41,5 + 0,79 \cdot 32,5) = 35,6 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$

co daje różnicę 3,1%.

Zbliżenie do siebie molowych wartości opałowych i ciepł właściwych spalin pochodzących z C i H₂ spowodowane jest tym, że 1 kmol tlenu z powietrza wytwarza również 1 kmol CO₂, ale podwójną liczbę kilomoli H₂O.

Paliwa techniczne są, jak wiadomo, związkami węgla i wodoru w różnych proporcjach. Skoro ciepła molowe spalin z nich powstałych są praktycznie biorąc takie same, to również

molowe entalpie spalin są takie same dla różnych paliw. Pozwala to na wykreślenie krzywych wg wzoru (12.135) lub (12.136), ale z odniesieniem entalpii spalin do 1 kmol albo do 1 um³ tych spalin:

$$h_{sp} = \frac{H_{sp}}{V_{sp}} = C_{p,sp} \Big|_0^{t_{sp}} \cdot t_{sp} + \frac{Q_{dys}}{V_{sp, \min} + (\lambda - 1) V_{p, \min}} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{um}^3} \right]$$

Ciepło dysocjacji nie ulega większym zmianom przy zmianie stosunku C do H w paliwie, z czym wiąże się odpowiedni stosunek CO₂ do H₂O w spalinach – oba te gazy dają bardzo zbliżone wartości Q_{dys}.

Należy zauważyć, że do wyznaczenia V_{p, min} i V_{sp, min} również nie jest konieczna znajomość składu chemicznego paliwa – wystarcza do tego wartość opałowa Q_i w połączeniu ze wzorami Rosina i Fehlinga (12.103) ... (12.110).

Przy korzystaniu z uniwersalnego wykresu h-t dla spalin konieczne jest odniesienie wyrażenia (12.137) do objętości spalin:

$$h_{sp} = \frac{Q_i + c_{pal} t_{pal} + V_p C_{pp} t_p - S}{V_{sp}} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{um}^3} \right]$$

13. TERMODYNAMIKA PRZEPIYWÓW

13.1. Podstawowe równania i pojęcia

Przedmiotem termodynamiki przepływów są ustalone w czasie, jednowymiarowe przepływy płynów ściśliwych. Ściślność, czyli zmianę gęstości, albo – co na jedno wychodzi – objętości właściwej, trzeba uwzględnić przy rozpatrywaniu przepływu gazu lub pary. Płyny te podczas przepływu przez kanał doznają zmiany stanu, czyli odbywają jakąś przemianę – przeważnie przemianę **adiabatyczną**.

Podstawowe równania składające się na opis matematyczny przepływu, a więc: równanie ciągłości (zachowania ilości substancji) i równanie energii (I zasady termodynamiki dla systemu otwartego) należy zatem uzupełnić o równanie przemiany odbywanej przez płyn.

Rozpatrywanego w mechanice płynów równania ruchu (zachowania pędu) nie bierze się pod uwagę – rozkład prędkości na przekroju kanału nie jest potrzebny. Wystarczy znajomość prędkości średniej (rys. 13.1):

$$w_{\text{sr}} = \frac{1}{A} \int_A w dA \quad (13.1)$$

gdzie: w [m/s] – lokalna prędkość strugi na powierzchni przekroju, który w przypadku kanału okrągłego jest pierścieniem o elementarnie małej szerokości:

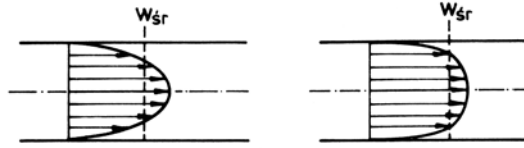
$$dA = 2\pi r \cdot dr \quad (13.2)$$

A [m²] – jest całkowitą powierzchnią przekroju poprzecznego kanału: dla kanału okrągłego jest oczywiście $A = \pi r^2$.

Równanie ciągłości dla przepływu jednowymiarowego wyraża się prostym wzorem:

$$\dot{m} = A \cdot w_{\text{sr}} \cdot \rho = \text{const} \quad (13.3)$$

W dalszym ciągu posługiwać się będziemy wyłącznie prędkościami średnimi, wobec czego możemy pominąć indeks „sr”, kładąc w to miejsce numer przekroju:



Rys. 13.1. Prędkość średnia na tle rozkładu prędkości lokalnych w przepływie laminarnym i turbulentnym

$$\dot{m} = A_1 w_1 \rho_1 = A_2 w_2 \rho_2 = Aw\rho = \text{const} \quad (13.4)$$

Logarytmując obustronnie równanie (13.3), otrzymuje się:

$$\ln \dot{m} = \ln(Aw\rho) = \ln A + \ln w + \ln \rho$$

Następnie różniczkujemy obustronnie to wyrażenie i dochodzimy do wzoru:

$$0 = \frac{dA}{A} + \frac{dw}{w} + \frac{d\rho}{\rho}$$

który jest różniczkową postacią jednowymiarowego równania ciągłości

$$\frac{dA}{A} + \frac{dw}{w} + \frac{d\rho}{\rho} = 0 \quad (13.5)$$

Równanie energii, a właściwie: zachowania ilości energii, jest po prostu równaniem I zasady termodynamiki dla systemu otwartego, jakim jest rozpatrywany kanał, np. z rys. 13.2, w którym zachodzi proces **ustalony** w czasie:

$$\dot{Q} = \dot{m} \left[h_2 - h_1 + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} + g(y_2 - y_1) \right] + \dot{L} \quad (13.6)$$

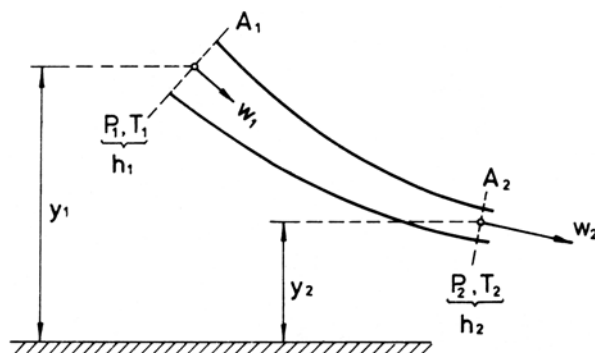
przy czym \dot{Q}_{1-2} jest strumieniem ciepła doprowadzanym między przekrojami 1 i 2.

Rozpatrywany system nie wykonuje pracy zewnętrznej (na granicy nie ma żadnych poruszających się i przenoszących siły elementów konstrukcyjnych), zatem $\dot{L} = 0$.

Ponadto, z uwagi na małe różnice wysokości ($\Delta y \ll 50$ m), można pominąć zmiany energii potencjalnej płynu:

$$g(y_2 - y_1) \cong 0 \quad (13.7)$$

w porównaniu ze zmianami entalpii i energii kinetycznej.



Rys. 13.2. Rozpatrywany kanał o zmiennym przekroju, jako system otwarty w stanie ustalonym w czasie

Tak więc równanie energii dla rozpatrywanych przepływów ma postać:

$$\dot{Q} = \dot{m} \left(h_2 - h_1 + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} \right) \quad [\text{kW}] \quad (13.8)$$

albo po podzieleniu obu stron przez strumień masy płynu \dot{m} :

$$q_{1-2} = h_2 - h_1 + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] \quad (13.9)$$

Indeksy 1 i 2 odnoszą się do przekrojów 1 i 2 (rys. 13.2), w których płyn znajduje się w stanach (równowagi) 1 i 2, określonych przez panujące tam ciśnienia (statyczne) P_1 i P_2 oraz temperatury T_1 i T_2 .

Energie kinetyczne, wyznaczone przez prędkości w_1 i w_2 , które zostały uśrednione przy pomocy wzoru (2.1), są tylko przybliżone, chociaż przybliżenie to w zagadnieniach praktycznych jest powszechnie akceptowane.

Aby te energie wyznaczyć dokładnie, należy sumować (całkować) energie kinetyczne poszczególnych strug poruszających się z prędkościami lokalnymi. W rezultacie otrzymuje się np. dla przepływu laminarnego: $e_k = w^2$, a dla tłokowego (w którym $w_{\text{lok}} = \text{idem}$ na całym przekroju):

$e_k = \frac{1}{2} w^2$. Między tymi skrajnymi wartościami leżą energie kinetyczne przepływów turbulentnych

– tym bliższe wartości $e_k = \frac{1}{2} w^2$, im bardziej spłaszczony jest profil prędkości, a więc im większa jest liczba Reynoldsa^{*)}.

^{*)} Madejski J.: Termodynamika techniczna. Warszawa: Wyd. Politechniki Warszawskiej 1972.

Przez zbliżenie przekroju 2 do przekroju 1 na bardzo (nieskończenie) małą odległość otrzymujemy system elementarnie mały, dla którego równanie (13.9) przybiera postać:

$$d'q = dh + d\left(\frac{w^2}{2}\right) \quad (13.10)$$

albo

$$d'q = dh + wdw \quad (13.11)$$

Gdyby spojrzeć na odbywający się między przekrojami 1 i 2 proces (rys. 13.2) oczami obserwatora ruchomego, poruszającego się wraz z masą 1 kg płynu, to można by opisać zachodzącą w tej masie przemianę, znanym równaniem I zasady termodynamiki dla systemu zamkniętego:

$$q_{1-2} = h_2 - h_1 + l_{1-2} \quad (13.12)$$

Postać różniczkową tego równania

$$d'q = dh - v dP \quad (13.13)$$

można przyrównać stronami do (13.10) – otrzymuje się wtedy:

$$-v dP = d\left(\frac{w^2}{2}\right) \quad (13.14)$$

albo w nieco zmienionej postaci:

$$\frac{dP}{\rho} + \frac{dw^2}{2} = 0 \quad (13.15)$$

co jest równaniem **Bernoulliego** dla przepływu płynu ściśliwego.

Natomiast wykonanie zaznaczonego w (13.14) różniczkowania daje **zależność między przemianą płynu a prędkością**:

$$\boxed{-v dP = wdw} \quad (13.16)$$

z której wynikają ważne wnioski o charakterze ogólnym:

- dla $dw > 0$, czyli wzrastającej prędkości, musi być $dP < 0$ tzn. ciśnienie musi spadać,
- dla $dw < 0$, czyli dla malejącej prędkości, musi być $dP > 0$ tzn. ciśnienie musi wzrastać.

Innymi słowy: przepływ przyspieszony musi być ekspansyjny, a przepływ opóźniony musi być kompresyjny.

Do takich samych wniosków prowadzi również interpretacja fizyczna: przy wzroście prędkości przepływu cząstki „z przodu” strugi oddalają się od tych „z tyłu”, co daje w efekcie rozrzedzenie i spadek gęstości płynu, a więc **ekspansję** płynu. Przy zmniejszaniu prędkości dzieje się przeciwnie: szybciej przepływające cząstki „z tyłu” wpadają na wolniej płynące „z przodu” powodując zgęszczenie cząstek czyli **kompresję** płynu.

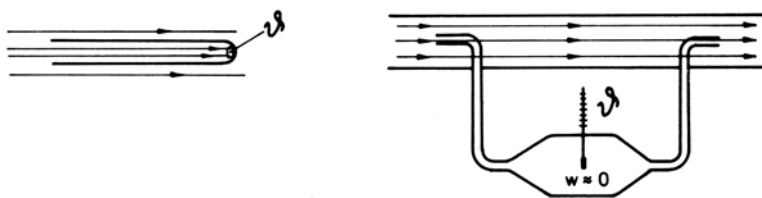
Obydwa wzory (13.14) i (13.16) łączą przemianę gazu, czyli zależność $P = f(v)$, z prędkością przepływu tego gazu: w .

