

Eugeniusz Kalinowski

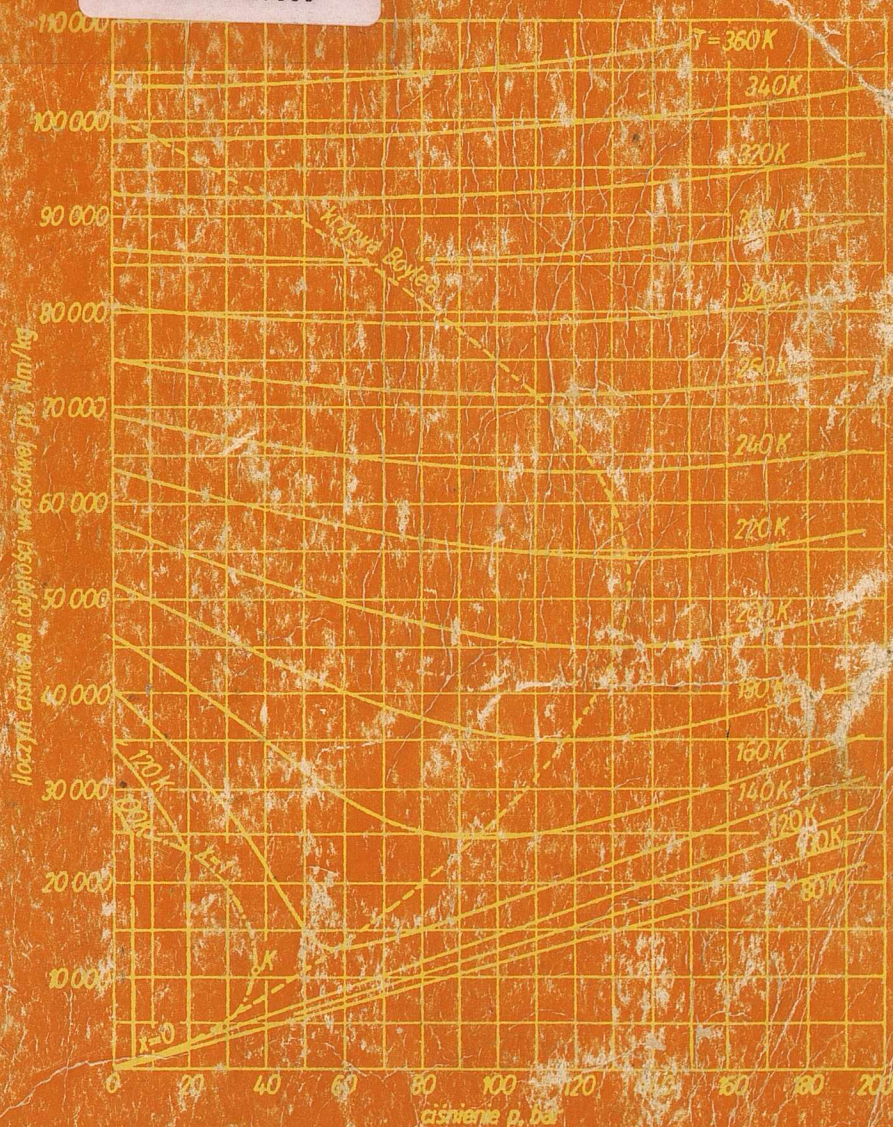
Termodynamika

BW-9

Biblioteka Główna i OINT
Politechniki Wrocławskiej



100100127559





Politechnika Wrocławska



Eugeniusz Kalinowski

Termodynamika

Wrocław 1994

Instytut Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów
Wydawnictwo dydaktyczne do przedmiotów *Podstawy termodynamiki,*
Termodynamika, Termodynamika techniczna

Opiniodawca
Adam NAGRUSZ

~~BMW-9,10~~

Redaktor
Maria KOPEĆ

~~BW-9~~

Korektor
Janina SURMACZYŃSKA



Projekt okładki
Wiesław ZAJĄCZKOWSKI

283355 / 54

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1994

Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

ISBN 83-7085-063-4



Nakład 2000+45 egz. Ark. wyd. 41,5. Ark. druk. $28\frac{3}{8}+2$ wkładki pod opaską. Papier offset. kl. III, B1.
Oddano do składu w maju 1993 r. Druk ukończono w lutym 1994 r.
Zakład Graficzny Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 308/93.

MMG / D / 01

Od Autora

Podręcznik ten powstał w wyniku wieloletnich wykładów autora w Politechnice Wrocławskiej. Wykłady te w różnych okresach miały różne nazwy, ale zawsze dotyczyły termodynamiki lub jej wybranych działów o różnych przystosowaniach do techniki cieplnej.

Ponieważ głównym celem podręcznika akademickiego jest przyswojenie materiału, niektóre działy, jak np. egzergia, procesy nierównowagowe, niektóre dowody itp., zostały podane w formie skróconej, ułatwiającej zrozumienie treści, a nie w formie materiału źródłowego. Aby dokładniej poznać te zagadnienia, Czytelnik powinien studiować działy specjalistyczne termodynamiki, podane zwykle w oddzielnych monografiach, a wymienione w spisie literatury.

Tablice i wykresy niezbędne do rozwiązania zamieszczonych przykładów obliczeniowych i zadań podano w Dodatku.

Podręcznik opracowano na podstawie dwu wcześniej wydanych przez Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej publikacji: Termodynamika techniczna, wyd. III z 1979 r. i Termodynamika – zagadnienia wybrane, wyd. II z 1985 r. Niektóre rozdziały pominięto, inne uzupełniono lub nieco zmieniono. Zmieniono też układ całości.

Obszernym działem termodynamiki jest przekazywanie ciepła [7], którego nie omówiono w tym podręczniku, choć statystyczną interpretację współczynnika λ przewodzenia ciepła w gazach przedstawiono w p. 14.1.5.

Zasadniczo opisano zjawiska w sposób fenomenologiczny, choć w części dotyczącej gazów, także w sposób statystyczny.

Podręcznik jest przeznaczony przede wszystkim dla studentów kierunków związanych z techniką ciepłą i chłodnictwem. Dla innych kierunków można pewne działy pominąć. Może być także pomocą dla osób zajmujących się zagadnieniami cieplnymi w technice.

Wstęp

Termodynamika jako dział mechaniki jest dyscypliną podstawową w technice cieplnej, obejmującą nie tylko energetykę cieplną (kotły, turbiny, maszyny parowe, pompy), lecz także inne dziedziny gospodarki, jak chłodnictwo, kriotechnikę, silniki wewnętrznego spalania itp.

Termodynamikę dzielimy na teoretyczną, techniczną i chemiczną, dwie ostatnie zaś są termodynamikami stosowanymi, gdyż oprócz podstaw teoretycznych obejmują podstawy zastosowań w technice i chemii.

Sposób opisywania zjawisk w termodynamice może być statystyczny lub fenomenologiczny.

Zjawiska termodynamiczne, zachodzące w ośrodkach ciągłych, zazwyczaj są opisywane w sposób fenomenologiczny, wynikający bezpośrednio z doświadczenia. Zjawiska te można opisywać także w sposób statystyczny. Ośrodki składające się z niewielkiej ilości drobin lub ośrodki o ich niezbyt dużej gęstości lepiej opisywać za pomocą metod statystycznych. W tym przypadku sprawdzeniu doświadczalnemu podlega wynik rozważań statystycznych.

Podstawowe prawa termodynamiki są znane od dawna w postaci pierwszej, drugiej i trzeciej zasady. Wprowadzono później także nazwę zerowej zasady termodynamiki na określenie zjawiska wyrównywania temperatury. Jako czwartą zasadę termodynamiki uznaje się obecnie zasadę wzajemności Onsagera. Stosowane są różne interpretacje i kolejności w poznawaniu praw termodynamiki. Są to tzw. ujęcia. Ujęcia są doskonałe w miarę rozwoju teorii, zwłaszcza zastosowań. Spotyka się także ujęcia nieco odmienne niż powszechnie stosowane, zmieniające kolejność poznawania poszczególnych działów praw i dowodów, np. ujęcie Truesdela.

Należy jednak zwracać uwagę na istotną różnicę między tzw. ujęciem nowoczesnym a rozwojem merytorycznym termodynamiki.

Podstawy termodynamiki obejmują wiele praw i sformułowań, nieraz ściśle ze sobą powiązanych. Analiza powiązań w celu ustalenia odpowiedniej kolejności (sekwencji) twierdzeń (od najprostszych do bardziej złożonych) oraz zmniejszenie

do minimum ich liczby, jest treścią tzw. aksjomatyki termodynamiki (Ehrenfest, Afanasjew, Planck, Garatheodory, Falk, Jung, Giles i inni). Podstawowe pojęcia jako oczywiste przyjmuje się bez dowodu.

Ujęcia, które w pewnym zakresie są charakterystyczne dla prawie każdego autora, oraz aksjomatyka, dotyczą rozwoju strony formalnej termodynamiki. Rozwój merytoryczny polega na poznawaniu nowych praw i ustalaniu nowych zależności w podstawach i zastosowaniach termodynamiki.

Nazwa termodynamika wywodzi się od greckich słów: θερμος — ciepły i δυναμις — siła; wprowadzono ją do nauki wtedy, gdy nie odróżniano pojęcia pracy jako skutku działania siły od samej siły i określano tym samym terminem.

Urządzenia (siłownie, chłodziarki, sprężarki, pompy, piece, wymienniki ciepła, także silniki, maszyny i in.), w których występuje ciepło i praca, nazywamy urządzeniami termodynamicznymi. Ponieważ jest ścisły związek między ciepłem, pracą a energią, przeto używa się także określenia — urządzenia energetyczne.

We wspomnianych urządzeniach czynną rolę lub rolę pośrednika w przekazywaniu energii odgrywa tzw. czynnik termodynamiczny, którym może być dowolne ciało rzeczywiste, zwykle jednak ciało płynne, gaz lub ciecz. Dlatego wiele miejsca poświęca się na poznanie praw zależności i właściwości tych czynników.

1. Oznaczenia podstawowe

Wszystko co ma masę jest materią [26]. Materię posiadającą masę spoczynkową nazywamy substancją i oznaczamy przez G . Materię nie zawierającą masy spoczynkowej nazywamy materią polową, np. fotony promieniowania elektromagnetycznego (mają masę, a nie mają substancji).

Ilość substancji można mierzyć ilością cząsteczek — molem lub masą spoczynkową znajdującą się w znormalizowanych warunkach termicznych (tzw. kilogramem normalnym).

Ponieważ w technice spotykamy się z prędkościami w dużym stopniu nieprzekraczającymi $1/100$ prędkości światła, a znormalizowane warunki termiczne nie mają praktycznie wpływu na masę, więc praktycznie ilość G substancji równa się ilości m masy.

W termodynamice występują oznaczenia, które odbiegają od stosowanych w innych dziedzinach nauki i z tego względu wymagają oddzielnego omówienia. Wielkości dotyczące całego ciała są oznaczane dużymi literami alfabetu, np. Q , I , V , U itp. Wielkości zależne od ilości substancji, tzw. wielkości addytywne odniesione do ilości m substancji ciała, są oznaczone literami małymi, np.: $q = Q/m$, $i = I/m$, $v = V/m$, $u = U/m$ itp. i mają dodatkowe określenie wielkości właściwych^{*)}, np.

^{*)} Wielkości właściwe nie są addytywne.

v – objętość właściwa, i – entalpia właściwa z wyjątkiem q , które będziemy nazywali ciepłem jednostkowym albo kilogramowym ze względu na to, że termin „ciepło właściwe” jest powszechnie używany do określenia innej termodynamicznej wielkości.

Jeżeli dana wielkość, zależna od czasu, jest do niego odniesiona (podzielona), to zwykle określa się ją jako strumień tej wielkości lub jej natężenie i oznacza kropką (jak pochodną do czasu w matematyce), np.: $\dot{Q} = Q/\tau$ – strumień ciepła, $\dot{I}$ – strumień entalpii, $\dot{V}$ – strumień objętości lub objętościowe natężenie przepływu, $\dot{m} = m/\tau$ – strumień masy lub natężenie przepływu masy. W tabeli 1.1 zestawiono oznaczenia i jednostki podstawowych wielkości fizycznych stosowanych w termodynamice. Podano także m. in. uwagi dotyczące stosowanej terminologii, która w dziedzinie termodynamiki nie zawsze jest jednolita.

Tabela 1.1

Oznaczenia i wielkości podstawowe

Wielkość fizyczna	Symbol	Jednostka podstawowa	Skrót jednostek stosowanych	Uwagi
1	2	3	4	5
Ciepło	Q $q = \frac{Q}{m}$	dżul	J, kJ $\frac{J}{kg}, \frac{kJ}{kg}$	q – ciepło jednostkowe lub kilogramowe
Praca	$\dot{Q}$ L $l = \frac{L}{m}$	dżul	W, kW J, kJ $\frac{J}{kg}, \frac{kJ}{kg}$	
Moc	N	wat	W, kW	$\dot{L} = L/\tau$ używane dotychczas dla mocy w $kG \cdot m/h$
Energia	E $\dot{E}$ U	dżul	J, kJ W, kW J, kJ	energia wewnętrzna (entermia)
Temperatura	T	kelwin	K,	t – w stopniach Celsjusza
Czas	τ	sekunda	s, h	h – hora (godzina)
Masa	m $\dot{m} = \frac{m}{\tau}$	kilogram	kg kg/s	
Substancja	G		kg	n – substancja w kilomolach (kmol) V_u – substancja w umownych metrach sześciennych (um^3) $G = m$

1	2	3	4	5
Siła	K	niuton	N	
Długość	$a, b, \dots$	metr	m	
Powierzchnia	F	metr kwadratowy	m^2	
Objętość	V	metr sześcienny	m^3	
	$v = \frac{V}{m}$		m^3/kg	objętość właściwa
	$\dot{V} = \frac{V}{\tau}$		m^3/s	objętościowe natężenie przepływu
Ciśnienie	p	paskal	Pa, MPa	1 Pa = 1 N/m ² 1 bar = 10 ⁵ N/m ² = 0,1 MPa P – ciśnienie w MPa h – ciśnienie w mm sł. cieczy b – ciśnienie barometryczne
Prędkość	w	metr na sekundę	m/s	prędkość liniowa
	ω	radian na sekundę	1/s	prędkość kątowna

2. Pojęcia podstawowe

2.1. Znamiona stanu, stan ciała, równanie stanu^{*)}

Do określenia jakiegoś ciała i odróżnienia go od innych, używamy przymiotów tego ciała, czyli jego **znamion**, np. długości, szerokości, barwy, temperatury, ciśnienia, zapachu itp.

Wśród wymienionych znamion można wyodrębnić takie, które dadzą się liczbowo wyrazić, np. długość, szerokość, temperatura, ciśnienie itp. — znamiona te nazywamy **znamionami ilościowymi**, mówimy, że są wielkościami. Pozostałe znamiona, nie dające się wyrazić liczbowo, np. kształt, zapach, barwa, nazywamy **znamionami jakościowymi**; mówimy, że nie są wielkościami.

Wśród znamion ilościowych można wyróżnić takie, które nie ulegają zmianie, np. stała gazowa, liczba molowa oraz takie, jak np. ciśnienie, temperatura, objętość, które mogą ulegać zmianom. Znamiona ilościowe zdolne do zmiany odgrywają ważną rolę w określaniu stanu danego ciała i dla podkreślenia tej ich cechy nazywamy je **znamionami stanu**.

^{*)} Według pracy [26], z pewnymi zmianami.