Znamiona statyczne, dynamiczne i spiętrzenia

Energia przepływającego płynu składa się z energii termicznej (reprezentowanej przez entalpię $h = \underline{u} + Pv$) i energii kinetycznej: $\frac{w^2}{2}$. Również parametry, a zwłaszcza ciśnienie i temperatura, są rozdzielone pomiędzy te dwie składowe całkowitej energii jako parametry statyczne i dynamiczne, a całkowita energia płynu określona jest przez parametry spiętrzenia, zwane też parametrami całkowitymi.

Statyczne ciśnienie P i statyczna temperatura T , to te, które zmierzyłby obserwator poruszający się wraz z płynem (z tą samą prędkością). Parametry te wyznaczają **stan** płynu, są więc miarodajne przy obliczaniu objętości właściwej i wszystkich funkcji stanu (np. entalpii) płynu.

Całkowite ciśnienie P_c i całkowitą temperaturę, czyli parametry **spiętrzenia**, można zmierzyć po adyabatycznym spowolnieniu do prędkości $w \approx 0$ (a więc sprężeniu) strumienia płynu – jak to przykładowo pokazuje rys. 13.3.



Rys. 13.3. Pomiar temperatury spiętrzenia 9

Wskutek sprężenia energia kinetyczna strumienia przekształca się w energię termiczną płynu, co uzewnętrznia się we wzroście temperatury i ciśnienia tego płynu. Te wzrosty ciśnienia i temperatury są równe różnicom między parametrami spiętrzenia (całkowitymi), a statycznymi i noszą nazwy **ciśnien wzgl. temperatur dynamicznych**.

Ciśnienie dynamiczne jest równe przyrostowi ciśnienia powstałemu wskutek spowolnienia płynu przepływającego z prędkością w_1 do prędkości $w_2 = 0$. Przekształcona w energię termiczną energia kinetyczna strumienia jest równa wykonanej podczas sprężania pracy technicznej – zgodnie z równaniem (13.14).

Całkując to równanie, otrzymujemy

$$-\int_1^2 v dP \equiv l_{1-2} = \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} \quad (13.17)$$

Jeżeli prędkość w_1 jest wystarczająco mniejsza od prędkości dźwięku, co w zagadnieniach technicznych na ogół ma miejsce, to zmiany objętości właściwej (i gęstości ρ) są niewielkie: $v = \frac{1}{\rho} \approx \text{const}$, a uwzględniając ponadto $w_2 = 0$, otrzymujemy z (13.17):

$$-v(P_2 - P_1) = -\frac{w_1^2}{2}$$

albo

$$\boxed{P_{\text{dyn}} = P_2 - P_1 = \frac{\rho w^2}{2}} \quad (13.18)$$

Ciśnienie całkowite albo spiętrzenia jest oczywiście sumą ciśnienia statycznego (P) i dynamicznego $\left(\frac{\rho w^2}{2}\right)$:

$$\underline{\underline{P_c = P + \frac{\rho w^2}{2}}} \quad (13.19)$$

Znana z Laboratorium Miernictwa Ciepłego rurka **Prandtla** mierzy bezpośrednio ciśnienie spiętrzenia P_c i ciśnienie statyczne P , a przez odpowiednie połączenie z ramionami manometru hydrostatycznego ich różnicę czyli ciśnienie dynamiczne:

$$\frac{\rho w^2}{2} = P_c - P$$

Temperatura dynamiczna

Weźmy pod uwagę równanie energii (13.9) i przedstawmy je w następującej postaci:

$$q_{1-2} = \left(h_2 + \frac{w_2^2}{2}\right) - \left(h_1 + \frac{w_1^2}{2}\right) \quad (13.20)$$

Wyrażenia w nawiasach są entalpiami całkowitymi i można z nich wyodrębnić temperaturę całkowitą albo spiętrzenia ϑ :

$$h + \frac{w^2}{2} = c_p T + \frac{w^2}{2} = c_p \left(T + \frac{w^2}{2c_p} \right) = c_p \vartheta \quad (13.21)$$

Temperatura całkowita albo temperatura spiętrzenia ϑ składa się z temperatury statycznej T i temperatury dynamicznej $\frac{w^2}{2c_p}$:

$$\vartheta = T + \frac{w^2}{2c_p} \quad (13.22)$$

Temperaturę spiętrzenia można zmierzyć po adyabatycznym wyhamowaniu ($w \rightarrow 0$) strumienia płynu – tak jak np. rys. 13.3.

O tym jak wielkie mogą być parametry dynamiczne, daje pogląd tabl. 13.1, w której zamieszczono wyniki obliczeń dla powietrza traktowanego jak gaz doskonały o ciśnieniu 100 kPa i temperaturze 20°C. Należy jednak zauważyć, że w wysokich temperaturach składniki powietrza ulegają dysocjacji, a w jeszcze wyższych jonizacji, tak że wyniki uzyskane przy założeniu gazu doskonałego nie odpowiadają wtedy rzeczywistości.

Mimo to można się, już z tych liczb, zorientować, że przy prędkościach kilku tysięcy m/s, z jakimi obiekty kosmiczne wchodzą do atmosfery ziemskiej, temperatura na powierzchni tych obiektów musi być ogromna, pomimo że temperatury dynamiczne nie są dokładnie takie, jak podano w tabelicy 13.1.

Z drugiej strony nawet niezbyt duże prędkości wywołują znaczący efekt temperaturowy, o czym należy pamiętać przy wykonywaniu pomiarów temperatury przepływającego gazu.

Tablica 13.1

Parametry dynamiczne strugi powietrza*) o ciśnieniu 100 kPa i temperaturze 20°C

w	Ciśnienie dynamiczne $\frac{\rho w^2}{2}$ [kPa]	Temperatura dynamiczna $\frac{w^2}{2c_p}$ [K]
0	0	0
10	0,06	0,05
50	1,49	1,25
100	5,95	5,0
1000	594,6	500
5000	14864,8	12500
10000		50000

*) traktowanego jak gaz doskonały

13.2. Adiabatyczny przepływ przez dysze

Dysze są to krótkie, osiowosymetryczne (na ogół) kanały służące do rozpędzania płynów, co jak wykazano wyżej, jest związane z ekspansją tych płynów.

Dysze mają zasadnicze znaczenie w budowie turbin oraz w napędach obiektów latających i pływających.

Z uwagi na to, że dysze są na ogół krótkie, a prędkość przepływu duża, tak że czas kontaktu płynu ze ścianką jest krótki, to, nawet przy nie izolowanych ściankach, ilości przekazanego ciepła są pomijalnie małe i przepływ przez dysze może być uważany za **adiabatyczny**.

Opierając się na poznanych już równaniach możemy wyprowadzić wzory na prędkość wypływu z dyszy oraz na konieczną dla prawidłowego przebiegu procesu zmienność przekroju poprzecznego prowadzącą do określenia kształtu dyszy.

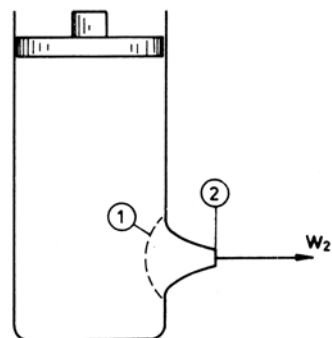
Prędkość wypływu z dyszy

Dla wyznaczenia prędkości wypływu w_2 posłużymy się dla dyszy z rys. 13.4 wzorem (13.9), w którym kładziemy $q_{1-2} = 0$, wtedy

$$q_{1-2} = 0 = h_2 - h_1 + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2}$$

a stąd

$$h_1 - h_2 = \frac{w_2^2 - w_1^2}{2} \quad (13.23)$$



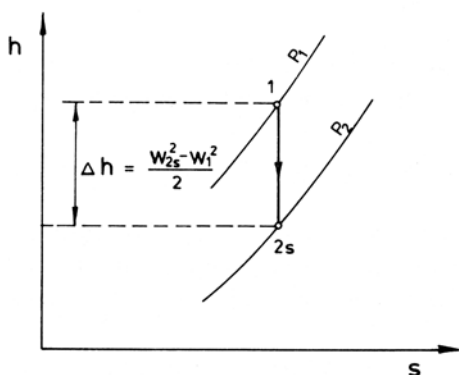
Rys. 13.4. Schemat wypływu płynu ze zbiornika przez dyszę

Spadek entalpii, jakiego w dyszy doznaje płyn, jest równy przyrostowi energii kinetycznej tego płynu (rys. 13.5).

Z równania (13.23) można od razu wyznaczyć prędkość wypływu z dyszy:

$$w_2 = \sqrt{2(h_1 - h_2) + w_1^2} \quad (13.24)$$

Przeważnie prędkość na dopływie do dyszy jest niewielka: $w_1 < 40$ m/s, wobec czego wyraz w_1^2 jest pomijalnie mały wobec podwojonego spadku entalpii i wzór powyższy uzyskuje postać uproszczoną, która często może zastąpić dokładny wzór (13.24):



Rys. 13.5. Przemiana płynu, podczas przepływu adiabaticznego bez tarcia, na wykresie h - s

$$w_2 = \sqrt{2(h_1 - h_2)} \quad (13.25)$$

Entalpie właściwe podstawia się tu w **dżulach** (a nie kJ!) na kilogram i są one określone przez parametry statyczne na wlocie do dyszy i na wylocie z niej.

Wiemy, że entalpia na wylocie będzie najniższa, a spadek entalpii największy, wtedy gdy przepływ w dyszy odbywać się będzie **bez tarcia**, czyli odwracalnie. Wtedy prędkość wypływu będzie największa:

$$w_{2s} = \sqrt{2(h_1 - h_{2s})} \quad (13.26)$$

Spadek entalpii jest, jak już wiadomo, równy pracy technicznej dla przemiany izentropowej:

$$\begin{aligned} h_1 - h_{2s} &= c_p(T_1 - T_{2s}) = c_p T_1 \left(1 - \frac{T_{2s}}{T_1}\right) = \frac{c_p}{R} R T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right] \\ &= \frac{\kappa}{\kappa-1} R T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right] = l_{t_{1-2}} \end{aligned}$$

przy czym w powyższych przekształceniach wykorzystano wzory dla gazów doskonałych: (4.19), (3.80), (3.10) i (4.42).

Tak więc wzór na prędkość wypływu z dyszy w warunkach izentropowości można przedstawić w następującej postaci:

$$w_{2s} = \sqrt{2l_{t_{1-2s}}} = \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa-1} P_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right]} \quad (13.27)$$

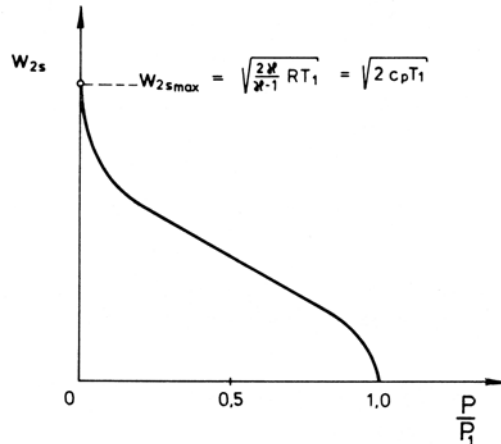
Jest to tzw. wzór **de St. Venanta**.

Przy danych parametrach na wlocie prędkość w_{2s} jest uzależniona od ciśnienia na wylocie i – jak wynika z powyższego wzoru – przy wypływie **do próżni** ($P_2 = 0$) prędkość wypływu będzie największa:

$$(w_{2s})_{\max} = \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa-1} P_1 v_1} = \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa-1} R T_1} = \sqrt{2c_p T_1} \quad (13.28)$$

Zależy ona, jak widać, wyłącznie od temperatury na wlocie, a jest niezależna od ciśnienia początkowego.