O dwu ciałach mówimy, że są w takim samym stanie, jeśli zespół wszystkich znamion stanu określających te ciała jest odpowiednio taki sam, czyli możemy powiedzieć, że **stan ciała** jest określony przez zespół znamion stanu.

Znamiona stanu traktowane w danym zagadnieniu jako zmienne niezależne będziemy nazywali **parametrami stanu**, a znamiona zależne **funkcjami stanu**. Oczywiście to samo znamię stanu może raz być funkcją stanu, a drugi raz, w innym zagadnieniu, parametrem stanu^{*)}.

Nie wszystkie znamiona stanu są od siebie niezależne. Określając dowolny stan ciała możemy dobrać dowolnie tylko pewną określoną liczbę znamion stanu, pozostałe znamiona są już od nich zależne.

Tę minimalną liczbę parametrów stanu, którą w celu określenia dowolnego stanu możemy dobrać niezależnie, będziemy nazywali **zupelnym układem parametrów stanu**, np. dla gazu doskonałego zupelnym układem parametrów stanu jest układ $p-v$, $T-s$, lub $i-s$ i in. Funkcję stanu wyrażoną za pomocą zupelnego układu parametrów stanu będziemy nazywać **równaniem stanu** (dla gazu doskonałego $v = RT/p$).

Z omówionych definicji wynika (rozpatrując zagadnienie geometrycznie), że w zupelnym układzie parametrów stanu, stanowi odpowiada jeden punkt i każdemu punktowi w tym układzie odpowiada jeden stan ciała.

2.2. Ciśnienie

Bardzo ważnym i często stosowanym znamieniem stanu jest ciśnienie. Jeśli nacisk na jakąś powierzchnię F oznaczmy przez K , to miejscowe ciśnienie p da się wyrazić wzorem

$$p = \frac{dK}{dF}. \quad (2.1)$$

Jeśli nacisk jest równomiernie rozłożony, to ciśnienie p (w Pa) można określić wzorem

$$p = \frac{K}{F}. \quad (2.2)$$

Podstawową jednostką ciśnienia jest 1 Pa, czyli 1 N/m². Jest to jednostka zbyt mała do określenia większości ciśnień występujących w technice, stosuje się więc

^{*)} W literaturze spotyka się określenie wszystkich znamion stanu parametrami i funkcjami, z tym że dane wyjściowe traktuje się zwykle jako parametry, a dane wyliczone jako funkcje. Parametry określające bezpośrednio stan substancji, np. p , v , t nazywa się także parametrami fizycznymi, a te, do których określenia posłużono się ciepłem, parametrami kalorycznymi.

megapaskal $1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa}$. Ze względu na wciąż używane przyrządy pomiarowe skalowane w atmosferach technicznych (at), przejściowo jako jednostkę pomocniczą stosowano $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$. Ze względu na kłopoty z przeliczaniem jednostek, ciśnienie w megapaskalach oznacza się przez P . Ze względu na powszechne stosowanie przyrządów pomiarowych, tzw. manometrów różnicowych, gdzie ciśnienie odczytuje się za pomocą różnicy poziomów cieczy manometrycznej, dopuszcza się wyrażenie ciśnienia w mm słupa cieczy. Ciśnienie tak wyrażone oznacza się przez h , z wyjątkiem, gdy wyraża ono wysokość ciśnienia otoczenia, tzw. ciśnienie barometryczne; wtedy oznaczamy je przez h .

Ciśnienie słupa 1 mm Hg o temperaturze 0°C przy normalnym przyspieszeniu ziemskim oznacza się często jako 1 tor (1 Tr) – od nazwiska Torricelli.

Wyrażając ciśnienie w różnych jednostkach, jako liczby P , p , h , możemy związek między tymi liczbami określić zależnością

$$p = 10^6 P, \quad (2.3)$$

lub

$$p = h \gamma, \quad (2.4)$$

przy czym γ – ciężar właściwy cieczy manometrycznej.

Wielkość zmierzonego ciśnienia zależy nie tylko od stanu czynnika, którego ciśnienie chcemy zmierzyć, ale także od warunków, w jakich został przeprowadzony pomiar.

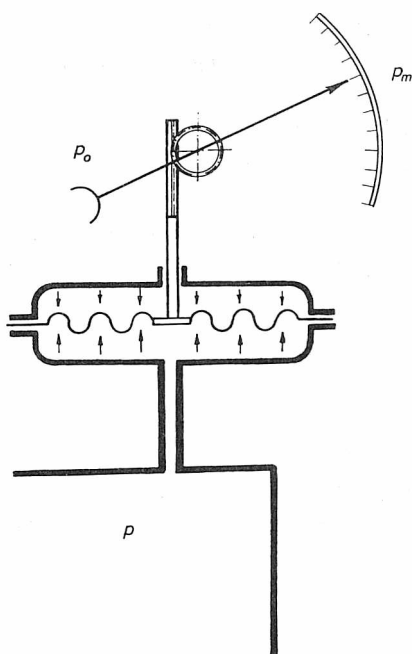
Przyrząd przedstawiony na rys. 2.1 jest manometrem membranowym. Jeżeli za jego pomocą chcemy zmierzyć ciśnienie, to odczytujemy na skali wielkość ciśnienia p_m . Liczba odczytana na skali przyrządu zależy nie

tylko od ciśnienia gazu w zbiorniku p , ale także od ciśnienia otoczenia p_o , gdyż ugięcie membrany jest proporcjonalne do działającej na nią siły wypadkowej, zatem

$$p_m = p - p_o \quad (2.5)$$

Bez względu na rodzaj użytej jednostki ciśnienia zależność ta jest spełniona, przy czym:

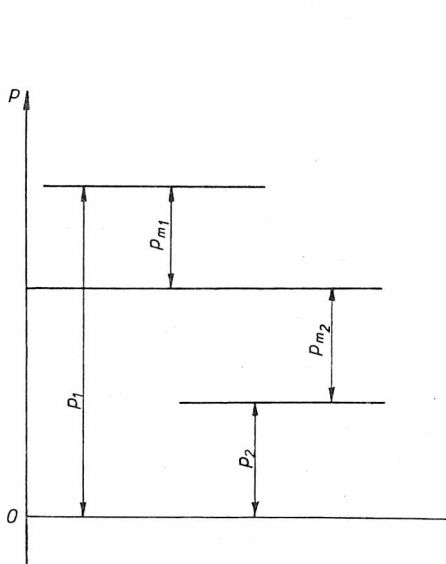
- p_m – ciśnienie manometryczne, przyrząd mierzący je – manometr,
- p_o – ciśnienie otoczenia (barometryczne),
- p – ciśnienie absolutne (takie ciśnienie zmierzyłby manometr znajdujący się w absolutnej próżni).



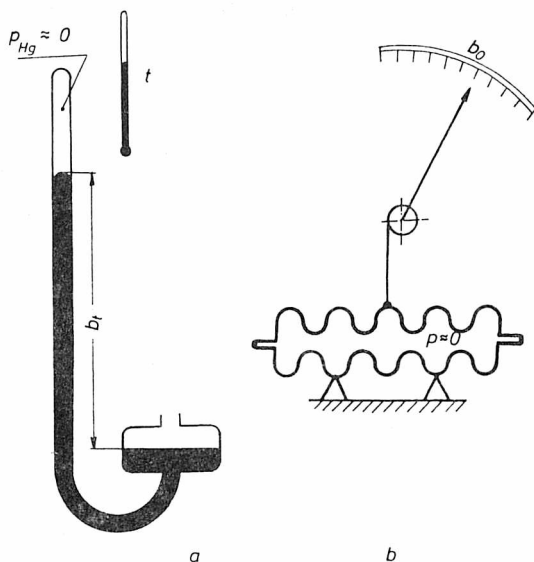
Rys. 2.1. Manometr membranowy

Zależnie od tego, czy mierzone ciśnienie p jest większe bądź mniejsze od p_o , manometr może pokazać ciśnienie manometryczne p_{m1} dodatnie, tzw. nadciśnienie lub ujemne p_{m2} , tzw. podciśnienie, co da się pokazać na osi ciśnienia (rys. 2.2). Ciśnienie absolutne gazu oblicza się dodając do zmierzonego ciśnienia manometrycznego ciśnienie otoczenia.

Pomiar ciśnienia otoczenia przeprowadza się zwykle oddzielnie za pomocą przyrządów opartych na działaniu rurki Torricelliego, tzw. barometrów lub przyrządów opartych na zjawisku sprężystości materiałów — aneroidów (rys. 2.3). Wielkość zmierzonego manometrem ciśnienia gazu zależy również od tego, czy gaz ten ma makroskopową prędkość różną od zera, czy jest nieruchomy (tzn. statyczny).



Rys. 2.2. Ciśnienie manometryczne i absolutne na skali ciśnień



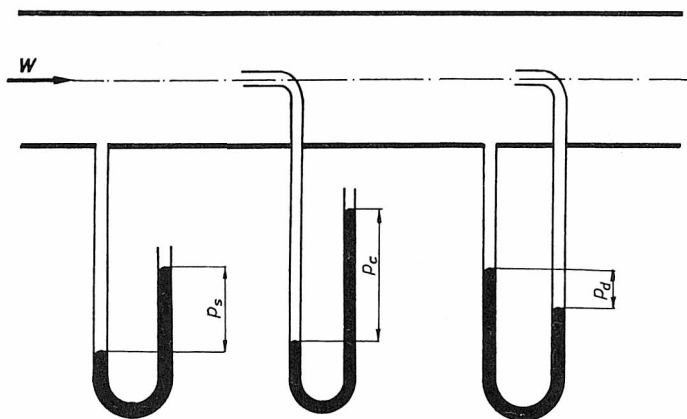
Rys. 2.3. Przyrządy do pomiaru ciśnienia otoczenia: a — barometr, b — aneroid

Jeżeli pomiar ciśnienia jest prowadzony wówczas, gdy czynnik znajduje się w ruchu, to zależnie od sposobu pomiaru (rys. 2.4) rozróżniamy ciśnienie (manometryczne lub absolutne) statyczne, dynamiczne i całkowite.

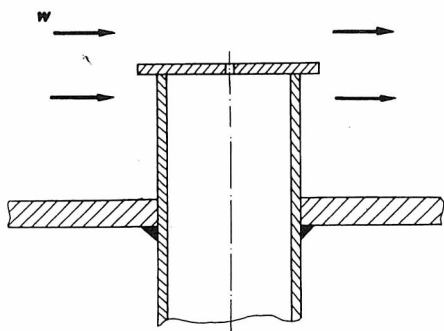
Jeżeli oś rurki impulsowej przekazującej ciśnienie jest skierowana normalnie do wektora $\mathbf{w}$ prędkości płynu, to przyrząd przyłączony do tej rurki zmierzy ciśnienie statyczne. Gdy oś rurki jest zgodna z kierunkiem wektora $\mathbf{w}$ oraz skierowana otworem przeciwnie do zwrotu tego wektora, wówczas przyłączony przyrząd wskaże ciśnienie całkowite. Przyrząd przyłączony do obu rurek impulsowych wskaże ciśnienie dynamiczne.

Jak wynika ze sposobu pomiaru,

$$p_c = p_s + p_d. \quad (2.6)$$



Rys. 2.4. Pomiar ciśnienia płynu znajdującego się w ruchu; p_s — ciśnienie statyczne, p_d — ciśnienie dynamiczne, p_c — ciśnienie całkowite



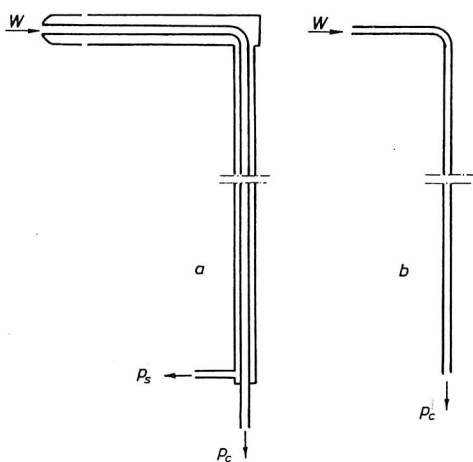
Rys. 2.5. Tarczka Sera

Gdy przepływ jest zaburzony, wówczas ciśnienie statyczne jest zmierzone dokładnie wtedy, gdy żadna składowa prędkości w nie działa na rurkę impulsową na ciecz manometryczną lub inny przyrząd pomiarowy. Jeżeli ze względu na średnicę rurki przekazującej ciśnienie jest obawa, że składowe prędkości (np. wiry) mogą fałszować pomiar, to można ten wpływ wykluczyć przez zamontowanie na rurce tzw. tarczki Sera (rys. 2.5). Z teorii przepływów (p. 17.9.1) wynika następująca zależność ciśnienia dynamicznego od prędkości:

$$p_d = \frac{\gamma w^2}{2g}, \quad (2.7)$$

w której
 γ — ciężar właściwy (gęstość ciężaru) płynu, N/m^3 ,
 w — prędkość przepływu, m/s ,
 g — przyspieszenie ziemskie, m/s^2 .

Zależność (2.7) wykorzystuje do pomiaru prędkości płynu rurkami spiętrzającymi, z których najczęściej jest stosowana rurka Prandtla, mierząca wprost ciśnienie dynamiczne p_d , jako różnicę $p_c - p_s$ (rys. 2.6), i rurka Pitota, mierząca ciśnienie całkowite p_c .



Rys. 2.6. Rurki spiętrzające: a — Prandtla, b — Pitota

Ciśnienie płynu będące znamięnieniem stanu, tzn. wynikające z mikroskopowego ruchu cząstek płynu, jest to ciśnienie absolutne i statyczne. Występuje ono w równaniach stanu i równaniach z nim związanych.

Przykład 2.1. Zmierzone ciśnienie manometryczne gazu w zbiorniku wynosi $p_m = 0,2$ MPa. Ciśnienie otoczenia $b_{15} = 745$ mm Hg. Ciężar właściwy rtęci w temperaturze 15°C , $\gamma = 132,4$ N/dm³. Obliczyć ciśnienie absolutne gazu. Przedstawić na osi ciśnienie manometryczne i absolutne (rys. 2.7):

$$p = p_m + p_o$$

$$p_m = 10^6 \cdot 0,2 = 2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \text{ (Pa)}$$

$$p_o = h\gamma = 0,745 \cdot 132,4 \cdot 10^3 = 1,13 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \text{ (Pa)}$$

$$p = 2 \cdot 10^5 + 1,13 \cdot 10^5 = 3,13 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \text{ (Pa)}$$

Zadanie 2.1. W rurociągu płynie woda z prędkością $w = 4$ m/s. Zmierzone manometryczne ciśnienie statyczne wynosi $h_{20} = 340$ mm H₂O. Ciśnienie otoczenia wynosi $b_o = 760$ mm Hg. Obliczyć ciśnienie dynamiczne i całkowite. Ciśnienia te przedstawić na osi.

Dane: dla wody — $\gamma_{20} = 9792,3$ N/m³; dla rtęci — $\gamma_{15} = 133,3$ N/dm³.

Odpowiedź: ciśnienia manometryczne

$$p_d = 0,8 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2,$$

$$p_s = 0,03 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2,$$

$$p_c = 0,83 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

ciśnienie całkowite absolutne $p_c = 1,84 \cdot 10^5$ N/m².