Natomiast przy $P_2 = P_1$ wypływu oczywiście nie będzie i $w_{2s} = 0$. Pełny obraz zmienności $w_{2s} = f\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$ pokazuje rys. 13.6.



Rys. 13.6. Zmienność prędkości wypływu z dyszy z ciśnieniem wylotowym

W rzeczywistym przepływie przez dyszę zawsze występuje tarcie, a wytworzone kosztem pracy tarcia ciepło tarcia ogrzewa płyn, przez co adiabatyczna na zewnątrz przemiana staje się, od strony gazu biorąc, przemianą politropową o równaniu:

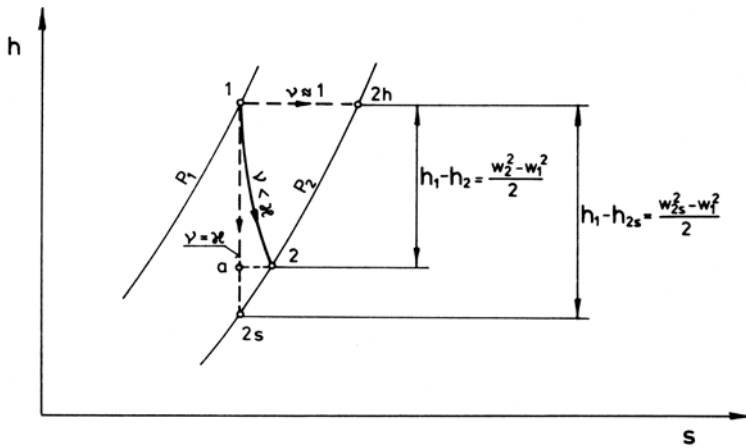
$$Pv^\nu = \text{const}$$

w którym $\nu < \kappa$. W skrajnym przypadku bardzo dużego tarcia osiąga się wykładnik $\nu \approx 1$, a przemiana zbliża się do dławienia: $h_1 = h_2$ bez jakiegokolwiek znaczącego przyrostu energii kinetycznej gazu (rys. 13.7).

Prędkość wypływu z dyszy, w której występuje tarcie, oblicza się oczywiście wzorem (13.25), przy czym entalpia h_2 musi być znana. Można jednak z (13.25) przejść do wzoru analogicznego do (13.27). W tym celu zauważmy na rys. 13.7, że

$$h_1 - h_2 = h_1 - h_a \quad \text{czyli} \quad h_2 = h_a$$

przy czym stan „a” leży na izentropie 1-2s.



Rys. 13.7. Przebieg przemiany w dyszy na wykresie T - s w zależności od wielkości tarcia wyrażonego wykładnikiem politropy ν

W gazach doskonałych dla $h_2 = h_a$ jest również $T_2 = T_a$.

Dla politropy zachodzi zależność:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\nu-1}{\nu}} \quad (13.29)$$

a dla odcinka 1-a izentropy jest:

$$\frac{T_a}{T_1} = \left(\frac{P_a}{P_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad (13.30)$$

z czego

$$\left(\frac{P_a}{P_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\nu-1}{\nu}} \quad (13.31)$$

Do obliczenia prędkości rzeczywistej w_2 możemy więc użyć wzoru de St Venanta (13.27) dla odcinka izentropy 1-a z podstawieniem (13.31):

$$w_2 = \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa-1} P_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\nu-1}{\nu}} \right]} \quad (13.32)$$

W praktyce jako miary strat używa się nie wykładnika politropy ν , ale stosunku prędkości:

$$\varphi = \frac{w_2}{w_{2s}} \quad (13.33)$$

który wprowadza się do wzoru de St. Venanta, by obliczyć rzeczywistą prędkość wypływu:

$$w_2 = \varphi \cdot w_{2s} = \varphi \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa-1} P_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]} \quad (13.34)$$

Stosunek prędkości związany jest ze sprawnością dyszy:

$$\eta_i = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}} \quad (13.35)$$

Bowiem podstawiając w_2 i w_{2s} wg wzorów (13.25) i (13.26) do (13.33) otrzymuje się:

$$\varphi = \frac{\sqrt{2(h_1 - h_2)}}{\sqrt{2(h_1 - h_{2s})}} = \sqrt{\eta_i} \quad (13.36)$$

Stosunek prędkości wynosi:

- w dyszach zbieżnych (Bendemanna) $\varphi = 0,94 \dots 0,98$
- w dyszach zbieżno-rozbieżnych (de Laval) $\varphi = 0,92 \dots 0,95$

Kształt dyszy

Kształt (profil wzdłużny) dyszy jest określony przez następstwo przekrojów poprzecznych dyszy. Przekrój poprzeczny A występuje w równaniu ciągłości:

$$\dot{m} = A_1 w_1 \rho_1 = A_2 w_2 \rho_2 = \frac{A_2 w_2}{v_2} \quad (13.37)$$

Płyn przepływający przez dyszę traktuje się zazwyczaj jak **gaz doskonały**, który odbywa przemianę adiabatyczną wg równania:

$$P_1 v_1^\kappa = P_2 v_2^\kappa \quad (13.38)$$

Z tego równania wyznaczamy v_2 :

$$v_2 = v_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\kappa}} \quad (13.39)$$

i podstawiamy wraz z wyrażeniem (13.34) na w_2 do (13.37) otrzymując po uporządkowaniu:

$$\dot{m} = \varphi A_2 \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa-1} \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{2}{\kappa}} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right]} \cdot \sqrt{\frac{P_1}{v_1}} \quad (13.40)$$

Pierwszy z pierwiastków oznaczamy skrótowo przez:

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa-1} \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{2}{\kappa}} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right]} \quad (13.41)$$

i nazywamy **funkcją przepływu** w przekroju 2, czyli wylotowym, dyszy. Skrócony w ten sposób zapis równania ciągłości jest następujący:

$$\dot{m} = \varphi A_2 \psi_2 \sqrt{\frac{P_1}{v_1}} \quad (13.42)$$

Funkcja przepływu

$$\psi = \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa-1} \left(\frac{P}{P_1}\right)^{\frac{2}{\kappa}} \left[1 - \left(\frac{P}{P_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right]} \quad (13.43)$$

zależy, jak widać, od rodzaju gazu (κ) i stosunku ciśnienia w danym przekroju dyszy P do ciśnienia na wlocie do dyszy P_1 .

Matematyczne badanie funkcji przepływu przeprowadzamy wyznaczając jej miejsca zerowe i poszukując ekstremum.

Miejsca zerowe, w których $\psi = 0$, są dla

$$\frac{P}{P_1} = 0 \quad \text{i} \quad \frac{P}{P_1} = 1$$

W celu wyznaczenia ekstremum wyznaczamy pochodną z (13.43) i przyrównujemy ją do zera:

$$\frac{d\psi}{d\left(\frac{P}{P_1}\right)} = \frac{\frac{2\kappa}{\kappa-1} \frac{1}{P_1} \left\{ \frac{2}{\kappa} \left(\frac{P}{P_1}\right)^{\frac{2}{\kappa}-1} \left[1 - \left(\frac{P}{P_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right] - \frac{\kappa-1}{\kappa} \left(\frac{P}{P_1}\right)^{\frac{2}{\kappa}} \left(\frac{P}{P_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}-1} \right\}}{2 \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa-1} \left(\frac{P}{P_1}\right)^{\frac{2}{\kappa}} \left[1 - \left(\frac{P}{P_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right]}} = 0$$

Licznik tego wyrażenia i ono całe są równe zero, dla następującego stosunku ciśnień:

$$\frac{P}{P_1} = \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}$$

Ten stosunek ciśnień nosi nazwę **krytycznego stosunku ciśnień**:

$$\underline{\underline{\left(\frac{P}{P_1}\right)_{kr} \equiv \beta = \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}} \quad (13.44)}$$

a ciśnienie płynu jest wtedy ciśnieniem krytycznym – sens fizyczny tego terminu zostanie wyjaśniony nieco później.

Ekstremum funkcji ψ jest oczywiście jej maksimum, jako że pomiędzy miejscami zerowymi musi być $\psi > 0$, by było $\dot{m} > 0$.

Przez podstawienie (13.44) do (13.43) otrzymujemy wartość tego maksimum:

$$\psi_{\max} = \left(\frac{2}{\kappa-1}\right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa+1}} \quad (13.45)$$

albo

$$\underline{\underline{\psi_{\max} = \sqrt{\kappa \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa-1}}} \quad (13.46)}}$$

Wartości β i ψ_{\max} dla kilku ważnych w technice płynów podaje tabl. 13.2.

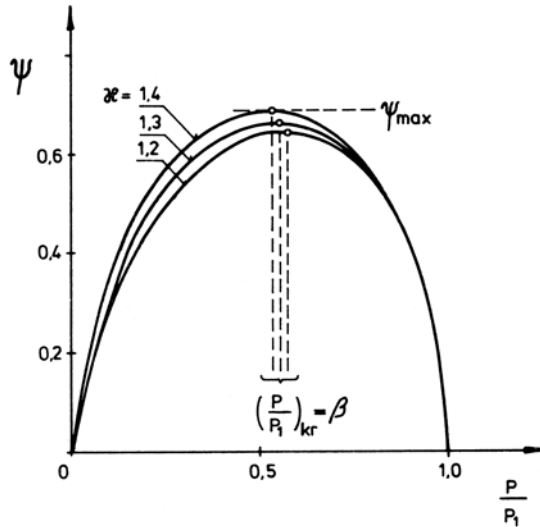
Tablica 13.2

Krytyczny stosunek ciśnień β
i maksymalna wartość funkcji przepływu ψ_{\max} dla wybranych gazów

Rodzaj gazu	κ	β	ψ_{\max}
Gaz doskonały 1-atomowy (hel, argon...)	1,67	0,487	0,726
Gaz doskonały 2-atomowy (powietrze, azot, tlen...)	1,40	0,528	0,685
Para wodna przegrzana	1,30	0,546	0,667
Para wodna sucha nasycona	1,135	0,577	0,636

Graficzny obraz zmienności funkcji przepływu widoczny jest na rys. 13.8. **Konsekwencje fizyczne** takiej zmienności funkcji przepływu ψ wynikają z jej roli w równaniu ciągłości (13.42):

$$\dot{m} = \varphi A \psi \sqrt{\frac{P_1}{v_1}}$$



Rys. 13.8. Zmienność funkcji przepływu z ciśnieniem P (i stosunkiem ciśnień $\frac{P}{P_1}$)

Skoro strumień masy gazu przepływającego przez dyszę jest w każdym jej punkcie jednakowy, to przy stałych parametrach na dopływie do dyszy ($P_1 = \text{const}$, $v_1 = \text{const}$) i z założenia stałym φ musi być

$$A \psi = \text{const} \neq f(P)$$

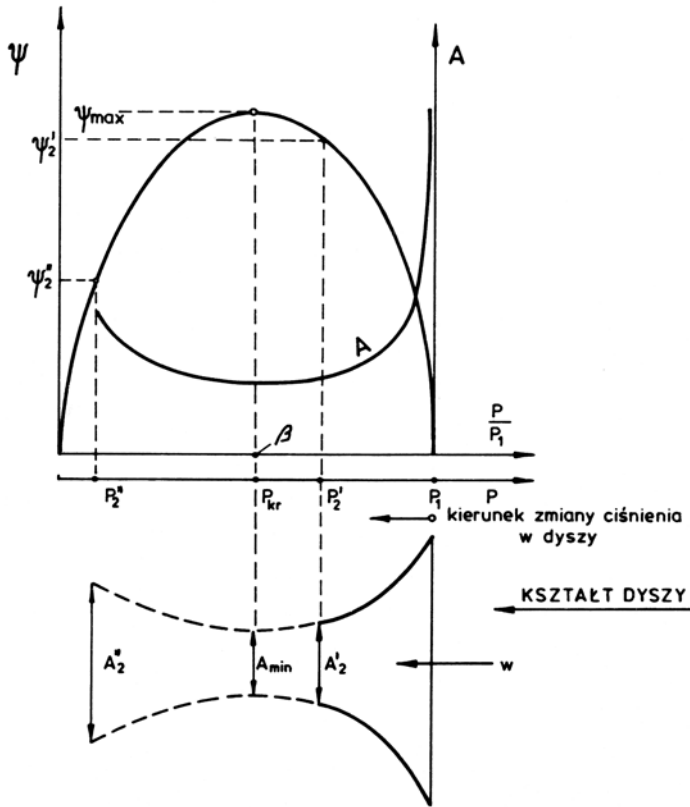
Przepływ przez dyszę wywołany jest przez obniżone za dyszą ciśnienie $P_2 < P_1$, a ciśnienie P wewnątrz dyszy obniża się od P_1 do P_2 , pociągając za sobą wzrost funkcji przepływu, wtedy gdy $P_2 \geq P_{kr}$. Jeżeli jednak $P_2 < P_{kr}$, to po początkowym wzroście następuje ponowne malenie ψ .