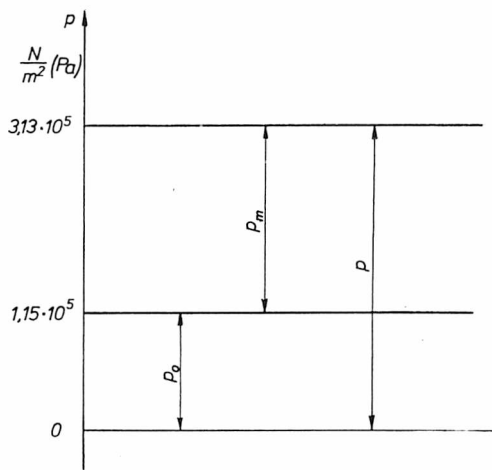
Zadanie 2.2. Za pomocą rurki Pitota zmierzono manometryczne ciśnienie całkowite przepływającej benzyny $h_c = 60$ mm Hg (w temperaturze 15°C), ciśnienie statyczne zaś $p_{ms} = 0$. Ciśnienie otoczenia według danych PIHM wynosi 1045 hPa. Obliczyć prędkość przepływu benzyny. Ciśnienie statyczne, dynamiczne i całkowite przedstawić na osi ciśnień.

Dane: dla rtęci $\gamma_{15} = 132,4$ N/dm³,

$$\gamma_{\text{benz}} = 8633 \text{ N/m}^3.$$

Odpowiedź: $w = 4,27$ m/s $p_d = 0,08 \cdot 10^5$ N/m² (Pa),

Ciśnienie absolutne: $p_c = 1,125 \cdot 10^5$ N/m² (Pa).



Rys. 2.7. Skala ciśnień

2.3. Czynn timerdynamiczny

W obliczeniach termodynamicznych rozróżnia się zwykle czynn timerdynamiczne:

1. Gaz doskonały^{*)} jest to gaz, który spełnia równanie stanu Clapeyrona i którego ciepło właściwe dla stałej objętości jest stałe $c_v = \text{const}$. Inne właściwości omawia się w dalszej części niniejszej publikacji. Gaz taki w przyrodzie nie występuje.

2. Gaz półdoskonały — jest to gaz także spełniający równanie Clapeyrona, lecz ciepło właściwe tego gazu dla stałej objętości da się wyrazić funkcją tylko temperatury $c_v = c_v(T)$. Gaz taki w przyrodzie nie występuje.

^{*)} Statystyczna interpretacja w p. 14.1.

3. Gaz Van der Waalsa (patrz p. 14.2) — nie spełnia równania Clapeyrona, lecz w większym obszarze stanów niż gaz doskonały i półdoskonały przybliża zachowanie gazu rzeczywistego. Gaz taki w przyrodzie nie występuje.

4. Substancja rzeczywista — czynnik ten nie stosuje się do równania Clapeyrona i Van der Waalsa; ciepło właściwe c_v jest funkcją wielu zmiennych^{*)}, jednak zależnie od stanu tego czynnika i dokładności zadania, które mamy rozwiązywać, możemy w pewnych warunkach substancję rzeczywistą traktować jako gaz doskonały lub półdoskonały:

a) jeżeli substancja rzeczywista występuje w fizycznie jednorodnej fazie gazowej, a odległości między cząsteczkami są duże (odpowiednio umiarkowane temperatury i niskie ciśnienia), obliczenie zaś ma mieć charakter orientacyjny, to wolno traktować substancję rzeczywistą jako gaz doskonały;

b) jeżeli substancja rzeczywista występuje w jednorodnej fazie gazowej, a zmiany temperatury tego gazu są tak duże, że w danym zakresie temperatur nie można uznać ciepła właściwego c_v za stałe, obliczenie zaś ma charakter dokładniejszy (np. konstrukcyjny), to substancję rzeczywistą traktujemy jako gaz półdoskonały (gaz rzeczywisty zbliża się do półdoskonałego, gdy $p \rightarrow 0$).

2.4. Równanie Clapeyrona stanu gazu doskonałego i półdoskonałego

Z praw Boyle'a-Mariotte'a, Gay-Lussaca i Avogadra wynika zależność dla gazu doskonałego, nazywana równaniem Clapeyrona:

$$pv = RT \quad (2.8)$$

w którym

p — ciśnienie (absolutne i statyczne), N/m^2 ,

v — objętość właściwa gazu, m^3/kg ,

T — temperatura absolutna gazu, K ,

R — indywidualna stała gazowa, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.

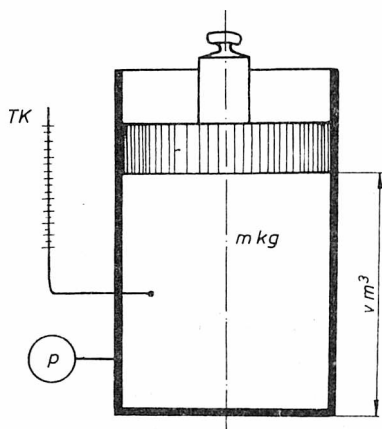
Jeżeli obie strony tego równania pomnożymy przez masę m , to otrzymamy równanie

$$pV = mRT, \quad (2.9)$$

w którym V — objętość całkowita gazu (por. rys. 2.8).

Gdy ilość gazu wyrazi się w kilomolach ($m = nM$), wówczas równanie (2.9) przyjmie postać

$$pV = nM RT, \quad (2.10)$$



Rys. 2.8. Określenie stanu gazu

^{*)} Inne równania stanu gazów omówiono w p. 14.3.

w której

n — ilość kilomoli gazu;

M — liczba molowa.

Iloczyn MR dla wszystkich gazów jest stały i ma nazwę uniwersalnej stałej gazowej

$$MR = 8315 \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}. \quad (2.11)$$

Uwzględniając (2.10) i (2.11) otrzymujemy równanie Clapeyrona w postaci

$$pV = n \cdot 8315 \cdot T. \quad (2.12)$$

Oznaczając właściwą objętość molową jako $\Phi = V/n$, równanie (2.12) można sprowadzić do postaci

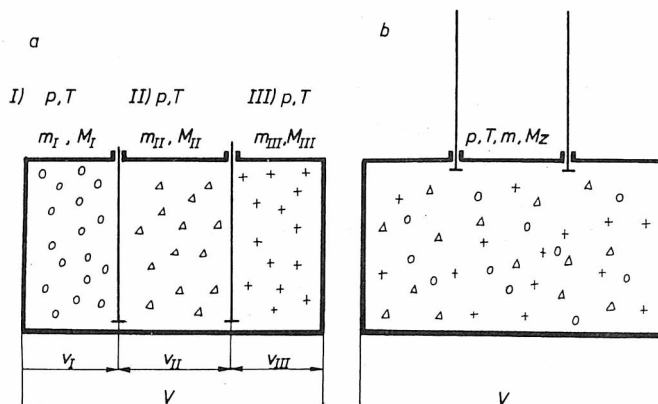
$$p\Phi = 8315 \cdot T, \quad (2.13)$$

z której wynika, że kilomol dowolnego gazu w takich samych warunkach termicznych (tj. dla tego samego p i T) zajmuje taką samą objętość (prawo Avogadra). Zakładając umowne fizyczne warunki normalne — ciśnienie 760 Tr i temperatura 273,2 K — z równania (2.13) otrzymamy, że w tych warunkach kilomol dowolnego gazu zajmuje objętość 22,4 m³. Stąd można otrzymać wzór pozwalający przeliczyć ilość kilomoli na umowne (normalne) metry sześciennne (um³):

$$V_u = 22,4 \cdot n. \quad (2.14)$$

2.5. Mieszaniny (roztwory)

Skład mieszanin (rys. 2.9) możemy określić za pomocą tzw. udziałów objętościowych, wagowych i molowych. Jako udział objętościowy danego składnika



Rys. 2.9. Mieszanie ciał: a — stan przed mieszaniem, b — stan po mieszaniu

mieszaniny będziemy rozumieli stosunek objętości tego składnika do objętości mieszaniny. Objętości te są mierzone w tych samych warunkach termicznych. Można to zapisać następującym równaniem definicyjnym:

$$r_i = \left(\frac{V_i}{V} \right)_{pT} \quad (2.15)$$

$$\sum r_i = \sum \left(\frac{V_i}{V} \right)_{pT} = 1. \quad (2.16)$$

Udziałem wagowym danego składnika mieszaniny nazwiemy stosunek ilości danego składnika m_i do ilości mieszaniny m . Można to wyrazić wzorem

$$g_i = \frac{m_i}{m}, \quad (2.17)$$

$$\sum g_i = \sum \frac{m_i}{m} = 1.$$

Udziałem molowym danego składnika (z_i) nazywamy stosunek ilości danego składnika (n_i), w kmol, do ilości mieszaniny (n), w kmol

$$z_i = \frac{n_i}{n}, \quad (2.18)$$

$$\sum z_i = \sum \frac{n_i}{n} = 1. \quad (2.19)$$

Jeśli mieszanina jest gazem spełniającym równanie Clapeyrona, to udział molowy jest równy udziałowi objętościowemu

$$z_i = \frac{n_i}{n} \frac{8315}{8315} \frac{T}{T} = \frac{pV_i}{pV} = \left(\frac{V_i}{V} \right)_{pT} = r_i. \quad (2.20)$$

Udziały objętościowe, wagowe i molowe wyraża się ułamkami właściwymi lub w procentach. Zwykle skład mieszanin gazowych wyrażamy przez udziały objętościowe, a mieszanin ciał stałych i cieczy przez udziały wagowe. Udziały molowe stosuje się zarówno do gazów, jak i ciał stałych.

Skład powietrza w przybliżeniu można przedstawić następująco:

$$\begin{array}{ll} r_{\text{O}_2} = 0,21 & g_{\text{O}_2} = 0,23 \\ r_{\text{N}_2} = 0,79 & g_{\text{N}_2} = 0,71 \\ \hline r_i = 1,00 & g_i = 1,00 \end{array}$$

Aby zastosować równania Clapeyrona do mieszanin gazów w postaci równania (2.8) lub (2.9), należy wyliczyć zastępczą stałą gazową R_z lub zastępczą liczbę molową

mieszaniny M_z . Iloczyn zastępczej stałej gazowej mieszaniny przez zastępczą liczbę molową ma wartość uniwersalnej stałej gazowej.

Oto równanie Clapeyrona dla mieszaniny gazów i dla każdego składnika mieszaniny:

$$pV = m R_z T, \quad (2.21)$$

$$pV_i = m_i R_i T. \quad (2.22)$$

Po przekształceniu równania (2.22) i przeniesieniu p z lewej strony i T z prawej strony przed nawias otrzymamy

$$p \sum V_i = T \sum m_i R_i, \quad (2.23)$$

a po podzieleniu tego równania stronami przez równanie (2.21):

$$\frac{p \sum V_i}{pV} = \frac{T \sum m_i R_i}{T m R_z} = 1. \quad (2.24)$$

Ponieważ $\sum V_i = V$, przeto

$$R_z = \frac{\sum m_i R_i}{m} = \sum g_i R_i. \quad (2.25)$$

Zastępcza stała gazowa mieszaniny gazów równa się sumie iloczynów udziałów wagowych przez indywidualne stałe gazowe. W podobny sposób można wykazać, że

$$M_z = \sum r_i M_i, \quad (2.26)$$

a więc zastępcza liczba molowa równa się sumie iloczynów udziałów objętościowych składników mieszaniny przez ich liczby molowe.

$$M_z R_z = 8315 \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}. \quad (2.27)$$

Przykład 2.2. Przeliczyć 100 kg odpowiednio O_2 , N_2 , CO_2 , NH_4 na kilomole i umowne (normalne) metry sześciennie.

$$n = \frac{m}{M}; \quad n_{\text{O}_2} = \frac{100}{32} = 3,125 \text{ kmol}; \quad n_{\text{N}_2} = \frac{100}{28} = \text{kmol};$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{100}{44} = 2,27 \text{ kmol}; \quad n_{\text{NH}_4} = \frac{100}{18} = 5,55 \text{ kmol};$$

$$V_u = 22,4 \text{ n}; \quad V_{u\text{O}_2} = 22,4 \cdot 3,125 = 70,0 \text{ um}^3;$$

$$V_{u\text{N}_2} = 80,0 \text{ um}^3; \quad V_{u\text{CO}_2} = 50,8 \text{ um}^3; \quad V_{u\text{NH}_4} = 124,3 \text{ um}^3.$$

Przykład 2.3. W zbiorniku o objętości $0,5 \text{ m}^3$ znajduje się sprężone powietrze o ciśnieniu odczytanym na manometrze $0,5 \text{ MPa}$ i temperaturze 20°C . Obliczyć ilość powietrza (w kg, kmolach i um^3). Ciśnienie otoczenia $p_o = 0,1 \text{ MPa}$.

Zastępcza liczba molowa i indywidualna stała gazowa dla powietrza

$$M_z = \sum r_i M_i = 0,21 \cdot 32 + 0,79 \cdot 28 = 28,84 \text{ kg/kmol},$$

$$R_z = \frac{8315}{M_z} = \frac{8315}{28,84} = 288 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}.$$

Ilość powietrza w zbiorniku

$$m = \frac{pV}{RT} = \frac{(0,5 + 0,1) \cdot 10^6 \cdot 0,5}{288(273,2 + 20)} = 3,55 \text{ kg},$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{35,5}{28,8} = 0,123 \text{ kmol},$$

$$V_u = 22,4 \cdot n = 22,4 \cdot 0,123 = 2,76 \text{ um}^3.$$

Zadanie 2.3. Podczas spawania acetylenowo-tlenowego ciśnienie tlenu w 50-litrowej butli tlenowej spadło na manometrze z 12 do 0,2 MPa. Butla znajdowała się w otoczeniu o temperaturze 20°C i ciśnieniu 0,1 MPa. Obliczyć (w kg, kmol, um³) ilość tlenu zużytego do spawania.

Odpowiedź: $n = 0,243 \text{ kmol}$, $m = 7,78 \text{ kg}$, $V_u = 5,44 \text{ um}^3$.

Zadanie 2.4. Waga zbiornika wypełnionego azotem zmniejszyła się o 3 kg na skutek wypuszczenia części gazu do otoczenia o temperaturze 293,2 K. Odczytany na manometrze spadek ciśnienia przy spełnionym warunku zrównania się temperatury gazu z temperaturą otoczenia wyniósł $\Delta p = 0,2 \text{ MPa}$. Obliczyć objętość zbiornika.

Dane: $R_{N_2} = 296,8 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$.

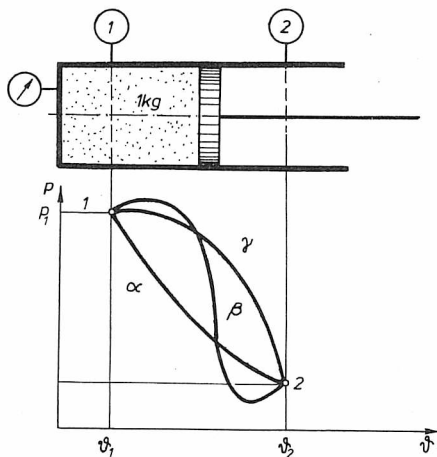
Odpowiedź: $V = 1,30 \text{ m}^3$.

2.6. Przemiany termodynamiczne

Z definicji zupełnego układu parametrów stanu wynika, że w tym układzie jednemu stanowi odpowiada punkt i odwrotnie, jednemu punktowi jeden stan. Dla gazu doskonałego i półdoskonałego takim układem jest np. układ $p-v$ (dla ciała o ilości substancji $m = \text{idem}$ układ $p-V$ jest także zupełnym układem parametrów stanu).

Jeżeli jakieś ciało miało na początku zjawiska stan, który przedstawia punkt 1^{*)} (rys. 2.10), tzn. ciśnienie jego wynosiło p_1 , objętość właściwa v_1 , a na końcu ciśnienie i objętość właściwa przyjęły wartość p_2 i v_2 , czemu odpowiada punkt 2, to wiadomo, że ciało to musiało przejść przez stany o pośrednich ciśnieniach między p_1 i p_2 oraz pośrednich objętościach właściwych między v_1 i v_2 . Wynika stąd, że aby stan ciała uległ zmianie, musi przejść przez stany pośrednie.

Zbiór stanów pośrednich (od stanu początkowego 1 do stanu końcowego 2) nazywamy przemianą. Matematycznie jest to droga przejścia o jednym stopniu swobody. Obrazem graficznym przemiany w zupełnym układzie parametrów stanu jest linia łącząca stan 1 ze stanem 2. Przemian może być dowolnie wiele.



Rys. 2.10. Stany ciała (1 i 2) i przemiany w układzie $p-v$

*) Stan ciała na rysunku jest oznaczony cyfrą arabską „w kółku”; na wykresie wyłącznie cyfrą arabską.

Z wielkiej liczby przemian można wyodrębnić tzw. przemiany charakterystyczne:

- dla stałego ciśnienia – przemiana izobaryczna,
- dla stałej objętości – przemiana izochoryczna,
- w stałej temperaturze – przemiana izotermiczna,
- dla stałej entalpii – izoentalpowa lub izentalpowa itp.

3. Praca

Pojęcie pracy wprowadzono do mechaniki jako miarę pewnego skutku działania siły skupionej, podlegającej przesunięciu (rys. 3.1). Wzór definicyjny ma postać

$$L_{1-2} = \int_{1,2} K \cos \varphi ds \quad (3.1)^*)$$

w której

K – siła,

φ – kąt między kierunkiem działania siły a chwilowym przesunięciem,

s – przesunięcie.

W termodynamice mamy do czynienia zwykle z czynnikami elastycznymi (ale nie wyłącznie), w których nie występują siły skupione, lecz siły pochodzące od ciśnienia. Na rysunku 3.2 pokazano układ cylinder–tłok napelniony czynnikiem termodynamicznym, w którym jest równowaga między siłą K , działającą na tłoczek, a siłą od ciężaru K_0 . W urządzeniu tym nie występuje tarcie. Gdy odpowiednio dobierzemy krzywkę, wówczas można dowolnie powoli zmieniać objętość gazu i jego ciśnienie.

Ciśnienie absolutne czynnika termodynamicznego w cylindrze działa ze skupioną siłą K na drąg tłokowy. Podczas przesuwania tego drąga, zgodnie z równaniem (3.1), zostanie wykonana praca:

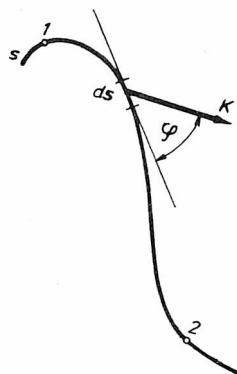
$$L_{1-2} = \int_1^2 K ds, \quad (3.2)$$

gdyż $\cos \varphi = 1$ (kierunek przesunięcia zgodny z kierunkiem działania siły).

Siłę K można wyrazić za pomocą wzoru

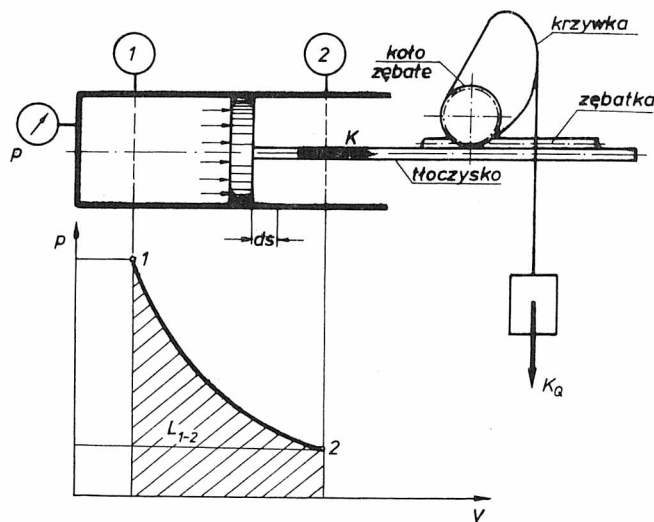
$$K = p F, \quad (3.3)$$

w którym F – powierzchnia tłoka.



Rys. 3.1. Praca siły skupionej K na drodze s między stanami 1 i 2

*) Ogólnie wielkości K i φ są zmienne, zależne od drogi s .



Rys. 3.2. Układ cylinder-tłok: 1, 2 — stany ciała

Ponieważ iloczyn $Fds = dV$ (por. rys. 3.2), przeto wzór określający pracę absolutną przyjmie postać

$$L_{1-2} = \int_1^2 p dV. \quad (3.4)$$

Wzór (3.4) traktujemy w termodynamice jako wzór podstawowy określający pracę.

Można wykazać, że dla dowolnego gazu o stałej ilości substancji $m = \text{const}$, zmieniającego swoją objętość, gdy p jest absolutnym ciśnieniem statycznym gazu, a dV przyrostem jego objętości, praca wykonana przez ten gaz wyrazi się także wzorem (3.4). Praca ta jest wtedy ściśle związana z przemianą, jakiej podlega gaz i nazywamy ją pracą absolutną przemiany^{*)}. Praca taka jest wtedy wykonywana w urządzeniu przedstawionym na rys. 3.2, gdy tłok jest szczelny.

W układzie p - V pracę absolutną przemiany przedstawia pole pod linią zależności $p = p(V)$ ^{**)} . Z równania (3.4) wynika, że w przypadku ciśnienia absolutnego p , które jest zawsze dodatnie, praca absolutna jest dodatnia (jest wykonywana), gdy $dV > 0$, czyli podczas ekspansji gazu^{***)}. Praca ma znak ujemny (musimy pracę wykonać), gdy $dV < 0$, objętość gazu maleje, tzn. gdy odbywa się kompresja gazu.

^{*)} Gdy w podręczniku jest mowa o L_{1-2} , L_{21-2} , L_{t1-2} , wówczas należy rozumieć odpowiednio pracę absolutną, zewnętrzną i techniczną, a przemianę jako przemianę dowolną o stanach początkowym 1 i końcowym 2.

^{**)} Dla $m = \text{const}$ zależność $p = p(V)$ w układzie p - V określa linię przemiany.

^{***)} Zjawisko zwiększania objętości nazywamy ekspansją zmniejszania objętości — kompresją, zjawiska zwiększania ciśnienia — sprężaniem, a zmniejszanie ciśnienia — rozprężaniem.

Jeżeli urządzenie (rys. 3.2) znajduje się w otoczeniu o ciśnieniu p_o , to przesunięciu podlega nie siła K , lecz K' (por. rys. 3.3). Praca użyta na podniesienie ciężaru K_Q wyniesie:

$$L_{u1-2} = \int_1^2 K' ds. \quad (3.5)$$

Ponieważ $K' = (p - p_o)F$, $Fds = dV$, przeto

$$L_{u1-2} = \int_1^2 (p - p_o) dV. \quad (3.6)$$

Równanie (3.6) określa tzw. pracę użyteczną. Całkę z prawej strony równania (3.6) można przedstawić jako różnicę całek, czyli

$$L_{u1-2} = \int_1^2 p dV - \int_1^2 p_o dV. \quad (3.7)$$

W równaniu tym $\int_1^2 p dV$ jest znaną pracą absolutną, a przy stałym ciśnieniu otoczenia całka $\int_1^2 p_o dV = p_o(V_2 - V_1)$, i przedstawia pracę gazu $L_{k,1-2}$ użytą na kompresję otoczenia, więc równanie (3.7) można przedstawić w postaci

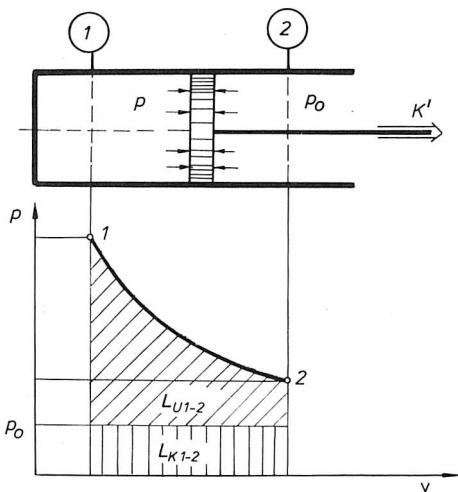
$$L_{u1-2} = L_{1-2} - L_{k,1-2}. \quad (3.8)$$

W układzie p - V wielkość pracy użytecznej jest polem pracy absolutnej, pomniejszonym o pracę kompresji otoczenia (rys. 3.3).

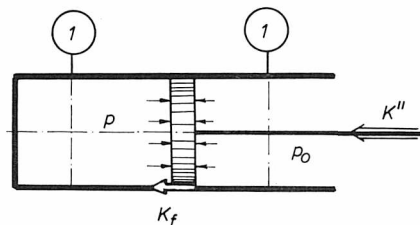
Pracą zewnętrzną L_{z1-2} nazwiemy pracę, jaką wykonuje gaz na pokonanie sił zewnętrznych. Nawiązując do omawianego układu cylinder-tłok (rys. 3.4), można stwierdzić, że są to siły K'' działające na gaz, a pochodzące od ciężaru K_Q , oraz siła pochodząca od ciśnienia otoczenia równa Fp_o .

W rzeczywistym cylindrze zawsze występuje tarcie, zarówno wewnątrz czynnika, jak i w mechanizmach, np. tarcie tłoka o ścianki cylindra.

Jeśli siła K_f będzie obrazować sumaryczną uogólnioną siłę tarcia, występującą w układzie cylinder-tłok (zarówno tarcia mechanizmów, jak tarcia wewnątrz płynu), to po przesunięciu od położenia 1 do 2 na pokonanie sił zewnętrznych działających na gaz zostanie przekazana praca pomniejszona o pracę L_{f1-2} , zużytą na pokonanie sił tarcia, czyli



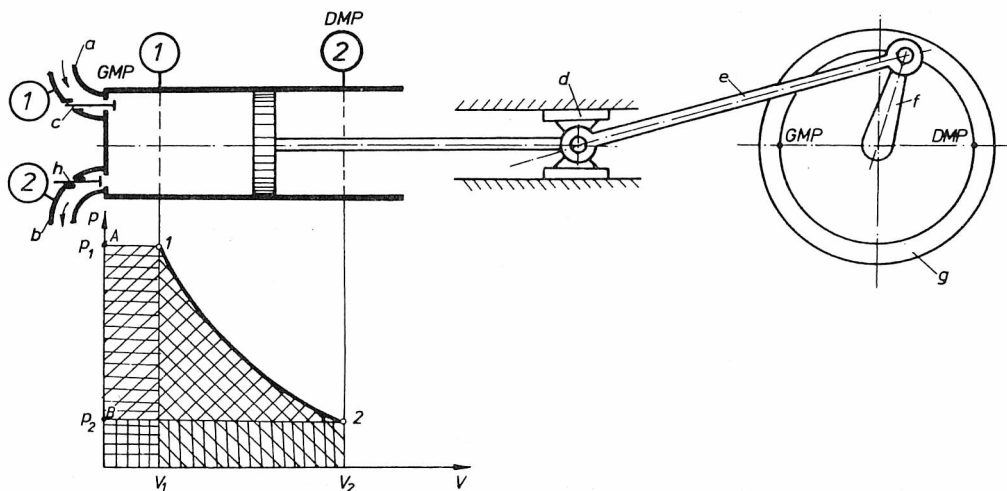
Rys. 3.3. Praca użyteczna przemiany



Rys. 3.4. Wpływ tarcia K_f w układzie cylinder-tłok

$$L_{z1-2} = L_{1-2} - L_{f1-2}. \quad (3.9)$$

W maszynach technicznych i silnikach przepływowych wykonujący pracę czynnik termodynamiczny jest do tych urządzeń dostarczany przez „izobaryczne napełnienie” oraz izobarycznie usuwany przez tzw. „wydech”. Te dwa procesy mają wpływ na wielkość wykonanej przez te urządzenia pracy. Rozpatrzmy wpływ tych procesów podczas cyklu pracy idealnego silnika przepływowego. Silnik ten (rys. 3.5)



Rys. 3.5. Schemat idealnego silnika przepływowego: DMP – dolne martwe (kukorbowe) położenie tłoka, GMP – górne martwe (odkorkowe) położenie tłoka; a – rurociąg doprowadzający termodynamiczny czynnik o stanie 1, b – rurociąg odprowadzający termodynamiczny czynnik o stanie 2; c – zawór dolotowy, d – wodzik, e – korbowód, f – wał korbowy, g – koło zamachowe, h – zawór wylotowy:

$$\begin{aligned} \text{Hatched (horizontal)} &- L_{A-1} = p_1 V_1, \quad \text{Hatched (vertical)} &- L_{2-B} = p_2 V_2, \quad \text{Hatched (diagonal)} &- L_{1-2} = \int_1^2 p dV, \quad \text{Hatched (cross-hatched)} &- L_{f1-2} = - \int_1^2 V dp \end{aligned}$$

odznacza się tym, że pojemność kompresyjna jest równa zero, tj. pojemność cylindra odcięta przez tłok znajdujący się w odkorkowym martwym położeniu, zwanym także górnym (GMP). W silniku nie występuje pod żadną postacią tarcie, nie ma więc spadku ciśnienia na zaworach; podczas napełniania oraz wydechu ciepło nie jest przekazywane i tłok jest szczelny.

Opis działania silnika: podczas przesunięcia z GMP do położenia 1 jest otwarty zawór dolotowy. Czynnik o ciśnieniu p_1 napełnia cylinder i przesuwa tłok w położenie 1. Przez ten czas stan czynnika nie ulega zmianie i jest określony stanem 1 w rurociągu doprowadzającym. Zmienia się tylko ilość elastycznego płynu w cylindrze. Zostaje wykonana praca L_{A-1} izobarycznego napełnienia cylindra. Gdy tłok znajdzie się w położeniu 1, zamyka się zawór dolotowy i przez cały czas przesunięcia z położenia 1 do położenia 2 zamknięte są oba zawory. Czynnik realizuje przemianę 1–2 i praca wykonana na tym przesunięciu jest L_{1-2} . Gdy tłok

znajdzie się w położeniu 2, które jest jednocześnie odkorbowym martwym położeniem, zwanym także dolnym (*DMP*), wówczas otwiera się zawór wylotowy i czynnik termodynamiczny o stanie 2 zostaje izobarycznie usunięty z cylindra do rurociągu odprowadzającego. Przez cały czas wydechu stan gazu w cylindrze jest nie zmieniony — jest taki jak w rurociągu odprowadzającym, a maleje tylko do zera jego ilość w cylindrze. Podczas przesunięcia 2-B zostaje wykonana praca L_{2-B} wydechu (kosztem energii kinetycznej koła zamachowego). Gdy tłok znajdzie się znów w GMP, wówczas cykl pracy powtarza się.

Wykonana podczas ekspansji czynnika praca L_{A-1} oraz L_{1-2} ma znak dodatni, $dV > 0$, a praca L_{2-B} ma znak ujemny, jako praca wykonana podczas kompresji. Suma algebraiczna tych prac wyraża się polem $A-1-2-B$ i w omawianym przypadku ma znak dodatni, tzn. z maszyny pracę „otrzymujemy”, mówimy że jest silnikiem. Maszynami roboczymi nazywamy urządzenia wymagające do ich napędu „włożenia” pracy, np. wentylator, sprężarka itp. Sumę algebraiczną prac napelnienia izobarycznego, przemiany i wydechu izobarycznego nazywamy pracą techniczną

$$L_{t1-2} = L_{A-1} + L_{1-2} - L_{2-B} = L_{1-2} + p_1 V_1 - p_2 V_2, \quad (3.10)$$

którą matematycznie określa się jako

$$L_{t1-2} = - \int_1^2 V dp. \quad (3.11)$$

Wartość całki (3.11) można obliczyć, gdy jest dana tylko przemiana 1-2, tzn. wtedy, gdy gaz odbywa dowolną przemianę, choć nie ma urządzenia, w którym mogłoby zachodzić izobaryczne napelnienie i wydech. Praca techniczna^{*)} ma wtedy tylko sens matematyczny, przydatny w rozwiązaniu wielu zagadnień termodynamicznych.