Aby więc zachować stałość iloczynu $A \psi$ na całej długości dyszy (w której malejące ciśnienie powoduje zmianę ψ zgodną z wykresem 13.8), musi dysza wykazywać odwrotną zmienność przekroju poprzecznego: w stosunku do ψ :

$$A = \frac{\text{const}}{\psi}$$

Prowadzi to do ukształtowania dyszy w sposób pokazany na rys. 13.9.

Jak z niego widać, dla ciśnienia za dyszą $P_0 \geq P_{kr}$ dysza musi mieć kształt zbieżny (dysza Bendemanna), a dla ciśnienia za dyszą $P_0 < P_{kr}$ musi być zbieżno-rozbieżna (dysza de Laval).

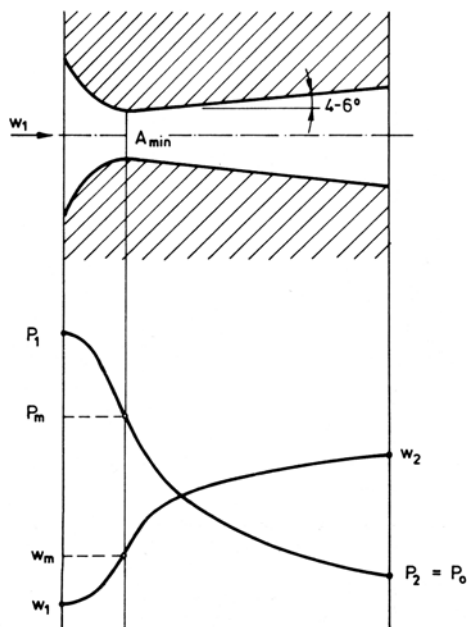


Rys. 13.9. Zmienność przekroju poprzecznego dyszy, uwarunkowana przebiegiem funkcji przepływu ψ względem ciśnienia

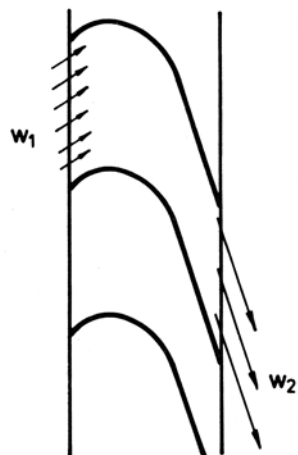
Końcowy przekrój dyszy jest zawsze wyznaczony (przy danych: m , φ , P_1 i v_1) przez wartość funkcji przepływu na wylocie: $\psi(P_2) = \psi(P_0)$.

W praktyce kształtuje się dysze zbieżno-rozbieżne tak, że część zbieżna jest krótka, by powierzchnia tarcia była mała, a część rozbieżna jest długa, o małym kącie rozwarcia (półkął: $4-6^\circ$), aby nie dopuścić do oderwania się strugi od ścianki (rys. 13.10 i 13.21). Wystąpienie tego ostatniego zjawiska oznacza przerwanie prawidłowej ekspansji i przejście do przepływu niekontrolowanego, o dużych stratach egzergii.

Dysze w turbinach kształtowane są za pomocą łopatek umieszczonych na obwodzie nieruchomej tarczy kierowniczej lub na obwodzie wewnętrznym kadłuba (gdy wirnik ma kształt bębna), tworząc tzw. palisadę łopatkową. Kanały dysz mają tu osie krzywoliniowe, aby płyn (gaz lub para) opuszczający dyszę wchodził bez uderzeń do poruszających się z prędkością unoszenia



Rys. 13.10. Praktyczny kształt dyszy i zmienność ciśnienia i prędkości w niej



Rys. 13.11. Dysze utworzone przez łopatki turbinowe

\underline{u} kanałów łopatkowych wirnika (rys. 13.11). Prędkość względna^{*)}, wynikająca z dodania wektorów \vec{w}_2 i \vec{u} , musi mieć kierunek styczny do łopatki poruszającej się wirnika.

Wtedy, gdy w kanałach łopatkowych wirnika odbywa się dalsza ekspansja płynu, to i one kształtowane są jako dysze zbieżne.

Prędkość dźwięku

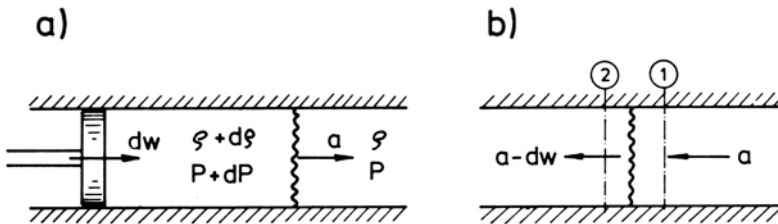
Prędkością dźwięku nazywa się prędkość rozchodzenia się słabego zaburzenia gęstościowego (fali głosowej) w danym ośrodku.

Słabe zaburzenie gęstościowe to takie, którego amplituda ciśnienia, powodującego zgęszczenie, jest mała w stosunku do ciśnienia panującego w ośrodku.

Fala dźwiękowa (akustyczna) jest falą wzdłużną (serią zagęszczeń i rozrzedzeń) o długości odbieranej przez ucho ludzkie.

^{*)} W teorii maszyn wirnikowych stosowane są odmienne symbole dla prędkości: przez \underline{w} oznacza się tam prędkość względną, a przez \underline{c} prędkość bezwzględną.

Wyznamy prędkość rozchodzenia się elementarnie małej zmiany gęstości $d\rho$, biorąc pod uwagę prostoosiowy przewód o stałym przekroju A , wypełniony gazem w spoczynku (rys. 13.12a). W pewnej chwili tłok z lewej strony rusza z elementarnie małą prędkością dw sprężając płyn przed sobą o wielkość dP . To sprężenie będące jednocześnie zgęszczeniem płynu o $d\rho$ przemieszcza się w głąb płynu jako płaska fala o prędkości a . Ta część płynu, przez którą fala przeszła, ma ciśnienie $P + dP$, gęstość $\rho + d\rho$ i prędkość względem ścianki dw . Płyn przed falą zgęszczeniową ma ciśnienie P , gęstość ρ i pozostaje w spoczynku. W opisany sposób widzi zjawisko obserwator nieruchomy związany ze ścianką kanału.



Rys. 13.12. Fala akustyczna widziana przez obserwatora nieruchomego (a) i przez poruszającego się wraz z falą (b)

Natomiast obserwator ruchomy osadzony na fali i poruszający się z nią względem płynu widzi z prawej strony płyn dopływający z prędkością a , natomiast z lewej oddalający się z prędkością: $a - dw$ (rys. 13.12b).

Jeżeli oznaczymy przekrój dopływu płynu z prawej przez 1, odpływu z lewej przez 2, to można dla tych przekrojów napisać równanie ruchu, czyli II zasadę dynamiki Newtona następująco:

$$A[P - (P + dP)] = \dot{m}[(a - dw) - a] \quad (13.47)$$

Strumień masy \dot{m} zastępujemy w tym równaniu pierwszą częścią równania ciągłości:

$$\dot{m} = \rho \cdot A \cdot a = (\rho + d\rho) A(a - dw) \quad (13.48)$$

otrzymując po redukcjach:

$$dP = \rho \cdot a \cdot dw \quad (13.49)$$

Wymnażając prawą stronę równania (13.48) otrzymujemy:

$$\rho \cdot A \cdot a = \rho \cdot A \cdot a - \rho \cdot A \cdot dw + a \cdot A \cdot d\rho - A \cdot d\rho \cdot dw$$

Ostatni człon z prawej można pominąć jako małą drugiego rzędu i po prostych przekształceniach otrzymujemy:

$$dw = a \frac{d\rho}{\rho} \quad (13.50)$$

Podstawienie tego do (13.49) daje wzór na prędkość przemieszczania się fali zgęszczeniowej:

$$a = \sqrt{\frac{\partial P}{\partial \rho}} \quad (13.51)$$

Użyto tu pochodnej cząstkowej w miejsce ilorazu różniczkowego, gdyż ciśnienie płynu P zależy nie tylko od gęstości ρ (wzgl. objętości v), ale od jeszcze jednego parametru.

Przemiana kompresyjna w przemieszczającej się szybko fali zgęszczeniowej odbywa się w warunkach adiabatycznych, nie ma bowiem czasu na zauważalny odpływ ciepła z obszaru fali*).

Zmiany parametrów płynu podlegającego sprężeniu w fali są ponadto niewielkie, tak że można pominąć cieplny efekt tarcia cząstek w tej fali i proces sprężania w fali możemy uważać za **izentropowy**.

Tak więc prędkość dźwięku w dowolnym płynie wyznacza się ze wzoru:

$$a = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s} \quad (13.52)$$

Wzór taki wyprowadził już Newton, ale uznał błędnie, że sprężanie w fali jest izotermiczne. Dopiero **Laplace** dowiódł, że warunki są tam adiabatyczne i dlatego wzór ten nazywany bywa jego imieniem.

Dla gazu doskonałego przemianę izentropową opisuje równanie Poissona:

$$Pv^\kappa = P \frac{1}{\rho^\kappa} = \text{const} = P_1 v_1^\kappa$$

Wyznaczamy pochodną cząstkową funkcji

$$P = (P_1 v_1^\kappa) \rho^\kappa$$

Wynosi ona:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s = \kappa (P_1 v_1^\kappa) \rho^{\kappa-1} = \frac{\kappa [(P_1 v_1^\kappa) \rho^\kappa]}{\rho} = \frac{\kappa P}{\rho}$$

* Szczegółowe wyliczenia podaje M. W. Zemansky w Heat and Thermodynamics. Mc Graw Hill 1981.

albo lepiej:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s = \kappa P v$$

Ten wynik podstawiamy do (13.52) i otrzymujemy:

$$a = \sqrt{\kappa P v} = \sqrt{\kappa R T} \quad (13.53)$$

Jak z tego wynika, prędkość dźwięku w gazach zależy od **lokalnych** parametrów gazu, w szczególności od lokalnej temperatury.

Tablica 13.3

Prędkości dźwięku w gazach i parach
traktowanych jako gazy doskonałe przy 20°C

Płyn	κ	R [Nm/kg·K]	a [m/s]
powietrze	1,40	287,1	343
wodór H ₂	1,405	4125	1303
freon R134a	1,093	81,5	162
para wodna przegrzana	1,30	461,4	419
para wodna nasycona	1,135	461,4	392

Prędkość dźwięku w dyszy

W przekroju minimalnym dyszy, w której ma miejsce izentropowy przepływ gazu, prędkość tego gazu jest równa prędkości dźwięku, jeżeli ciśnienie w tym przekroju P_m ma wartość ciśnienia krytycznego:

$$P_m = P_{kr} = \beta P_1$$

Dla udowodnienia tej tezy podstawmy do wzoru na prędkość (13.27), krytyczny stosunek ciśnień – otrzymamy wyrażenie na prędkość w minimalnym przekroju:

$$w_m = \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa-1} P_1 v_1 \left[1 - \beta^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right]}$$

Wprowadzając następnie za β wyrażenie (13.44) dochodzimy po prostych przekształceniach do wzoru:

$$\underline{w_m} = \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa+1} P_1 v_1} = \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa+1} RT_1} \quad (13.54)$$

według którego prędkość w najwęższym przekroju, osiągnięta w warunkach krytycznych nazywanych również lavalowskimi (de Laval), jest zależna tylko od temperatury początkowej T_1 , a niezależna od ciśnienia.

Z kolei temperaturę T_1 w (13.54) zastępujemy temperaturą w przekroju najwęższym T_m , korzystając ze znanej zależności (4.19) dla przemiany izentropowej:

$$\frac{T_m}{T_1} = \left(\frac{P_m}{P_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \beta^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad (13.55)$$

a po podstawieniu za β wyrażenia (13.44) i prostych przekształceniach otrzymujemy:

$$\frac{T_m}{T_1} = \frac{2}{\kappa+1} \quad (13.56)$$

a stąd

$$T_1 = \frac{T_m}{\frac{2}{\kappa+1}} \quad (13.57)$$

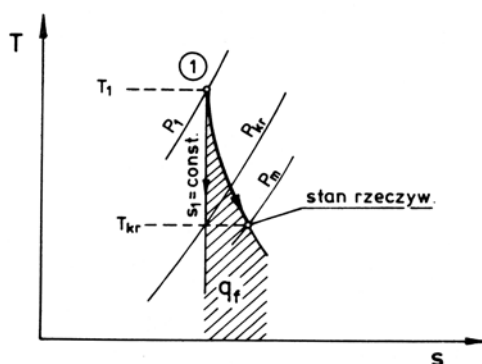
co wprowadzamy do (13.54), otrzymując:

$$\underline{w_m} = \sqrt{\kappa RT_m} = \sqrt{\kappa RT_{kr}} \quad (13.58)$$

Oznacza to, że prędkość w warunkach krytycznych (lavalowska) jest równa prędkości dźwięku – tak jak głosiła postawiona na początku teza.

W dyszy rzeczywistej występuje tarcie i linia przemiany na wykresach $T-s$ i $h-s$ odchyła się w kierunku wzrastających entropii s (rys. 13.13). Również w tych warunkach prędkość w najwęższym przekroju jest równa prędkości dźwięku:

$$w_m = a = \sqrt{\kappa RT_{kr}} = \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa+1} RT_1} \quad (13.59)$$



Rys. 13.13. Stan płynu w najwęższym przekroju podczas rzeczywistej ekspansji z tarciami

stosownie do panującej w tym przekroju temperatury krytycznej T_{kr} , ale ciśnienie w najwęższym przekroju jest, jak widać na rys. 13.13, niższe od ciśnienia krytycznego: $P_m < P_{kr}$. Spowodowane to jest dodatkową ekspansją gazu dla wykonania pracy pokonującej siły tarcia.

Liczba Macha

Stosunek prędkości płynu do prędkości dźwięku w danych warunkach nazywany jest liczbą Macha:

$$\boxed{Ma = \frac{w}{a} = \frac{w}{\sqrt{\kappa RT}}} \quad (13.60)$$

Jeżeli liczba Macha jest mniejsza od jedności: $Ma < 1$, to $w < a$ i przepływ jest **poddźwiękowy** czyli subsoniczny.

Gdy liczba Mach jest większa od jedności: $Ma > 1$, to $w > a$ i mamy do czynienia z przepływem **naddźwiękowym**, czyli supersonicznym.

Podział ten jest bardzo istotny, bowiem – jak zobaczymy – te same zjawiska przebiegają zupełnie odmiennie w obu rodzajach przepływów.

Przepustowość dyszy

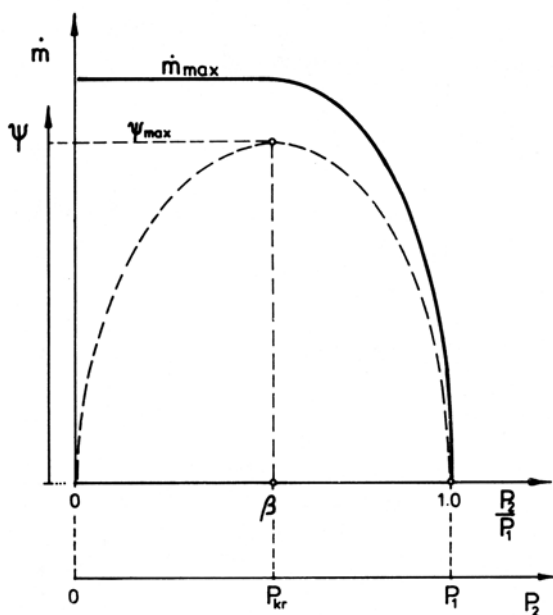
Przepustowością albo przelotnością dyszy nazywa się maksymalnie możliwy strumień masy, jaki przy danych parametrach wlotowych może przepływać przez daną dyszę.

Weźmy pod uwagę **dyszę zbieżną** o średnicy wylotu d_2 i stałych parametrach płynu na wlocie: P_1, v_1 . Strumień masy, jaki przez tę dyszę przepływa, zależy wyłącznie od ciśnienia za dyszą P_2 , które decyduje o wartości funkcji przepływu ψ :

$$\dot{m} = \varphi A_2 \psi_2 \sqrt{\frac{P_1}{v_1}} = c \cdot \psi(P_2) \quad (13.61)$$

W miarę obniżania ciśnienia P_2 (poczynając od $P_2 = P_1$ i $\frac{P_2}{P_1} = 1$, kiedy $\dot{m} = 0$) wzrasta ψ_2 , a tym samym strumień masy \dot{m} (rys. 13.14) oraz gęstość strumienia masy w przekroju wylotowym:

$$\frac{\dot{m}}{A_2} = \varphi \psi_2 \sqrt{\frac{P_1}{v_1}} = c' \cdot \psi_2(P_2) \quad (13.62)$$



Rys. 13.14. Zmienność strumienia masy w dyszy (\dot{m}) z ciśnieniem za dyszą (P_2)

Gdy ciśnienie za dyszą osiągnie wartość krytyczną: $P_2 = P_{kr}$, to $\psi = \psi_{max}$, a gęstość strumienia masy w przekroju wylotowym staje się największa:

$$\left(\frac{\dot{m}}{A_2} \right)_{max} = \psi_{max} \varphi \sqrt{\frac{P_1}{v_1}} \quad (13.63)$$

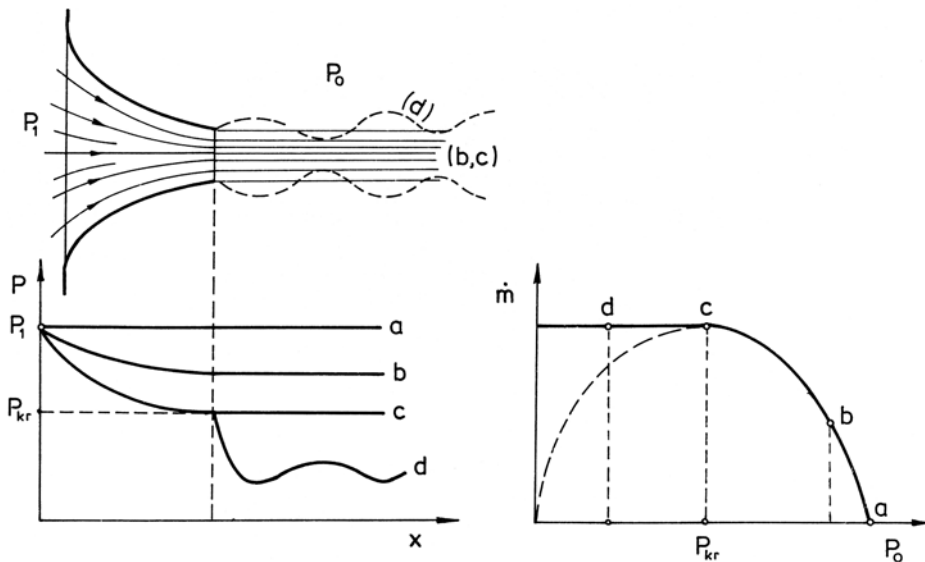
Dalsze obniżanie ciśnienia P_2 , nie ma już wpływu na strumień masy przepływający przez dyszę.

Teoretycznie biorąc dalsze obniżanie P_2 poniżej P_{kr} powinno zmniejszać ψ_2 aż do wartości $\psi_2 = 0$ przy $P_2 = 0$, dając wtedy $\dot{m} = 0$, co jest tzw. paradoksem de Saint Venanta, żywo dyskutowanym w XIX wieku.

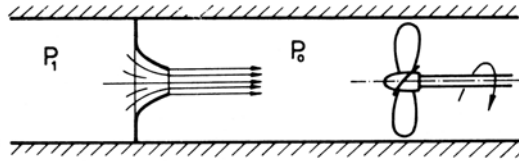
W rzeczywistości dla ciśnień za dyszą mniejszych od krytycznego: $P_2 < P_{kr}$ wypływający z dyszy strumień masy, który już osiągnął w przekroju najwęższym największą gęstość: $\frac{\dot{m}_{max}}{A_{min}}$, pozostaje nie zmieniony:

$$\dot{m}_{max} = \varphi \cdot \psi_{max} \cdot A_{min} \sqrt{\frac{P_1}{v_1}} \quad (13.64)$$

i on stanowi przepustowość albo przelotność dyszy. W przekroju minimalnym dyszy panuje wtedy ciśnienie krytyczne P_{kr} . Dalsze obniżanie ciśnienia odbywa się w ośrodku za dyszą (rys. 13.15), dając **ekspansję wtórną**, podczas której ciśnienie płynu początkowo spada nawet poniżej P_0 , potem struga jest sprężana przez otoczenie, po czym znowu się rozpręża itd. Te okresowe zmiany ciśnienia wywołują silny efekt akustyczny (gwizd np. syreny czy silnika odrzutowego).

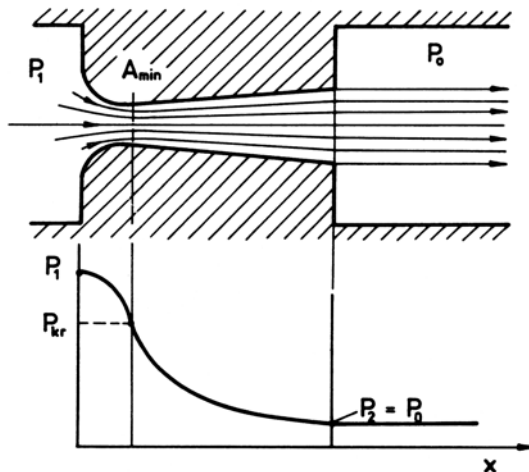


Rys. 13.15. Przebieg ciśnienia w dyszy zbieżnej w zależności od ciśnienia za wylotem



Rys. 13.16. Wytwarzanie obniżonego ciśnienia za dyszą przy pomocy wentylatora

Omawiane zjawisko granicznej przepustowości dyszy można wyjaśnić inaczej. Wyobraźmy sobie, że obniżone ciśnienie za dyszą P_0 spowodowane jest przez wentylator umieszczony w kanale za dyszą (rys. 13.16). Przez zwiększenie częstości obrotów tego wentylatora wywołuje się zwiększenie wydajności maszyny, a tym samym powoduje obniżenie ciśnienia P_0 w przestrzeni, z której gaz jest zasysany. To obniżone ciśnienie rozchodzi się począwszy od wlotu do wentylatora po całej przestrzeni jako fala małego zaburzenia gęstościowego, a więc z prędkością dźwięku a . Fala ciśnienia wchodzi również do dyszy, z której wypływ jest poddźwiękowy $w_2 < a$ i ustala nowy rozkład ciśnień w dyszy (rys. 13.15b). Gdy jednak prędkość na wylocie z dyszy osiągnie prędkość dźwięku, to dalsze fale ciśnieniowe o prędkości a do dyszy wejść nie mogą poruszając się pod prąd płynu o tej samej prędkości $w_2 = a$ i parametry w dyszy pozostają nie zmienione. Tym samym przepływ przez dyszę jest określony przez ciśnienie wylotowe: $P_2 = P_{kr}$, mimo że za dyszą ciśnienie jest niższe: $P_0 < P_2$.