W maszynach i urządzeniach przepływowych wykonywana praca jest równa zawsze pracy technicznej jako suma pracy napelnienia, przemiany i wydechu.

Jeżeli wykonywana w maszynach przepływowych praca jest obciążona tarciem, to tarcie występuje we wszystkich fazach pracy, tj. podczas napelnienia, przemiany i wydechu. Mówimy wtedy o pracy L_{fc} tarcia na cykl.

W maszynach przepływowych (silnikach i maszynach roboczych) praca L_z zewnętrzna równa się pracy technicznej pomniejszonej o pracę L_{fc} , czyli

$$L_z = L_{t1-2} - L_{fc}. \quad (3.12)^{**})$$

*) Mówimy wtedy, że praca techniczna przynależy do przemiany — skrótowo będziemy mówili także „praca techniczna przemiany”.

**) L_{fc} — mowa jest tu o pracy sił tarcia, która w postaci ciepła jest przekazana czynnikowi robocznemu.

W maszynach roboczych praca L_z zewnętrzna, będąca algebraiczną sumą ujemnej pracy technicznej pomniejszonej o pracę tarcia, potraktowana jako wielkość dodatnia, jest nazywana pracą napędową L_n *)

$$L_n = -L_z. \quad (3.13)$$

Przykład 3.1. Gaz ekspanduje w cylindrze, przy czym zależność p od V określa równanie $p = 10^5(V-1)$. Obliczyć pracę absolutną i techniczną przemiany, jeżeli $p_1 = 0,1$ MPa, $V_1 = 2$ m³, ciśnienie końcowe $p_2 = 1,0$ MPa. Przemianę odwzorować w układzie $p-V$.

$$V_2 = 10^{-5} p_2 + 1 = 10 + 1 = 11 \text{ m}^3$$

$$L_{1-2} = \int_1^2 p dV = 10^5 \int_1^2 (V-1) dV = 10^5 \left(\frac{V^2}{2} - V \right) \Big|_{V_1}^{V_2}$$

$$L_{1-2} = 10^5 \frac{11^2 - 2^2}{2} (11 - 2) = 49,5 \cdot 10^5 \text{ J}$$

$$L_{t1-2} = - \int_1^2 V dp = L_{1-2} + p_1 V_1 - p_2 V_2 = 49,5 \cdot 10^5 + 10^5 \cdot 2 - 10^6 \cdot 11 = -59,5 \cdot 10^5 \text{ J}.$$

Zadanie 3.1. Obliczyć pracę absolutną, techniczną i użyteczną przemiany, jaką wykonuje gaz w cylindrze, gdy obowiązuje zależność $pV = 5 \cdot 10^5$.

Dane: ciśnienie początkowe $p_1 = 1,0$ MPa, ciśnienie końcowe $p_2 = 0,1$ MPa, ciśnienie otoczenia $p_o = 1050$ hPa. Przemianę odwzorować w układzie $p-V$.

$$L_{1-2} = 11,5 \cdot 10^5 \text{ J}; \quad L_{t1-2} = 11,5 \cdot 10^5 \text{ J}; \quad L_{u1-2} = 6,48 \cdot 10^5 \text{ J}.$$

Zadanie 3.2. Zależność ciśnienie od objętości określa równanie $pV^2 = \text{idem}$. Początkowe ciśnienie i objętość gazu w cylindrze wynoszą odpowiednio: $p_1 = 0,2$ MPa, $V_1 = 1,5$ m³. W końcu sprężania ciśnienie wynosiło $p_2 = 2,0$ MPa. Obliczyć pracę absolutną, techniczną i użyteczną przemiany, gdy ciśnienie otoczenia wynosi 740 mm Hg.

Odpowiedź:

$$L_{1-2} = -6,5 \cdot 10^5 \text{ J};$$

$$L_{t1-2} = -13 \cdot 10^5 \text{ J};$$

$$L_{u1-2} = -5,46 \cdot 10^5 \text{ J}.$$

4. Bilans energii

Równania bilansu energii wynikają z zasady zachowania energii. Definicje tej zasady, spotykane w podręcznikach, są nieraz w brzmieniu różne, lecz jednoznaczne pod względem logicznym. Jedną z takich wypowiedzi jest: energia układu odosobnionego jest stała, przy czym przez pojęcie „odosobniony” należy rozumieć „nie wymieniający energii z otoczeniem”. W celu wyodrębnienia układu z otoczenia wprowadzamy pojęcie osłony bilansowej. Ciała znajdujące się wewnątrz osłony są

*) Do pracy napędowej można wliczać także pracę sił tarcia w mechanizmach napędowych, która nie jest przekazana czynnikowi w postaci ciepła.

układem, zewnątrz — otoczeniem. Osłona bilansowa jest powierzchnią zamkniętą i pomyślaną. Nie wprowadza więc żadnych zmian ani ograniczeń w przebiegu zjawisk.

Jeżeli układ wymienia energię z otoczeniem, to przyrost energii ΔE_u tego układu w czasie trwania zjawiska można wyliczyć z następującego równania bilansu energii

$$\Delta E_u = E_1 - E_2, \quad (4.1)$$

w którym

$E_1^*)$ — tzw. „energia doprowadzona” do układu,

E_2 — „energia odprowadzona” z układu.

Graficznie równanie (4.1) można przedstawić wykreślnie według Sankeya w postaci najogólniejszej (rys. 4.1).

Najczęściej stosowanym w technice sposobem doprowadzenia i odprowadzenia energii jest przekazywanie energii rurociągiem wraz z czynnikiem, przewodami elektrycznymi, drągiem tłokowym lub wałem oraz przez grzanie lub chłodzenie.

Dla układu, którego model przedstawiono na rys. 4.2, energię doprowadzoną można wyrazić wzorem

$$E_1 = E_{r1} + L_z + Q_z, \quad (4.2)$$

w którym

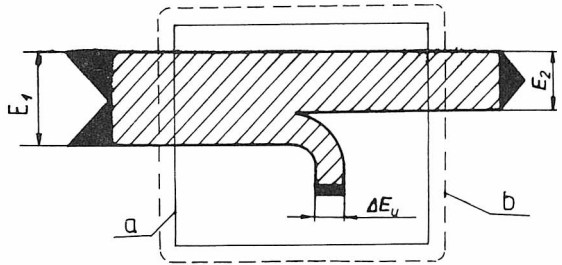
E_{r1} — energia dostarczona do układu wraz z czynnikiem wpływającym z prędkością w_1 na wysokości H_1 ,

E_{el} — energia dostarczona za pomocą prądu elektrycznego,

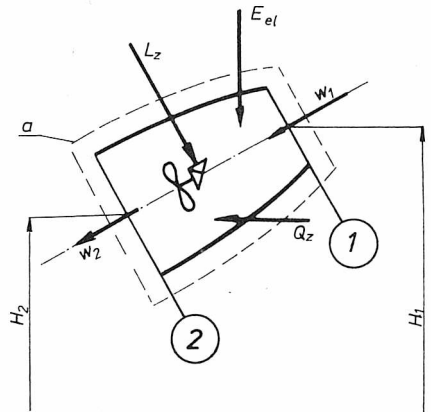
L_z — praca zewnętrzna przekazana do układu,

Q_z — ciepło przekazane do układu z zewnątrz.

Zgodnie z ilustracją przedstawioną na rys. 4.2 w zakres energii odprowadzonej wchodzi energia E_{r2} , przekazana do otoczenia układu wraz z wypływającym czynnikiem:



Rys. 4.1. Bilans energetyczny według Sankeya: a — bilansowany układ, b — osłona bilansowa



Rys. 4.2. Model układu do bilansowania energii: a — osłona bilansowa

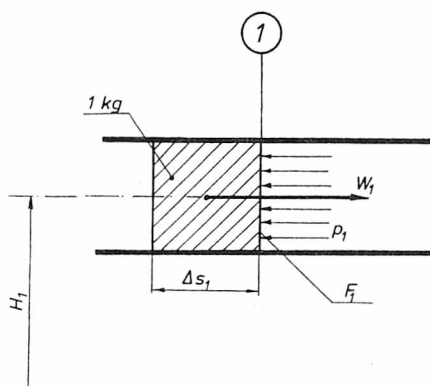
^{*)} E_1 oraz E_2 są wielkościami fizycznymi dodatnimi. Można zapisać $E_1 = \sum \Delta E_i$, tj. „energia doprowadzona” jest sumą dodatnich przyrostów energii układu, analogicznie $E_2 = \sum \Delta E_i$.

$$E_2 = E_{r2}. \quad (4.3)$$

Jeżeli ciepło, praca i energia elektryczna są przekazywane w kierunku przeciwnym, jak to pokazano na rys. 4.2, to wchodzą one w zakres energii odprowadzonej E_2 . Kierunek przekazywania energii, ciepła lub pracy decyduje o tym, czy wchodzą one w zakres E_1 bądź E_2 .

Przekazywanie energii rurociągiem jest powszechnie stosowanym sposobem doprowadzenia lub odprowadzenia energii z układu.

Odbywa się to w następujący sposób. Jeżeli ilość czynnika wpływającego do układu jest m , to ilość dostarczanej z tym czynnikiem energii jest do tej ilości proporcjonalna; mówimy, że energia jest addytywna $E_r = me_r$. Kilogram czynnika, który wpływa do układu na względnej wysokości H i z prędkością w , wnosi ze sobą energię e_r . Wnosi energię kinetyczną $1 \text{ kg} \cdot w^2/2$ oraz względną energię potencjalną $1 \text{ kg} \cdot g \cdot H$. Aby przekazać czynnik przez przekrój F , w którym panuje ciśnienie p , należy go przesunąć o Δs (por. rys. 4.3), czyli należy wykonać pracę tłoczenia $pF\Delta s = pv$. Kilogram czynnika wnosi wreszcie energię związaną ze stanem mikrodrobin ciała, ich ruchem^{*)}, tzw. energię wewnętrzną u , czyli entermię



Rys. 4.3. Przekazywanie energii rurociągiem

$$e_r = u + pv + \frac{w^2}{2} + gH. \quad (4.4)$$

W dużej liczbie przypadków spotykanych w technice, gdy $w < 50 \text{ m/s}$ oraz względna wysokość $H < 50 \text{ m}$, mamy

$$\frac{w^2}{2} + gH \ll u + pv, \quad (4.5)$$

czyli

$$e_r \approx u + pv. \quad (4.6)$$

W termodynamice, w obliczeniach, spotyka się często sumę $u + pv$ i z tego względu oznaczono ją oddzielnym symbolem i i nazwano entalpią. Entalpia jest także znamieniem stanu, gdyż zarówno u , jak i p oraz v , są znamionami stanu.

Równanie

$$i = u + pv \quad (4.7)$$

nazywamy równaniem definicyjnym entalpii. Można napisać, że

^{*)} Ruchem tzw. mikroskopowym — chodzi przede wszystkim o energię mechaniczną tego ruchu.

$$e_r = i + \frac{w^2}{2} + gH, \quad (4.8)$$

a po spełnieniu warunków (4.5)

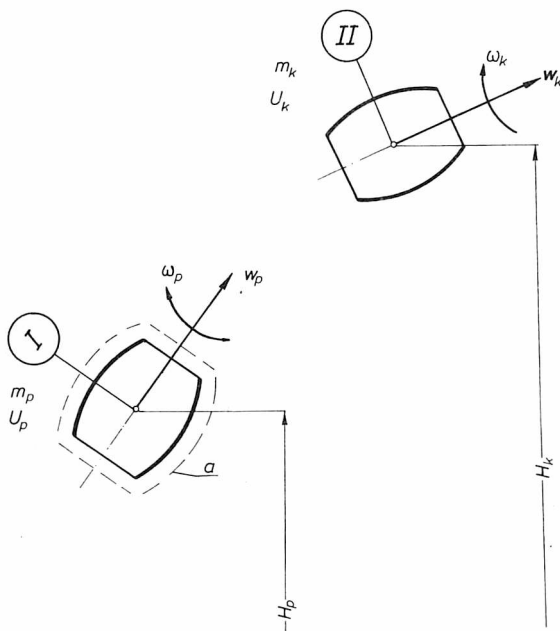
$$E_r \approx mi = I. \quad (4.9)$$

Energia dostarczona rurociągiem wraz z czynnikiem jest w przybliżeniu równa entalpii tego czynnika.

Przyrost energii E_u układu można obliczyć w sposób następujący: Jeśli na początku trwania zjawiska energia układu miała wartość E_{up} , a na końcu E_{uk} , to przyrost energii układu można wyrazić wzorem:

$$\Delta E_u = E_{uk} - E_{up}. \quad (4.10)$$

Do obliczenia energii układu posłużymy się modelem (rys. 4.4), który dla większości przypadków spotykanych w technice jest modelem wystarczająco ogólnym. Rozpatrujemy tam układ, który podczas trwania zjawiska zmienia swoje położenie od I do II, prędkość, masę i energię wewnętrzną.



Rys. 4.4. Model układu będącego w ruchu: I — położenie układu na początku zjawiska, II — położenie układu w końcu zjawiska, a — osłona bilansowa

Oznaczamy:

w_p, w_k — prędkość ruchu postępowego układu (początkowa i końcowa),
 ω_p, ω_k — prędkość ruchu obrotowego układu (początkowa i końcowa),

H_p, H_k — wysokość położenia środka ciężkości układu (początkowa i końcowa),
 U_p, U_k — energia wewnętrzna — entermia układu (początkowa i końcowa),
 m_p, m_k — masa układu (początkowa i końcowa).

Energię układu na końcu zjawiska obliczymy z następującego równania:

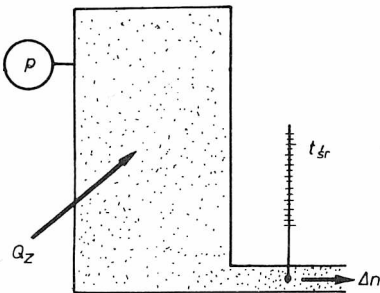
$$E_{uk} = \frac{m_k w_k^2}{2} + \frac{D_u \omega_k^2}{2} + mgH_k + U_k, \quad (4.11)$$

w którym D_u — moment bezwładności całego układu względem osi obrotu,
 g — przyspieszenie ziemskie.

W podobny sposób można obliczyć energię początkową układu E_{up} , a odejmując ją od końcowej energii układu, przyjmując założenie często spotykane w technice: $m_p = m_k = m$, otrzymamy:

$$\Delta E_u = \frac{m}{2} (w_k^2 - w_p^2) + \frac{D_u}{2} (\omega_k^2 - \omega_p^2) + mg(H_k - H_p) + U_k - U_p. \quad (4.12)$$

W równaniu (4.12) przyrost energii układu jest przedstawiony jako suma czterech przyrostów poszczególnych postaci energii: kinetycznej ruchu postępowego, kinetycznej ruchu obrotowego, względnej energii potencjalnej i energii wewnętrznej układu.