Rys. 13.17. Dysza zbieżno-rozbieżna zapewniająca kontrolowaną ekspansję od ciśnienia krytycznego do niższego od niego ciśnienia za dyszą: $P_0 < P_{kr}$

Aby nie dopuścić do ekspansji wtórnej i strat egzergii, należy przy $P_2 < P_{kr}$ użyć dyszy zbieżno-rozbieżnej, która zapewnia w części rozbieżnej dalszą kontrolowaną ekspansję płynu z poprawnym przekształceniem egzergii w energię kinetyczną tego płynu (rys. 13.17). Przepustowość dyszy zbieżno-rozbieżnej jest oczywiście określona przez maksymalną gęstość strumienia masy płynu w przekroju najmniejszym A_{min} i może być obliczona wzorem (13.64).

13.3. Analiza przepływu izentropowego przez kanał o zmiennym przekroju

Z dyskusji wzoru (13.16) wiemy, że przepływ ekspansyjny jest zawsze przyspieszony, a przepływ kompresyjny zawsze opóźniony.

Nasuwa się jednak pytanie, przy jakiej zmianie przekroju, tj. rosnącej czy malejącej, wytworzy się np. przepływ ekspansyjny. Aby na to pytanie odpowiedzieć, bierzemy pod uwagę różniczkowy zapis równania ciągłości (13.5) i zastępujemy w nim gęstość ρ przez objętość właściwą v :

$$\rho = \frac{1}{v} \quad \text{oraz} \quad d\rho = -\frac{dv}{v}$$

otrzymując:

$$\frac{dA}{A} + \frac{dw}{w} - \frac{dv}{v} = 0 \quad (13.65)$$

Równanie przemiany izentropowej:

$$Pv^\kappa = \text{const} = C \quad (13.66)$$

po zlogarytmowaniu:

$$\ln P + \kappa \ln v = \ln C \quad (13.67)$$

i zróżniczkowaniu, daje po drobnych przekształceniach zależność:

$$\frac{dv}{v} = -\frac{dP}{\kappa P} \quad (13.68)$$

która zostanie podstawiona do równania ciągłości (13.65).

Z kolei wzór łączący prędkość przepływu z przemianą (13.16):

$$wdw = -vdP$$

można po podzieleniu przez w^2 przekształcić, z uwzględnieniem (13.53), następująco:

$$\frac{dw}{w} = -\frac{vdP}{w^2} = -\frac{\kappa Pv}{\kappa P w^2} dP = \frac{a^2}{w^2} \frac{dP}{\kappa P}$$

Ostatecznie po uwzględnieniu (13.60) otrzymuje się wyrażenie:

$$\frac{dw}{w} = -\frac{dP}{\kappa P (Ma)^2} \quad (13.69)$$

które wraz z (13.68) podstawia się do (13.65), otrzymując po prostych przekształceniach równanie:

$$\frac{dA}{dP} = \frac{A}{\kappa P} \frac{1 - (Ma)^2}{(Ma)^2} \quad (13.70)$$

Znak prawej strony tego równania zależy od tego, czy liczba Macha jest mniejsza od jedności (przepływ poddźwiękowy), czy większa od jedności (przepływ naddźwiękowy), bo to decyduje o znaku licznika w drugim ułamku po prawej – pozostałe wielkości po prawej stronie mogą być tylko dodatnie.

Z kolei pochodna po lewej stronie ma znak dodatni wtedy, gdy jednocześnie

$$\left. \begin{array}{l} dA > 0 \\ dP > 0 \end{array} \right\} \quad \text{albo} \quad \left. \begin{array}{l} dA < 0 \\ dP < 0 \end{array} \right\}$$

a znak ujemny, gdy jednocześnie

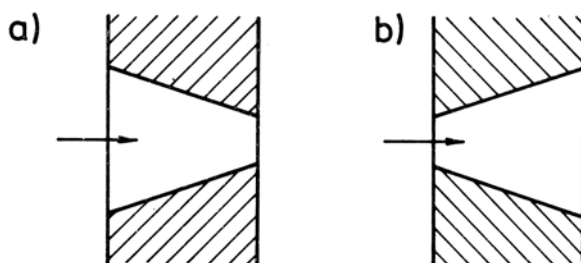
$$\left. \begin{array}{l} dA > 0 \\ dP < 0 \end{array} \right\} \quad \text{albo} \quad \left. \begin{array}{l} dA < 0 \\ dP > 0 \end{array} \right\}$$

Znaki różniczek dA i dP świadczą o wzroście (znak dodatni) lub maleniu (znak ujemny) wielkości A i P .

Kanał, którego powierzchnia przekroju poprzecznego A wzrasta, a więc $dA > 0$, nazywamy **dyfuzorem**, a kanał, którego powierzchnia A maleje, a więc $dA < 0$, nazywamy **konfuzorem** (rys. 13.18).

Natomiast wzrost P ($dP > 0$) jest oczywiście kompresją, a malenie P ($dP < 0$) – ekspansją.

Łącząc te wszystkie znaczenia symboli matematycznych, możemy z równania (13.70) sformułować następując wniośki:



Rys. 13.18. Konfuzor (a) i dyfuzor (b)

W przepływach poddźwiękowych, gdy $Ma < 1$ wskutek czego $\frac{dA}{dP} > 0$, przepływ izentropowy musi być:

- w dyfuzorze ($dA > 0$) kompresyjny ($dP > 0$),
- w konfuzorze ($dA < 0$) ekspansyjny ($dP < 0$).

W przepływach naddźwiękowych, gdy $Ma > 1$, wskutek czego $\frac{dA}{dP} < 0$, przepływ izentropowy musi być:

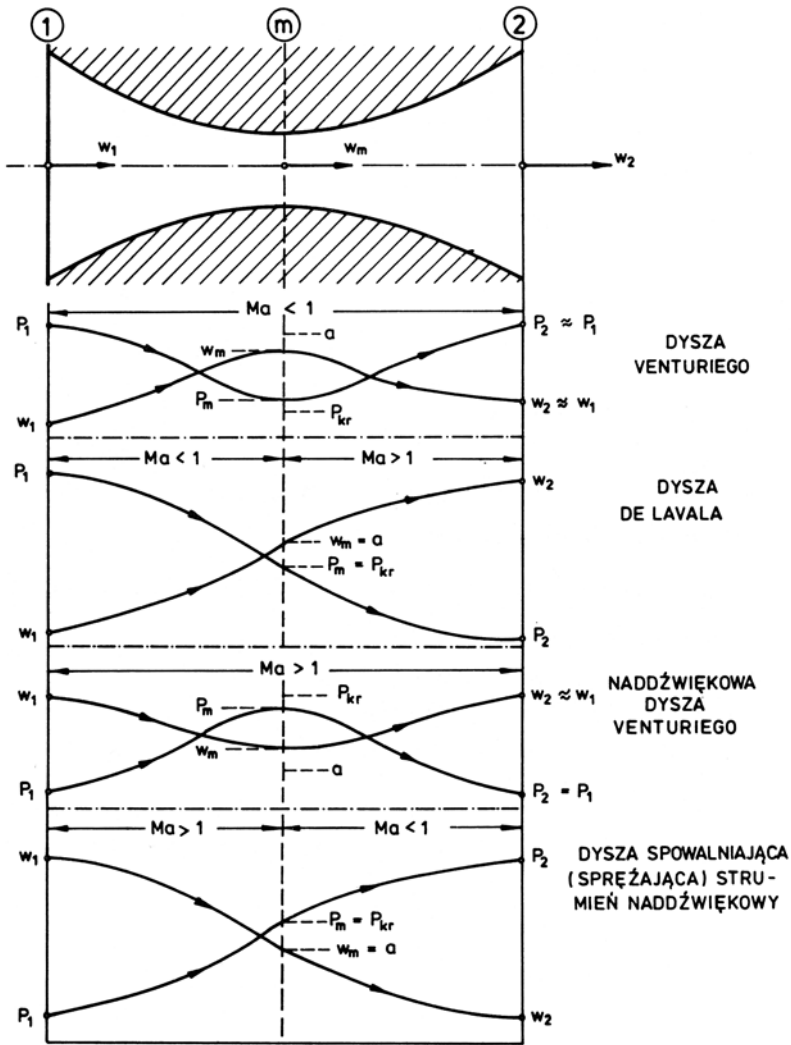
- w dyfuzorze ($dA > 0$) ekspansyjny ($dP < 0$),
- w konfuzorze ($dA < 0$) kompresyjny ($dP > 0$).

Tak więc o tym czy, w danym kanale o zmiennym przekroju, będzie gaz rozpędzany, co uwarunkowane jest ekspansją, czy spowalniany wskutek kompresji, decyduje nie tylko to, czy się kanał zwęża lub rozszerza, ale i to, czy przepływ jest poddźwiękowy czy naddźwiękowy. To ostatnie zmienia charakter przepływu w danym kanale na przeciwny.

Weźmy jeszcze pod uwagę kanał zbieżno-rozbieżny i rozpatrzmy możliwie do realizacji w nim przepływy w świetle zależności (13.70).

Jeżeli płyn dopływa do tego kanału z **prędkością poddźwiękową**: $w_1 < a$, to w części zwężającej się ulega on rozpędzeniu wskutek zachodzącej ekspansji. Jeżeli rozpędzenie jest niewielkie i w przekroju minimalnym nie zostaje osiągnięta prędkość dźwięku: $w_m < a$, to wchodzący z prędkością poddźwiękową do dyfuzora płyn będzie w nim sprężany a zarazem spowalniany – może więc opuścić kanał z prędkością równą prędkości wlotowej (wobec braku tarcia w przepływie izentropowym). Jest to przypadek dyszy (zwężki) **Venturiego** służącej do pomiaru strumienia masy płynu – odznacza się ona dużym mierniczym spadkiem ciśnienia ($\Delta P_{miern} = P_1 - P_m$) przy małych stratach egzergii, a więc przy małym spadku ciśnienia między wlotem i wylotem.

Jeżeli ekspansja i rozpędzenie gazu są tak duże, że w przekroju minimalnym zostaje osiągnięta prędkość dźwięku: $w_m = a$, to w dyfuzorze będzie przepływ naddźwiękowy połączony z dalszą ekspansją i dalszym przyspieszaniem gazu. Jest to przypadek poznanej poprzednio dyszy **de Laval**.