Rys. 4.5. Zbiornik otwarty
wypełniony gazem

Przykład 4.1. Wskutek ogrzania dwuatomowego gazu doskonałego w zbiorniku (rys. 4.5) o objętości $8,315 \text{ m}^3$ ciśnienie tego gazu wzrosło z $p_p = 0,3 \text{ MPa}$ do $p_k = 0,32 \text{ MPa}$. Jednocześnie ze zbiornika wypłynęła pewna ilość gazu o średniej temperaturze 715 K . Obliczyć ilość gazu Δn kmol, która opuściła zbiornik, jeśli udzielone ciepło $Q_z = 840 \text{ kJ}$.

W rozważanym przypadku $E_1 = Q_z$ oraz $E_2 = E_{r2}$, więc na podstawie równania (4.1), można przyrost energii określić zależnością:

$$\Delta E_u = Q_z - E_{r2}.$$

Pomijając energię kinetyczną wypływającego gazu można, wykorzystując równanie (4.8), podać zależność

$$E_{r2} = I + \Delta n M g H,$$

w której $\Delta n = n_p - n_k$ — ilość wypływającego ze zbiornika gazu;
 stąd

$$\Delta E_u = Q_z - I - \Delta n M g H. \quad (a)$$

Wykorzystując równanie (4.11) do obliczenia energii układu na końcu i na początku zjawiska dla rozważanego przypadku można ΔE_u określić zależnością:

$$\Delta E_u = n_k M g H - n_p M g H + U_k - U_p$$

lub

$$\Delta E_u = -\Delta n M g H + M c_v (n_k T_k - n_p T_p). \quad (b)^*)$$

*) Zgodnie z równaniem (7.12) dla gazu doskonałego $u = c_v T$.

Ponieważ równania (a) i (b) mają lewe strony równe, więc

$$\Delta n M g H + M c_v (n_k T_k - n_p T_p) = Q_z - I - \Delta n M g H,$$

stąd

$$M c_v (n_k T_k - n_p T_p) = Q_z - I.$$

Z równania Clapeyrona, dla stałej objętości zbiornika, wynika:

$$n_k T_k = \frac{p_k V}{8315},$$

$$n_p T_p = \frac{p_p V}{8315},$$

czyli

$$I = Q_z - M c_v \frac{V}{8315} (p_k - p_p).$$

Entalpię gazu opuszczającego zbiornik można określić zależnością

$$I = \Delta n M c_p T_{sr},$$

stąd

$$\Delta n = \frac{1}{M c_p T_{sr}} \left[Q_z - M c_v \frac{V}{8315} (p_k - p_p) \right];$$

wstawiamy dane liczbowe i otrzymujemy

$$\Delta n = \frac{1}{4,2 \cdot 7 \cdot 715} \left[840 - 4,2 \frac{8,315}{8315} (0,32 - 0,3) \cdot 10^6 \right] = 0,2 \text{ kmol}.$$

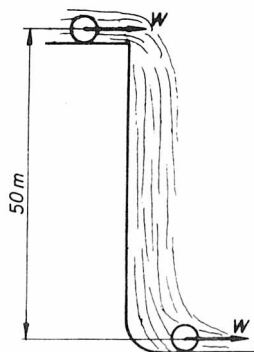
Zadanie 4.1. Woda dopływa i odpływa z wodospadu (rys. 4.6) z tą samą prędkością. Obliczyć przyrost temperatury tej wody, jeśli wysokość spadania $\Delta H = 50$ m. Wskutek krótkiego czasu spadania ciepło przekazane do otoczenia jest bliskie zeru. Ciepło właściwe wody $c = 4,187$ kJ/(kg·K).

Uwaga: porównaj zależność (7.27).

Odpowiedź: $\Delta t = 0,12$ K.

Zadanie 4.2. Do idealnie szczelnej turbiny dopływa 100 t/h pary o właściwej entalpii na dolocie $i_1 = 3550$ kJ/kg, a na wylocie $i_2 = 2380$ kJ/kg. Turbina znajduje się w ruchu dłuższy czas, ma stałe obroty i ustalone temperatury. Obliczyć moc tej turbiny, jeśli jest ona doskonale izolowana.

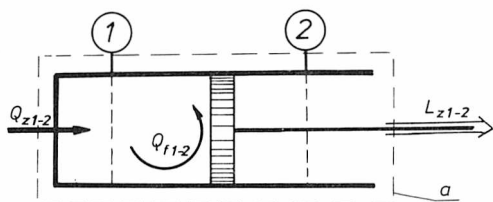
Odpowiedź: $N = 32,5$ MW.



Rys. 4.6. Model wodospadu

5. Pierwsza zasada termodynamiki (I z.t.)

W cylindrze znajduje się gaz, który odbywa dowolną przemianę. Podczas przesunięcia 1–2 zostało udzielone gazowi z zewnątrz ciepło Q_{z1-2} i jednocześnie gaz wykonał pracę zewnętrzną L_{z1-2} . Bilans energii układu przedstawiono na rys. 5.1.



Rys. 5.1. Układ gaz-cylinder-tłok;
a – osłona bilansowa

W rozpatrywanym przypadku $E_1 = Q_{z1-2}$, $E_2 = L_{z1-2}$, więc na podstawie równania (4.1) możemy napisać

$$\Delta E_u = Q_{z1-2} - L_{z1-2}, \quad (5.1)$$

a na podstawie równania (4.12) przy quasi-statycznym (prawie statycznym) ruchu tłoka:

$$\Delta E_u = U_k - U_p, \quad (5.2)$$

a przy nie zmienionej energii ścian cylindra i tłoka daje

$$U_k - U_p = U_2 - U_1, \quad (5.3)$$

w którym

U_2 – energia wewnętrzna (entermia) gazu w końcu przemiany,

U_1 – energia wewnętrzna gazu na początku.

Z połączenia równań (5.1), (5.2) i (5.3) otrzymujemy równanie algebraiczne

$$Q_{z1-2} = U_2 - U_1 + L_{z1-2}, \quad (5.4)$$

które nazywamy równaniem pierwszej zasady termodynamiki, zapisanym za pomocą ciepła zewnętrznego i pracy zewnętrznej. Jeżeli w układzie przedstawionym na rys. 5.1 występuje tarcie, to słuszne jest równanie

$$Q_{f1-2} = L_{f1-2}. \quad (5.5)$$

Praca na pokonanie sił tarcia podczas przesunięcia 1–2 jest równa ciepłu tarcia. Jeżeli równanie (5.5) dodamy obustronnie do równania (5.4), to otrzymamy:

$$Q_{z1-2} + Q_{f1-2} = U_2 - U_1 + L_{z1-2} + L_{f1-2}. \quad (5.6)$$

Sumę ciepła przekazanego do gazu z zewnątrz i ciepła powstałego wewnątrz układu na skutek tarcia, i przejętego przez gaz, nazywamy ciepłem przemiany i oznaczamy symbolem Q_{1-2} . Suma $L_{f1-2} + L_{fs-2}$, zgodnie z równaniem (3.9), jest równa pracy absolutnej przemiany L_{1-2} , czyli równanie (5.6) przyjmie formę

$$Q_{1-2} = U_2 - U_1 + L_{1-2}, \quad (5.7)$$

najczęściej używanej **pierwszej postaci równania I z.t.** Jeżeli pracę absolutną wyrazimy za pomocą równania (3.10)

p-obsola

$$L_{1-2} = L_{t1-2} + p_2 V_2 - p_1 V_1 \quad (5.8)$$

i wstawimy do (5.7), to otrzymamy

$$Q_{1-2} = U_2 + p_2 V_2 - U_1 - p_1 V_1 + L_{t1-2}, \quad (5.9)$$

co można zapisać

$$Q_{1-2} = I_2 - I_1 + L_{1-2}. \quad (5.10)$$

Równanie to nazywamy **drugą postacią równania I z.t.**

Równanie I z.t. (5.7) oraz (5.10) dadzą się zapisać w postaci różniczkowej:

$$\dot{d}Q = dU + \dot{d}L, \quad (5.11)$$

$$\dot{d}Q = dI + dL_t, \quad (5.12)$$

przy czym $\dot{d}Q$, $\dot{d}L$ i $\dot{d}L_t$ są to wyrażenia różniczkowe służące do obliczenia odpowiednio — ciepła, pracy absolutnej i pracy technicznej^{*)} (np. $\dot{d}L = p dV$, a $\dot{d}L_t = -V dp$, dU i dI są odpowiednio różniczkami energii wewnętrznej i entalpii).

Ciepło, praca i energia wewnętrzna są ze sobą powiązane równaniem I z.t. Energia jest właściwością materii. Energia wewnętrzna zależy więc tylko od stanu substancji, a jej zmiany zależą tylko od zmiany stanów skrajnych. Ciepło i praca zależą nie tylko od zmiany stanów skrajnych substancji, ale również od drogi, według której stany się zmieniają, czyli od przemiany. Ciepło i praca nie są więc energią, lecz jej zmianami częściowymi (składnikowymi): praca przez działanie siłami, a ciepło przez działanie różnicy temperatur lub inne o takim samym skutku [15]. Suma zmian składnikowych energii wewnętrznej nie zależy od przemiany.

Według Gumińskiego [3] energia wewnętrzna ciała zmienia się na sposób pracy i ciepła. Ciepło i praca są więc według niego sposobami zmiany energii wewnętrznej^{**)} .

Przykład 5.1. Obliczyć przyrost energii wewnętrznej (entermii) czynnika znajdującego się w cylindrze, jeśli wykonana przez ten czynnik praca zewnętrzna wynosi 3000 kJ, a jednocześnie z zewnątrz przekazano czynnikowi ciepło 2000 kJ

$$\begin{aligned} \rightarrow Q_{z1-2} &= U_2 - U_1 + L_{z1-2}, \\ V_2 - V_1 &= \Delta U = Q_{z1-2} - L_{z1-2}, \\ \Delta U &= 2000 - 3000 = -1000 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Zadanie 5.1. W pionowym cylindrze z ruchomym tłokiem, obciążonym stałym ciężarem, ogrzewany gaz zwiększył swoją objętość z $V_1 = 1 \text{ m}^3$ do $V_2 = 1,5 \text{ m}^3$. Ciśnienie manometryczne gazu wynosi $p = 0,2 \text{ MPa}$. Przyrost energii wewnętrznej wyniósł $\Delta U = 3000 \text{ kJ}$. Obliczyć ciepło Q_{1-2} przemiany, jeśli ciśnienie otoczenia wynosiło $p_o = 0,1 \text{ MPa}$.

Odpowiedź: 4500 kJ.

^{*)} $\int_1^2 dU = U_2 - U_1$, natomiast $\int_1^2 \dot{d}L = L_{1-2}$; bliższe wiadomości o zastosowaniu wyrażen różniczkowych do zapisów I z.t. oraz innych ujęć tego zagadnienia podano w pracy [26].

^{**)} Statystyczna interpretacja ciepła i pracy (14.1.3).

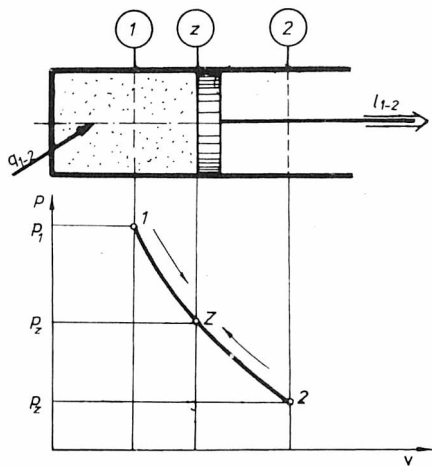
6. Ciepło właściwe (pojemność cieplna właściwa)

Za wzór definicyjny ciepła właściwego można uważać wzór określający średnie ciepło właściwe c_{1-2} przemiany między jej stanami krańcowymi 1-2

$$c_{1-2} = \frac{q_{1-2}}{\Delta T}. \quad (6.1)$$

Zgodnie z równaniem (6.1) średnie ciepło właściwe przemiany jest to stosunek jednostkowego ciepła q_{1-2} dowolnej przemiany do przyrostu ΔT temperatury czynnika termodynamicznego (rys. 6.1).

Jeżeli w przemianie obierzemy dowolny stan z i rozpatrzmy zjawisko, w którym stany krańcowe będą się zbliżały do stanu z , to zarówno jednostkowe ciepło przemiany, jak i przyrost temperatury, będą dążyły do zera, ich stosunek zaś będzie dążył do granicy, którą nazywamy ciepłem właściwym c przemiany w dowolnym stanie z



Rys. 6.1. Przemiana o stanach skrajnych, dążących do stanu z

$$c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q_{1-2}}{\Delta T} = \frac{d^* q}{dT}, \quad (6.2)$$

W literaturze dla wybranych przemian termodynamicznych i czynników ciepło właściwe podaje się w postaci wzorów lub tabel (zarówno c , jak i c_{o-t}). Dla gazów doskonałych są to liczby wyliczone z teoretycznych zależności, dla gazów i ciał rzeczywistych podane na podstawie przeprowadzonych eksperymentów.

Wprowadzone pojęcia ciepła właściwego umożliwia obliczenia ciepła przemiany za pomocą tabel i wzorów określających ciepło właściwe.

Na podstawie wzoru (6.2) piszemy wzór ogólny ciepła przemiany^{*)}

$$Q_{1-2} = \int_1^2 mc dT. \quad (6.3)$$

Ciepło przemiany można również obliczyć ze wzoru (6.1)

$$Q_{1-2} = mc_{1-2}(T_2 - T_1). \quad (6.4)$$

^{*)} W tym ujęciu $d^* q$ jest wyrażeniem różniczkowym, przystosowanym do dowolnej przemiany. Brak odnośnika przy symbolu c oznacza, że chodzi o ciepło właściwe dowolnej przemiany.

^{**) Wzory (6.3) i (6.4) przyjmują wartość nie oznaczoną dla przemiany izotermicznej (o stałej temperaturze T czynnika).}

Lecz bezpośrednio korzystanie z tego wzoru, gdy ciepło właściwe nie jest stałe, jest utrudnione ze względu na to, że wartości średniego ciepła właściwego, nawet dla wybranej przemiany, nie można tabelaryzować z powodu zmienności stanów krańcowych 1–2. Szczególną rolę w obliczeniach odgrywa ciepło właściwe przemiany izochorycznej c_v oraz izobarycznej c_p i one zwykle są podawane w literaturze dla różnych gazów w postaci wzorów i tabel.

Ciepła właściwe różnych przemian, które zachodzą bądź w ciałach stałych, bądź cieczech, są liczbowo bardzo zbliżone ze względu na to, że wszystkie te przemiany są przemianami prawie izochorycznymi z powodu bardzo małej rozszerzalności termicznej tych ciał. To jest powodem, że dla danego ciała stałego lub cieczy w tabelach jest podana tylko jedna wartość ciepła właściwego bez względu na rodzaj realizowanej przemiany bądź uwzględnia się tylko wpływ temperatury.

Iloczyn ciepła właściwego przez liczbę molową $M \cdot c$ nazywamy ciepłem właściwym molowym lub kilomolowym w $\text{J}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$.

6.1. Gazy doskonałe

Gaz doskonały spełnia równanie stanu Clapeyrona, ciepło właściwe tego gazu jest stałe dla stałej objętości $c_v = \text{idem}$.

Z teorii kinetycznej gazów wynika, że przy stałej objętości podwyższenie temperatury 1 kmola gazu doskonałego o 1 K wymaga zwiększenia energii kinetycznej cząsteczek o $MR/2$ na każdy ich stopień swobody ruchu translacyjnego i rotacyjnego. Dla gazu doskonałego (a także półdoskonałego) $Mc_p - Mc_v = MR$, co dalej jest wyjaśnione. Własności te zilustrowano w tab. 6.1.

Tabela 6.1

Ciepło właściwe molowe: przemiany izochorycznej i izobarycznej Mc_p
gazu doskonałego oraz wykładnik adiabaty^{*)}

Gaz	Stopnie swobody ruchu		Mc_v	Mc_p	$k = \frac{Mc_p}{Mc_v}$
	translacyjnego	rotacyjnego	$\frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}$		
jednoatomowy	3	0	12,5	20,7	1,667
dwuatomowy	3	2	20,7	29,0	1,400
trzyatomowy i o większej liczbie atomów	3	3	24,9	33,2	1,333

^{*)} Stosunek $c_p/c_v = k$ nazywamy wykładnikiem adiabaty, gdyż występuje w równaniu adiabaty jako wykładnik potęgowy — patrz p. 8.4.

Dla gazów doskonałych zarówno c_v , jak i c_p , są stałe.

6.2. Gazy półdoskonałe

Gaz półdoskonały spełnia równanie stanu Clapeyrona, a ciepło właściwe przemiany izochorycznej tego gazu jest funkcją tylko temperatury. Funkcja ta

$$c_v = f(T) \quad \text{lub} \quad c_v = \varphi(t), \quad (6.5)$$

jest podawana zwykle jako wzór aproksymacyjny w postaci wielomianu potęgowego

$$c_v = \alpha' + \beta' T + \gamma' T^2 + \dots \quad (6.6)$$

lub

$$c_v = \alpha + \beta t + \gamma t^2 + \dots \quad (6.7)$$

Ponieważ dla gazu półdoskonałego $c_p - c_v = R$, więc c_p jest funkcją tylko temperatury dla tego gazu

$$c_p = \alpha'' + \beta t + \gamma t^2 \dots, \quad (6.8)$$

przy czym

$$\alpha'' = \alpha + R.$$

W literaturze ciepło właściwe gazów półdoskonałych jest podane dla przemiany izochorycznej w postaci wzorów (6.5), (6.6), (6.7) dla różnych gazów, albo jest podane tylko zestawienie współczynników α , β , γ lub α' , β' , γ' ; dla przemiany izobarycznej natomiast w postaci wzoru (6.8) bądź współczynników α'' , β , γ .

Wstawiając do wzoru (6.3) za c równanie (6.7) obliczymy ciepło q_{v1-2} przemiany izochorycznej (rys. 6.2)

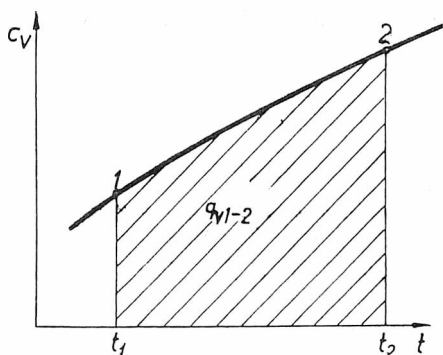
$$q_{v1-2} = \int_{t_1}^{t_2} (\alpha + \beta t + \gamma t^2 + \dots) dt. \quad (6.9)$$

Wstawiając za c równanie (6.8) obliczymy ciepło q_{p1-2} przemiany izobarycznej.

W obliczeniach praktycznych często posługujemy się średnim ciepłem właściwym przemiany izochorycznej (lub izobarycznej), gdy jeden ze stanów jest umownym stanem określonym, a drugi — dowolnym stanem zmiennym.

W określonym stanie temperatura gazu najczęściej jest równa 0°C , a w stanie dowolnym wynosi t . Średnie ciepło właściwe takiej przemiany zapisuje się jako $c_{v,0-t}$ lub $c_v|_0^t$. Zgodnie z równaniem (6.1)

$$c_v|_0^t = \frac{q_{v,0-t}}{t-0} = \frac{q_{v,0-t}}{t}, \quad (6.10)$$



Rys. 6.2. Ciepło q_{v1-2} przemiany izochorycznej gazu półdoskonałego

korzystając ze wzoru (6.9), otrzymamy

$$c_v|_0^t = \int_0^t \frac{(\alpha + \beta t + \gamma t^2 + \dots) dt}{t}. \quad (6.11)$$

Rozwiązując równanie (6.1) otrzymamy:

$$c_v|_0^t = \alpha + \frac{\beta}{2}t = \frac{\gamma}{3}t^2 + \dots \quad (6.12)$$

Średnie ciepło właściwe przemiany izochorycznej w granicach od 0 do t jest funkcją temperatury (rys. 6.3). Funkcję tę można zapisać za pomocą równania (6.12), gdy znamy dla danego gazu współczynniki α , β , γ .

Korzystając ze wzoru (6.12) obliczamy ciepło, jakie należy przekazać gazowi półdoskonałemu, by podgrzać go od temperatury 0°C do dowolnej temperatury t

$$q_{vot} = c_v|_0^t t. \quad (6.13)$$

Rzadko się zdarza, aby gaz był ogrzewany od temperatury 0°C , częściej gaz jest ogrzewany od dowolnej temperatury t_1 do dowolnej temperatury t_2 , czyli zgodnie z równaniem (6.1)

$$q_{v1-2} = c_{v1-2}(t_2 - t_1). \quad (6.14)$$

W celu obliczenia q_{v1-2} należy znać średnie ciepło właściwe c_{v1-2} przemiany izochorycznej między dowolnymi stanami 1-2, zapisywane także symbolem $c_v|_{t_1}^{t_2}$. Za pomocą $c_v|_0^t$ można obliczyć $c_v|_{t_1}^{t_2}$. Proces ogrzewania w stałej objętości gazu półdoskonałego od temperatury t_1 do temperatury t_2 można rozpatrywać jako proces złożony z dwu procesów ogrzewania tego gazu:

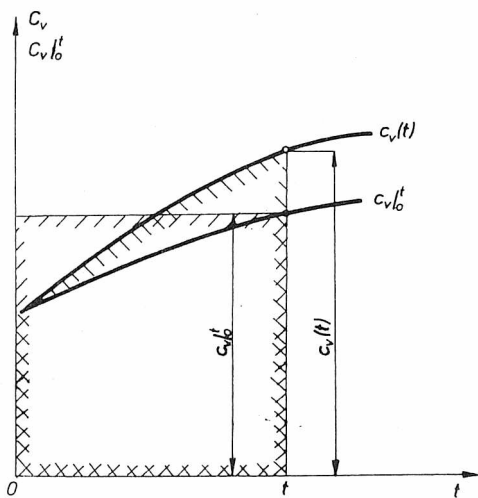
a) od temperatury 0°C do temperatury t_1 , wtedy

$$q_{v,0-t_1} = c_v|_0^{t_1} t_1,$$

b) od temperatury 0°C do temperatury t_2 , wtedy

$$q_{v,0-t_2} = c_v|_0^{t_2} t_2.$$

Ciepło użyte na podgrzanie gazu od temperatury t_1 do temperatury t_2 będzie różnicą dla omawianych dwu procesów



Rys. 6.3. Zależność od temperatury c_v i $c_v|_0^t$ dla gazu półdoskonałego,

$$\boxed{\text{shaded with 'x'}} = \boxed{\text{shaded with diagonal lines}} = q_{v,0-t}$$

$$q_{v,1-2} = q_{v,0-t_2} - q_{v,0-t_1}, \quad (6.15)$$

czyli

$$q_{v,1-2} = c_v|_0^{t_2} t_2 - c_v|_0^{t_1} t_1 \quad (6.16)$$

Zgodnie z równaniem (6.1), wstawiając za q_{1-2} ciepło $q_{v,1-2}$, z równania (6.16) otrzymamy

$$c_v|_{t_2}^{t_2} = \frac{c_v|_0^{t_2} t_2 - c_v|_0^{t_1} t_1}{t_2 - t_1}. \quad (6.17)$$

Jak widać z rys. 6.4 $c_v|_{t_1}^{t_2} > c_v|_0^{t_2}$. Znamość tej nierówności może być wykorzystana jako sprawdzian obliczeń szczegółowych.

Przykład 6.1. W zamkniętej butli tlenowej o pojemności 50 l wskutek ogrzania ciśnienie absolutne tlenu wzrosło od $p_1 = 7,0$ MPa do $p_2 = 9,5$ MPa, temperatura początkowa tlenu $t_1 = 20^\circ\text{C}$. Obliczyć ciepło $Q_{v,1-2}$, jeśli $\alpha = 0,6603$, $\beta = 0,0001065$ kJ/(kg·K).

Ilość tlenu w butli

$$p_1 V_1 = m_1 R T_1,$$

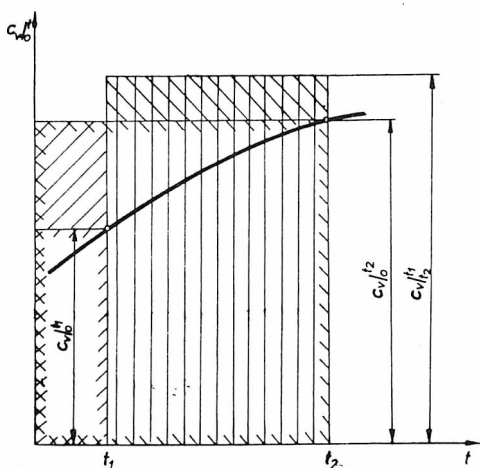
$$R = \frac{8315}{32} = 260 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}},$$

$$m_1 = \frac{p_1 V_1}{R T_1} = \frac{70 \cdot 10^5 \cdot 0,050}{260(273 + 30)} = 4,57 \text{ kg}.$$

Temperatura T_2 końcowa ($V = \text{idem}$)

$$T_2 = T_1 \frac{p_2}{p_1} = 273 + 20 \frac{95}{70} = 533 \text{ K},$$

$$t_2 = 533 - 273 = 260^\circ\text{C}.$$



Rys. 6.4. Graficzne określenie średniego ciepła właściwego $c_v|_{t_1}^{t_2}$

$$\begin{aligned} \text{[kropki]} &= \text{[pionowe linie]} ; \text{[poziome linie]} - q_{v0-t_1}, \\ \text{[kropki]} &- q_{v0-t_2}, \text{[kratka]} - q_{v1-2} \end{aligned}$$

Średnie ciepło właściwe

$$c_v|_0^{t_2} = 0,6603 + 0,000165 \cdot 260 = 0,6878 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)},$$

$$c_v|_0^{t_1} = 0,6603 + 0,000165 \cdot 20 = 0,6622 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)},$$

$$c_v|_{t_1}^{t_2} = \frac{c_v|_0^{t_2} t_2 - c_v|_0^{t_1} t_1}{t_2 - t_1} = \frac{0,6878 \cdot 260 - 0,6622 \cdot 20}{260 - 20} = 0,69 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}.$$

Ciepło przemiany

$$Q_{v,1-2} = m c_v|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1) = 4,57 \cdot 0,69 (260 - 20) = 757 \text{ kJ}.$$

Zadanie 6.1. W cylindrze pod ruchomym tłokiem obciążonym stałym ciężarem azot ma ciśnienie absolutne 0,2 MPa. Przez ogrzanie objętość azotu wzrasta od $V_1 = 0,25 \text{ m}^3$ do $V_2 = 0,35 \text{ m}^3$. Temperatura początkowa azotu $t_1 = 20^\circ\text{C}$. Obliczyć ciepło przemiany izobarycznej $Q_{p,1-2}$, jeśli dla azotu $\alpha'' = 1,0241$, $\beta = 0,00008856 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.

Odpowiedź: $Q_{p1-2} = 70 \text{ kJ}$.

7. Energia wewnętrzna (entermia), entalpia oraz zależności między c_p i c_v

Energia wewnętrzna termodynamicznego czynnika jest jego znamieniem stanu. Jest więc ściśle określona dla danego ciała, gdy jest podany zupełny układ parametrów stanu.

Gaz doskonały i półdoskonały. Dla gazu doskonałego i półdoskonałego

$$U = U(P, T, m), \quad (7.1)$$

co dla 1 kg ciała

$$u = u(p, T) \quad (7.2)$$

albo

$$u = u(T, v). \quad (7.3)$$

Różniczkując równanie (7.3), otrzymamy

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv. \quad (7.4)$$

Pierwsza zasada termodynamiki w postaci różniczkowej w odniesieniu do 1 kg ciała ma postać

$$\delta q = du + p dv. \quad (7.5)$$

Wstawiając za du równanie (7.4) i sumując wyrazy z dv otrzymamy

$$\delta q = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv. \quad (7.6)$$

Dzieląc obie strony (7.6) przez dT i wstawiając za $\delta q/dT$ ciepło właściwe c przemiany, otrzymujemy

$$c = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \frac{dv}{dT}; \quad (7.7)$$

dla przemiany izochorycznej $v = \text{idem}$, $c = c_v$ i równanie (7.7) przyjmie postać

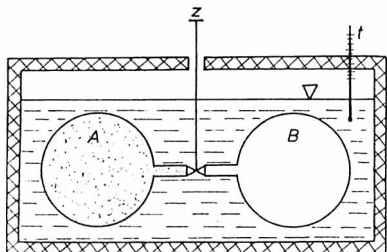
$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v. \quad (7.8)$$

Równanie to posłuży do określenia energii wewnętrznej gazu doskonałego i półdoskonałego.

Po scałkowaniu (7.8) otrzymamy:

$$u = \int c_v dT + f(v). \quad (7.9)$$

Na podstawie doświadczenia Gay-Lussaca i Joule'a, przeprowadzonego dla powietrza w warunkach, w których jest ono bardzo zbliżone do gazu doskonałego i półdoskonałego, tzn. spełnia dość dokładnie równanie Clapeyrona, można stwierdzić, że energia wewnętrzna gazu nie zależy od objętości (rys. 7.1).