Rys. 13.19. Przepływy poddźwiękowe i naddźwiękowe w kanale zbieżno-rozbieżnym

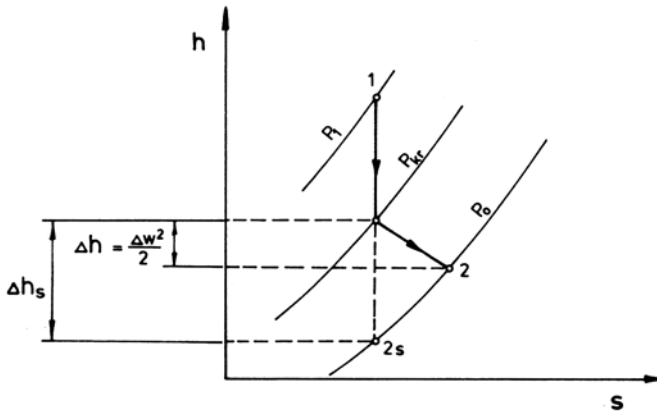
Gdy dopływ gazu do kanału odbywa się z **prędkością naddźwiękową**: $w_1 > a$, to w zwężającej się części wlotowej gaz jest spowalniany i jednocześnie sprężany. Jeżeli spowolnienie nie doprowadza do osiągnięcia prędkości dźwięku w przekroju minimalnym: $w_m > a$, to w dyfuzorze nadal będzie przepływ naddźwiękowy, a to oznacza ekspansję i przyspieszanie gazu, tak że przy braku tarcia osiągnięta zostanie na wylocie ponownie prędkość początkowa. To samo odnosi się do ciśnienia, które po wzroście w pierwszej części w drugiej obniża się do wartości początkowej. Jest to przypadek **naddźwiękowej dyszy Venturiego**.

Jeżeli jednak spowolnienie gazu doprowadza do osiągnięcia (a potem przekroczenia) prędkości dźwięku w przekroju minimalnym: $w_m = a$, to w dyfuzorze będzie przepływ poddźwiękowy, a to oznacza kompresję i dalsze spowolnienie strumienia. Jest to przypadek dyszy spowalniającej (sprężającej) strumień naddźwiękowy.

13.4. Dysze w przypadku zmiany przeciwcisnienia

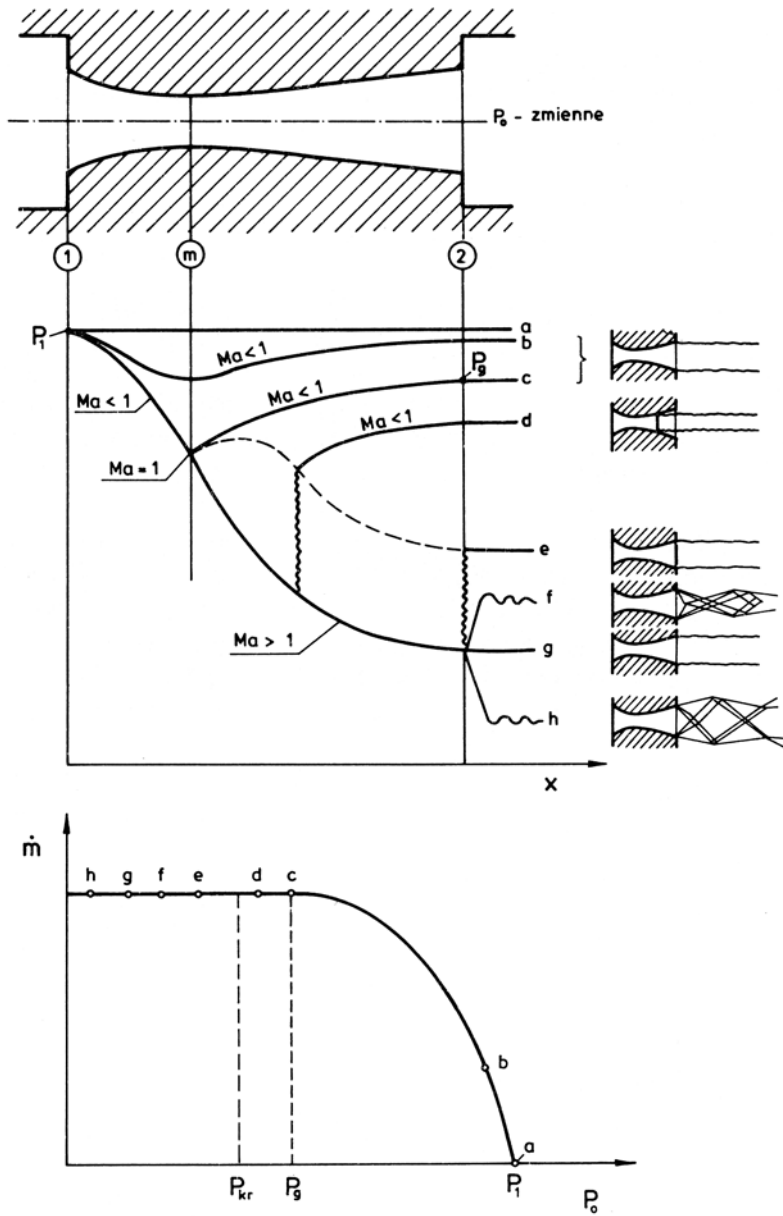
Przeciwcisnieniem nazywa się w teorii silników ciśnienie na wylocie z maszyny. W przypadku dysz jest to ciśnienie w przestrzeni za dyszą.

Wyłożona wyżej teoria dysz zakładała równość ciśnienia za dyszą P_0 i ciśnienia w przekroju wylotowym dyszy P_2 . Jedynie przy omawianiu przepustowości dyszy zwróciliśmy uwagę na to, że przy obniżonym przeciwcisnieniu za dyszą **zbieżną** występuje u wylotu nagły spadek: od ciśnienia krytycznego P_{kr} panującego na wylocie do ciśnienia ośrodka za dyszą $P_0 < P_{kr}$, połączony z wtórną ekspansją i stratami egzergii, co skutkuje w zmniejszonym przyroście energii kinetycznej i mniejszej prędkości strugi w przestrzeni za dyszą. Ilustruje to załamanie linii przemiany od ciśnienia krytycznego P_{kr} panującego w przekroju wylotowym dyszy na rys. 13.20. Odchylony w prawo odcinek linii przemiany daje mniejszy spadek entalpii i tym samym mniejszy przyrost energii kinetycznej, niż gdyby była kontynuowana ekspansja izentropowa.



Rys. 13.20. Przemiana w dyszy zbieżnej, gdy ciśnienie za dyszą jest niższe od krytycznego

Przy podwyższonym przeciwcisnieniu $P_0 = P_2 > P_{kr}$ prędkość wypływu w_2 jest odpowiednio mniejsza i odpowiednio mniejszy jest wypływający z dyszy strumień masy $\dot{m} < \dot{m}_{max}$ (rys. 13.15).



Rys. 13.21. Przykłady zmiany ciśnienia i strumieni masy w dyszy zbieżno-rozbieżnej dla różnych ciśnień za dyszą

Analogicznie oddziałują na wypływ z dyszy **zbieżno-rozbieżnej**. Obniżenie przeciwcisnienia P_0 poniżej wartości projektowej P_2 skutkuje w niekontrolowanym wypływie z wtórną ekspansją i słabszym przyroście prędkości za dyszą, podczas gdy ekspansja w samej dyszy przebiega do ciśnienia P_2 na wylocie, tak jak by za dyszą panowało ciśnienie projektowe. Zmianę ciśnienia w tym przypadku przedstawia krzywa \underline{h} na rys. 13.21.

Przy wysokim przeciwcisnieniu P_0 ekspansja w części zbieżnej nie może osiągnąć ciśnienia krytycznego i tym samym prędkości dźwięku, więc zgodnie z wynikami analizy wykonanej w poprzednim podrozdziale, w części rozbieżnej wystąpi sprężanie gazu do ciśnienia $P_2 = P_0$ panującego za dyszą według krzywej \underline{b} na rys. 13.21. Jest to przypadek dyszy (zwężki mierniczej) Venturiego o przepływie poddźwiękowej na całej długości. Graniczny przypadek przepływu, przy którym nie zostaje osiągnięta prędkość dźwięku w przekroju najwęższym, podaje krzywa \underline{c} . Za dyszą panuje wtedy ciśnienie graniczne P_g .

Przy ciśnieniu za dyszą niższym od granicznego: $P_0 < P_g$, ale odpowiednio wyższym od obliczeniowego P_2 występuje w dyfuzorze, nieruchoma względem ścianki, a więc stojąca, **fala uderzenia sprężającego**. Fala ta porusza się przeciwnie do strugi płynu z prędkością naddźwiękową, jest to bowiem fala dużego zaburzenia gęstościowego. Jest ona prostopadła do przepływającego przez dyfuzor płynu, dlatego nazywa się **uderzeniem prostym**. Zmiana parametrów w uderzeniu prostym jest nagła, w teorii zjawiska przyjmuje się, że jest skokowa – rozkład ciśnień w tym przypadku podaje krzywa \underline{d} na rys. 13.21*). Skokowe sprężenie wywołuje skokowe obniżenie prędkości. Spada ona poniżej prędkości dźwięku od wartości w' przed do w'' po uderzeniu. Można wykazać, że średnia geometryczna tych prędkości jest równa prędkości dźwięku:

$$\sqrt{w' w''} = a = \sqrt{\kappa RT} \quad (13.71)$$

Wynika z tego, że im wyższa od prędkości dźwięku jest prędkość płynu przed uderzeniem w' , to tym niższa od prędkości dźwięku jest prędkość płynu po uderzeniu w'' . Jak już wiemy, płyn przepływający przez dyfuzor z prędkością poddźwiękową może być tylko sprężany i dlatego ciśnienie płynu za uderzeniem rośnie łagodnie do osiągnięcia końcowego ciśnienia P_0 panującego za dyszą, jak pokazuje krzywa \underline{d} na rys. 13.21, a wypływ z dyszy jest oczywiście poddźwiękowy.

Położenie stojącej fali uderzeniowej w dyfuzorze zależy od wielkości przeciwcisnienia: przy ciśnieniu granicznym P_g – w zwężeniu dyszy panuje ciśnienie krytyczne P_{kr} , ale przepływ naddźwiękowy jeszcze nie powstaje. Przy

*) Krzywe ciśnienia otrzymane z pomiaru wykazują nie tak stromy, bardziej pochylony, przebieg sprężania w uderzeniu – spowodowane to jest bardziej złożonym układem fal, głównie skośnych, przy ściance dyszy.

ciśnieniu za dyszą P_0 mniejszym od ciśnienia granicznego P_g , na początku dyfuzora jest przepływ naddźwiękowy z uderzeniem, które w miarę obniżenia ciśnienia za dyszą lokuje się coraz bliżej wylotu z dyfuzora dyszy.

Położeniu uderzenia w przekroju wylotowym dyszy (krzywa e na rys. 13.21) odpowiada najniższe ciśnienie za dyszą P_0 , jakie może wywołać powstanie fali uderzenia prostego. Przy ciśnieniach niższych od tego, ale w dalszym ciągu wyższych od projektowego, nie powstaje uderzenie proste, a wypływ z dyszy jest naddźwiękowy. Ciśnienie w wypływającym strumieniu dostosowuje się do ciśnienia za dyszą w seri dwu- i trójwymiarowych uderzeń skośnych – krzywa f na rys. 13.21.

13.5. Adiabatyczny przepływ przez kanał o stałym przekroju

W przekroju przez kanał o stałym przekroju: $A = \text{const}$ równanie ciągłości (13.3) przyjmuje postać:

$$w\rho = \frac{\dot{m}}{A} = \text{const} \quad (13.72)$$

co oznacza stałą gęstość strumienia masy na całej długości kanału*).

Równanie energii (13.8) dla przepływu z pomijalnie małą zmianą energii potencjalnej ($\Delta y < 50$ m) przyjmuje w przypadku adiabatycznym postać:

$$h_1 + \frac{w_1^2}{2} = h + \frac{w^2}{2} = \text{const} \quad (13.73)$$

Przez wyeliminowanie prędkości w za pomocą (13.72) otrzymujemy z (13.73) równanie:

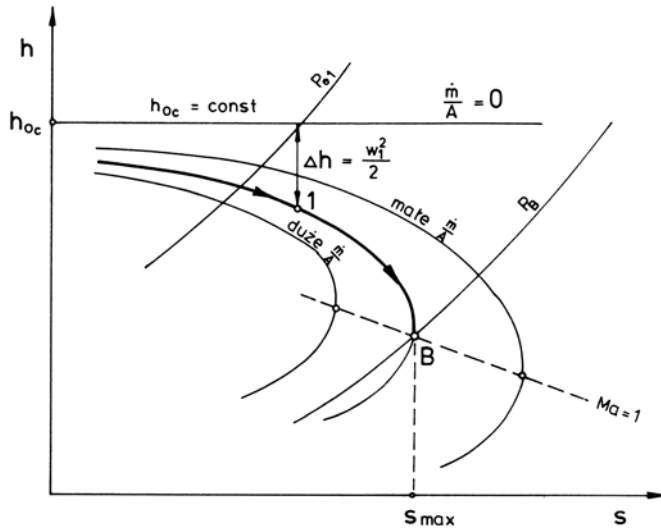
$$h_{c1} \equiv h_1 + \left(\frac{\dot{m}}{A}\right) \frac{v_1^2}{2} = h + \left(\frac{\dot{m}}{A}\right)^2 \cdot \frac{v^2}{2} = \text{const} \quad (13.74)$$

zwane równaniem **Fanno**.

Linie według tego równania można nanieść na wykresie h – s przy wykorzystaniu siatki izochor: $v = \text{const}$ tego wykresu. W tym celu wygodnie jest posługiwać się równaniem Fanno (13.74) w postaci przekształconej:

$$h = h_{c1} - \left(\frac{\dot{m}}{A}\right)^2 \cdot \frac{v^2}{2} \quad (13.75)$$

* Wielkość $w\rho$ nazywana bywa w języku technicznym „prędkością masową”



Rys. 13.22. Linie Fanno na wykresie h - s dla przepływów poddźwiękowych

Pęk linii Fanno, dla danej entalpii spiętrzenia h_{c1} i różnych gęstości strumienia masy \dot{m}/A jako parametru, przedstawia rys. 13.22. Ze spadkiem \dot{m}/A maleje nachylenie krzywej Fanno, aż przy $\dot{m}/A = 0$ linia Fanno staje się izentalpą: $h = h_{c1} = \text{const}$.

Ustalony w czasie przepływ przez dany przewód odwzorowuje równanie (13.75) dla określonej gęstości strumienia masy $\dot{m}/A = \text{const}$, a tym samym czyni to określona krzywa z rys. 13.22. Kolejnym stanem płynu w przewodzie odpowiadają punkty przesuujące się, z uwagi na adiabatyczność i II zasadę termodynamiki, w kierunku rosnącej entropii, by w końcu osiągnąć punkt B, w którym entropia jest maksymalna.

Obierając dla przykładu punkt 1 na górnym ramieniu krzywej, jako odpowiadający stanowi płynu w pewnej odległości od wlotu, zauważamy, że entalpia (oraz ciśnienie) jest w nim niższe od wartości na wlocie, a spadek entalpii jest równy przyrostowi energii kinetycznej płynu w stosunku do wartości na wlocie. Tak więc prędkość płynu wzdłuż przewodu o stałym przekroju wzrasta – jest to przepływ przyspieszony i ekspansyjny.

Dla zbadania, jaką prędkość ma płyn, gdy osiąga maksymalną entropię, czemu odpowiada punkt B na wykresie, założmy przepływ bez tarcia, a więc odwracalny. W tym przypadku można posłużyć się ogólnym wyrażeniem analitycznym II zasady termodynamiki (5.80) w zapisie dla 1 kg substancji:

$$T \cdot ds = dh - v dP = dh - \frac{dP}{\rho} \quad (13.76)$$

Równanie ciągłości (13.5) dla przewodu o stałym przekroju, kiedy $dA = 0$, ma postać:

$$\frac{dw}{w} + \frac{d\rho}{\rho} = 0 \quad (13.77)$$

a równanie energii (13.11) dla przepływu adiabatycznego, kiedy $d^+q = 0$:

$$dh + wdw = 0 \quad (13.78)$$

Z ostatniego mamy:

$$dh = -w dw = -w^2 \frac{dw}{w}$$

albo

$$w^2 = - \frac{dh}{\frac{dw}{w}} \quad (13.79)$$

Wyrażenie w mianowniku możemy zastąpić przez analogiczne gęstościowe z (13.77), a różniczkę dh w liczniku przez wyznaczoną z (13.76):

$$dh = T ds + \frac{dP}{\rho}$$

otrzymując ostatecznie zamiast (13.79):

$$w^2 = \frac{T ds}{\frac{d\rho}{\rho}} + \frac{dP}{d\rho} \quad (13.80)$$

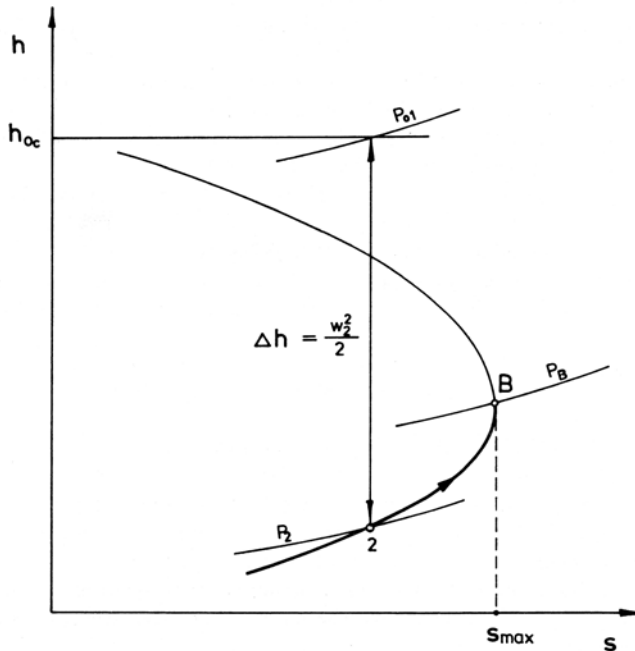
W punkcie B o najwyższej entropii jest $s = s_{\max}$ i $ds = 0$, a wyrażenie (13.80) redukuje się do:

$$w^2 = w_B^2 = \frac{dP}{d\rho} = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s = a^2 \quad (13.81)$$

Pochodna po prawej wyznacza, zgodnie z równaniem Laplace'a (13.52), kwadrat prędkości dźwięku. Tak więc w przewodzie o stałym przekroju prędkość przepływu wzrasta aż do osiągnięcia prędkości dźwięku, czyli do osiągnięcia:

$$Ma = 1$$

Gdy przepływ jest naddźwiękowy, to stany płynu odtwarzają punkty na dolnej gałęzi krzywej, np. punkt 2 na rys. 13.23. Podczas adiabatycznego przepływu naddźwiękowego przez przewód o stałym przekroju entropia również wzrasta aż do osiągnięcia wartości maksymalnej w punkcie B. Jednocześnie wzrasta ciśnienie i entalpia, a prędkość maleje aż do osiągnięcia prędkości dźwięku, jest to więc przepływ spowalniany i sprężający.



Rys. 13.23. Linia Fanno dla przepływu naddźwiękowego

W przewodzie o stałym przekroju przepływ poddźwiękowy może osiągnąć co najwyżej prędkość dźwięku i nie może przekształcić się w naddźwiękowy. Również przepływ naddźwiękowy nie może w kanale o stałym przekroju stać się poddźwiękowy. Przejście tego ostatniego w poddźwiękowy może nastąpić jedynie przez fale uderzenia prostego u wylotu z przewodu.

BIBLIOGRAFIA

1. Baehr H.D.: *Thermodynamik*. Berlin: Springer-Verlag 1973.
2. Bošnjaković F.: *Technische Thermodynamik*. Dresden: Verlag Theodor Steinkopff 1972.
3. Bošnjaković F., Knoche K.F.: *Technische Thermodynamik*. Darmstadt: Steinkopff Verlag 1988.
4. Cavallini A., Mattarolo L.: *Termodinamica applicata*. Padova: CLEUP-Editore 1990.
5. Doucet Y.: *Cours de Thermodynamique*. Paris: Dunod, 1972.
6. Elsner N.: *Grundlagen der Technischen Thermodynamik*. Berlin: Akademie-Verlag 1985.
7. Gumiński K.: *Termodynamika*. Warszawa: PWN 1982.
8. Hatsopoulos G.N., Keenan J.H.: *Principles of General Thermodynamics*. New York: J. Wiley & Sons 1965.
9. Keenan J.H.: *Thermodynamics*. New York: J. Wiley & Sons 1949.
10. Kestin J.: *A Course in Thermodynamics*, t. I i II. New York: Mc Graw Hill 1979.
11. Kirillin W.A., Syčev W.W., Šejadlin A.E.: *Techničeskaja termodinamika*. Moskwa: Energija 1974.
12. Lewins J.D. (Ed.): *Teaching Thermodynamics*. London: Plenum Press 1985.
13. Look D.C., Sauer H.J.: *Engineering Thermodynamics*. Van Nostrand-Reinhold International 1988.
14. Löffler H.J.: *Thermodynamik*. Berlin: Springer-Verlag 1969.
15. Madejski J.: *Termodynamika techniczna*. Warszawa: Wyd. Politechniki Warszawskiej 1972.
16. Madejski J.: *Termodynamika techniczna*. Rzeszów: Wyd. Polit. Rzesz. 2000.
17. Moran M.J., Shapiro H.N.: *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. New York: J. Wiley & Sons 1988.
18. Morill B.: *An Introduction to Equilibrium Thermodynamics*. Oxford: Pergamon Press 1972.
19. Obert E.F., Young R.L.: *Elements of Thermodynamics and Heat Transfer*. New York: Mc Graw Hill 1962.
20. Ochęduszek S.: *Teoria maszyn cieplnych*, t. I–II. Warszawa: PWT 1953.
21. Ochęduszek S.: *Termodynamika stosowana*. Warszawa: WNT 1970.
22. Planck M.: *Einführung in die Theorie der Wärme*. Leipzig: S. Hirzel 1932.
23. Sabersky R.H., Acosta A.J., Hauptmann E.G.: *Fluid Flow*. New York: Macmillan Publ. Co, London: Collier Macmillan Publ. 1989.
24. Schmidt E.: *Thermodynamik*, t. I i II. Springer-Verlag 1975 i 1977.
25. Sedille M.: *Thermodynamique technique*. Paris: Masson et C-ie 1969.
26. Staniszewski B.: *Termodynamika*. Warszawa: PWN 1969.
27. Stefanowski B., Jasiewicz J.: *Podstawy techniki cieplnej*. Warszawa: WNT 1972.
28. Szargut J.: *Termodynamika*. Warszawa: PWN 1980.
29. Szargut J.: *Teoria procesów cieplnych*. Warszawa: PWN 1973.
30. Tribus M.: *Thermostatics and Thermodynamics*. Princeton/New Jersey: van Nostrand 1961.
31. Wiśniewski S.: *Termodynamika techniczna*. Warszawa: WNT 1977.
32. Vukalović M.P., Nowikow I.I.: *Techničeskaja termodinamika*. Moskwa: Gosud. Energetičeskoje Izdatielstwo 1952.
33. Zemansky M.W., Dittmann R.H.: *Heat and Thermodynamics*. New York: Mc Graw Hill 1981.