Rys. 7.1. Schemat urządzenia Gay-Lussaca i Joule'a

Przebieg doświadczenia: W naczyniu A znajduje się gaz, a w naczyniu B natomiast, połączonym z naczyniem A rurką z zaworem Z, jest próżnia. Oba naczynia są zanurzone w wodnym kalorymtrze; po otwarciu zaworu Z gaz zwiększy swoją objętość, zajmując objętość obu naczyń. Termometr zanurzony w wodzie nie wykazuje zmian temperatury, co oznacza, że energia kalorymetru nie ulega zmianie, a więc i energia wewnętrzna gazu pozostała taka sama, pomimo że jego objętość się zmieniła. Ponieważ u nie zależy od v , a więc w równaniu (7.9) funkcja $f(v)$ przyjmie wartość stałej całkowania u_0 .

$$u = \int c_v dT + u_0. \quad (7.10)$$

Ze wzoru (7.10) widać, że energia wewnętrzna gazu doskonałego i półdoskonałego jest funkcją tylko temperatury. Stała u_0 oznacza bezwzględną wartość energii wewnętrznej gazu w umownym stanie odniesienia. W obliczeniach technicznych posługujemy się energią wewnętrzną względną, obliczoną dla założenia, że dla $T = 0$, $U = 0$. Wtedy wzór względnej energii wewnętrznej gazu doskonałego i półdoskonałego przyjmie postać

$$u = \int_0^T c_v dT. \quad (7.11)$$

Ponieważ dla gazów doskonałych $c_v = \text{const}$, więc

$$u = c_v T. \quad (7.12)$$

Wykorzystując wzór (7.7) do przemiany izobarycznej i wstawiając do niego zależność (7.8) otrzymujemy:

$$c_p = c_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (7.13)$$

Ponieważ dla gazu doskonałego i półdoskonałego

$$v = \frac{RT}{p}, \quad (7.14)$$

więc przy stałym ciśnieniu

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}. \quad (7.15)$$

Jednocześnie na podstawie doświadczenia Gay-Lussaca i Joule'a wiadomo, że w stałej temperaturze w kalorymetrze, a więc i stałej temperaturze gazu

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0. \quad (7.16)$$

Wykorzystując (7.15) i (7.16) w równaniu (7.13) stwierdzamy, że różnica ciepła właściwego przemiany izobarycznej i izochorycznej jest stała

$$c_p - c_v = R. \quad (7.17)$$

Zgodnie z równaniem definicyjnym entalpia dla każdego czynnika termodynamicznego

$$i = u + pv. \quad (7.18)$$

Dla gazu doskonałego $u = c_v T$, a $pv = RT$, więc

$$i = (c_v + R)T, \quad (7.19)$$

czyli dla gazu doskonałego wzór określający entalpię przyjmie postać

$$i = c_p T. \quad (7.20)^*)$$

Przykład 7.1. Obliczyć właściwą energię wewnętrzną i entalpię dwutlenku węgla o temperaturze 500°C, traktowanego jako gaz doskonały. Dwutlenek węgla jest gazem trójatomowym i zgodnie z tab. 6.1

$$Mc_v = 24,9 \text{ kJ/(kmol} \cdot \text{K)},$$

$$c_v = \frac{Mc_v}{M} = \frac{24,9}{44} = 0,71 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)},$$

$$Mc_p - Mc_v = MR = 8,315 \text{ kJ/(kmol} \cdot \text{K)},$$

$$Mc_p = 24,9 + 8,315 = 33,2 \text{ kJ/(kmol} \cdot \text{K)},$$

^{*)} W przypadku stosowania innego niż 0 K poziomu odniesienia dla względnej energii wewnętrznej i entalpii należy przeprowadzić korektę stałej, u_0 całkowania. Jest to wymagane, jeżeli posługujemy się energią wewnętrzną i entalpią łącznie. Przyjmując względny poziom odniesienia 0°C dla entalpii gazu doskonałego, względną energię wewnętrzną liczymy ze wzoru

$$u = c_v t - 273,15 R \quad (a)$$

$$c_p = \frac{Mc_p}{M} = \frac{33,43}{44} = 0,76 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}),$$

$$u = c_v T = 0,71 \cdot 500 = 355 \text{ kJ/kg},$$

$$i = c_p T = 0,76 \cdot 500 = 380 \text{ kJ/kg}.$$

Ciecze i ciała stałe. Dla cieczy i ciał stałych, wobec niewielkiej rozszerzalności objętościowej, ciepło właściwe przy stałej objętości praktycznie nie różni się od ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu, czyli

$$c_v \approx c_p = c(t). \quad (7.21)$$

Zgodnie z równaniem (6.1)

$$q_{1-2} = c|_{t_1}^{t_2}(t_2 - t_1). \quad (7.22)$$

Stosując równanie I z.t. dla tych ciał, o objętości $v = \text{idem}$, otrzymamy (ponieważ $l_{1-2} = 0$)

$$q_{1-2} = u_2 - u_1. \quad (7.23)$$

Z równań (7.23) i (7.24) wynika

$$u_2 - u_1 = c|_{t_1}^{t_2}(t_2 - t_1). \quad (7.24)$$

Przyjmując wartość względnej energii wewnętrznej w stanie 1 o umownej temperaturze $t_1 = 0^\circ\text{C}$ jako równą $u_1 = 0$, dla dowolnego stanu 2 o temperaturze $t_2 = t$, możemy napisać wzór określający względną energię wewnętrzną ciał stałych i cieczy

$$u = c|_0^t t. \quad (7.25)$$

Pomijając zmienność ciepła właściwego wraz z temperaturą, co można uczynić w przypadku mniej dokładnych obliczeń, bądź gdy zmiany temperatur czynnika nie są znaczne, posługujemy się przybliżonym wzorem określającym energię wewnętrzną (entermię) ciał stałych i cieczy

$$u = c t. \quad (7.27)$$

8. Przemiany charakterystyczne

Z niezliczonej liczby zbiorów przemian wyodrębniamy tzw. przemiany charakterystyczne. Zajmiemy się odwzorowaniem tych przemian w układzie parametrów stanu oraz obliczeniem pracy absolutnej, technicznej i ciepła tych przemian.

8.1. Przemiana izochoryczna ($V = \text{idem}$)

Linie odwzorowującą przemianę izochoryczną w pełnym układzie parametrów stanu nazywamy izochorą (rys. 8.1).

Praca absolutna przemiany

$$L_{v1-2} = \int_1^2 p dV = 0. \quad (8.1)$$

Praca techniczna przemiany

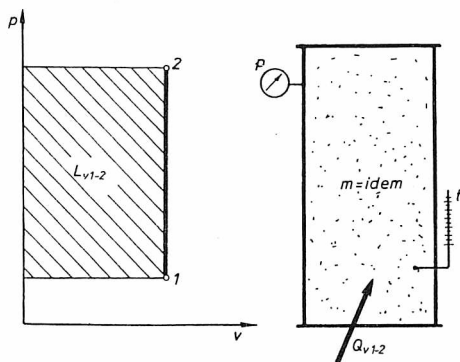
$$L_{tv1-2} = - \int_1^2 V dp = V(p_1 - p_2). \quad (8.2)$$

Ciepło przemiany izochorycznej: na podstawie równania I z.t. wyniesie

$$Q_{v1-2} = U_2 - U_1, \quad (8.3)$$

a ze wzoru (6.3)

$$q_{v1-2} = \int_1^2 mc_v dT. \quad (8.4)$$



Rys. 8.1. Przemiana izochoryczna w układzie p - V

8.2. Przemiana izobaryczna ($p = \text{idem}$)

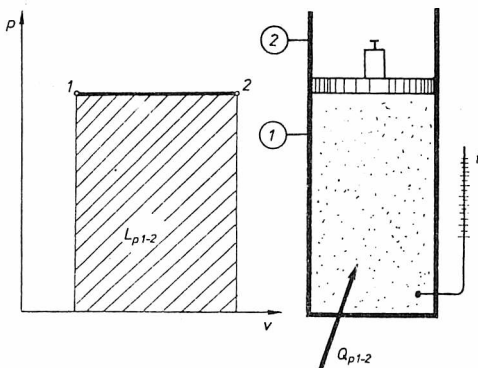
Przemianę izobaryczną możemy zrealizować np. w cylindrze z ruchomym tłokiem (rys. 8.2). Obciążnik jest dobrany tak, aby wywarł żądane ciśnienie p w cylindrze. Na skutek ogrzewania objętość gazu wzrasta od V_1 do V_2 , a temperatura od t_1 do t_2 . Wykonana przez gaz praca absolutna wynosi L_{p1-2} , ciepło przemiany Q_{p1-2} , praca techniczna L_{tp1-2}

$$L_{p1-2} = \int_1^2 p dV = p(V_2 - V_1), \quad (8.5)$$

$$L_{tp1-2} = - \int_1^2 V dp = 0, \quad (8.6)$$

Ciepło przemiany izobarycznej na podstawie równania I z.t. wyniesie

$$Q_{p1-2} = I_2 - I_1, \quad (8.7)$$



Rys. 8.2. Przemiana izobaryczna w układzie p - V

a ze wzoru (6.3)

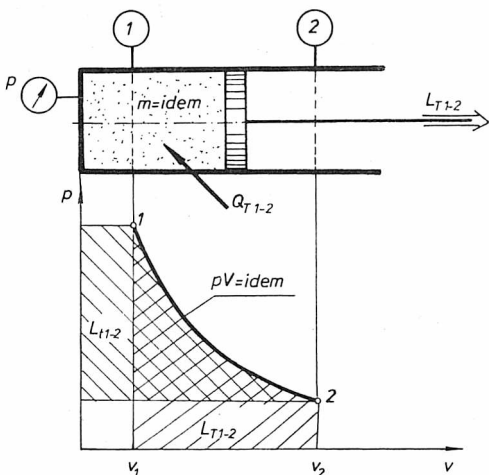
$$Q_{p1-2} = \int_1^2 mc_p dT. \quad (8.8)$$

8.3. Przemiana izotermiczna ($T = \text{idem}$)

Jeżeli gaz zwiększa swoją objętość, a chcemy, aby jego temperatura pozostała nie zmieniona, to należy go odpowiednio dogrzewać.

Podczas przemiany izotermicznej (rys. 8.3) zostaje wykonana praca absolutna L_{T1-2} oraz przekazane ciepło Q_{T1-2} , praca techniczna przemiany wynosi L_{iT1-2} .

1. Praca absolutna L_{T1-2} przemiany izotermicznej



Rys. 8.3. Przemiana izotermiczna w układzie p - V

$$L_{T1-2} = \int_1^2 p dV. \quad (8.9)$$

Aby rozwiązać całkę, należy znaleźć zależność $p = p(V)$ dla $T = \text{idem}$. W tym celu przyjmuje się, że mamy do czynienia z gazem doskonałym lub półdoskonałym, dla którego

$$pV = mRT. \quad (8.10)$$

Gdy T jest stałe oraz stałe są m i R , wówczas

$$pV = \text{idem}. \quad (8.11)$$

Ze wzoru (8.11) wynika, że izoterma w układzie p - V jest przedstawiona równoboczną hiperbolą. Po wstawieniu $p = \text{idem}/V$ do (8.9) otrzymamy

$$L_{T1-2} = \text{idem} \int_1^2 \frac{dV}{V}. \quad (8.12)$$

Ponieważ $\text{idem} = p_1 V_1 = p_2 V_2$, więc możemy otrzymać

$$L_{T1-2} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (8.13)$$

lub

$$L_{T1-2} = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (8.14)$$

Praca techniczna L_{iT1-2} **przemiany izotermicznej.** Ponieważ $V = \text{idem}/p$, co wynika z (8.11), więc

$$L_{iT1-2} = - \int_1^2 V dp = - \text{idem} \int_1^2 \frac{dp}{p}, \quad (8.15)$$

czyli

$$L_{iT1-2} = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (8.16)$$

Z porównania (8.14) i (8.16) wynika, że dla przemiany izotermicznej gazu doskonałego i półdoskonałego $L_{T1-2} = L_{iT1-2}$, praca absolutna równa się pracy technicznej przemiany.

3. Ciepło przemiany izotermicznej. Stosując równanie I z.t. dla wymienionej przemiany, otrzymujemy

$$Q_{T1-2} = U_2 - U_1 + L_{T1-2}. \quad (8.17)$$

Dla gazów doskonałych i półdoskonałych $U = U(T)$, czyli dla stałej temperatury $U_2 - U_1 = 0$, a wtedy równanie (8.17) przyjmie postać

$$Q_{T1-2} = L_{T1-2} = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (8.18)$$

Licząc ciepło przemiany izotermicznej ze wzoru (6.3) i używając ciepła właściwego otrzymujemy symbol nie oznaczony, gdyż ciepło właściwe przemiany izotermicznej jest zgodnie ze wzorem (6.1) nieskończenie wielkie $c_T = \infty$.

8.4. Przemiana adiabatyczna

Dla przemiany adiabatycznej beztarciowej

$$q_{1-2} = 0; \quad dq = 0.$$

Odwzorowanie przemiany adiabatycznej. Stosując I z.t. dla adiabaty, otrzymujemy

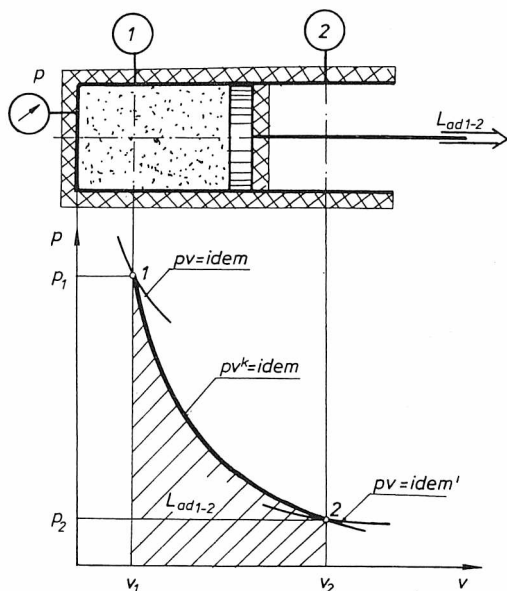
$$0 = du + pdv. \quad (8.19)$$

Przyjmijmy, że mamy do czynienia z gazem doskonałym i półdoskonałym (rys. 8.4). Po zróżniczkowaniu równania $pv = RT$ (równania Clapeyrona) otrzymamy:

$$dT = \frac{1}{R}(pdv + vdp). \quad (8.20)$$

Po wstawieniu (8.20) do (8.19) i skorzystaniu z tego, że $du = c_v dT$, otrzymamy:

$$0 = c_v \frac{1}{R}(pdv + vdp) + pdv, \quad (8.21)$$



Rys. 8.4. Przemiana adiabatyczna w układzie p - V

co po przekształceniu daje

$$0 = \left(\frac{c_v}{R} + 1 \right) p dv + \frac{c_v}{R} v dp, \quad (8.22)$$

czyli

$$0 = (c_v + R) p dv + c_v v dp, \quad (8.23)$$

Dzieląc obustronnie (8.23) przez iloczyn $p v$ oraz korzystając z tego, że $c_v + R = c_p$, otrzymamy

$$0 = \frac{c_p}{c_v} \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p}. \quad (8.24)$$

Równanie (8.24) podaje związek w różniczkowej postaci między p i v dla beztarciowej przemiany adiabatycznej gazów doskonałych i półdoskonałych. Oznaczamy stosunek c_p/c_v jako k , całkujemy równanie (8.24) i dochodzimy, gdy $k = \text{idem}$ dla gazów doskonałych, do zależności

$$p v^k = \text{idem} \quad (8.25)$$

lub

$$p V^k = \text{idem}'. \quad (8.26)$$

Równania (8.25) oraz (8.26) nazywamy równaniami adiabaty gazu doskonałego, a współczynnik k wykładnikiem adiabaty.

Sprawdzenia całkowania:

Po zlogarytmowaniu równania (8.25) otrzymamy

$$\ln p + k \ln v = \text{idem} \quad (8.27)$$

i po zróżniczkowaniu dojdziemy do równania w postaci równoznacznej z równaniem (8.24)

$$\frac{dp}{p} + k \frac{dv}{v} = 0. \quad (8.28)$$

Praca absolutna przemiany adiabatycznej. Z równania adiabaty możemy napisać

$$p = \frac{\text{idem}}{V^k} \quad (8.29)$$

i po wstawieniu równania (8.29) za p do wzoru ogólnego określającego pracę otrzymamy

$$L_{ad1-2} = \int_1^2 \frac{\text{idem}}{V^k} dV, \quad (8.30)$$

czyli

$$L_{ad1-2} = \frac{\text{idem}}{1-k} (V_2^{1-k} - V_1^{1-k}). \quad (8.31)$$

Ponieważ

$$\text{idem} = p_1 V_1^k - p_2 V_2^k, \quad (8.32)$$

więc mnożąc odpowiednio wyrażenie w nawiasie równania (8.31) przez idem otrzymamy wzór absolutnej pracy przemiany adiabatycznej gazu doskonałego

$$L_{ad1-2} = \frac{1}{k-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2). \quad (8.33)$$

Korzystając z równania adiabaty i równania Clapeyrona można sprowadzić równanie (8.33) do postaci

$$L_{ad1-2} = \frac{mR}{k-1} (T_1 - T_2) \quad (8.34)$$

lub

$$L_{ad1-2} = \frac{p_1 V_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(k-1)/k} \right], \quad (8.35)$$

które są stosowane do rozwiązywania zadań.

Praca techniczna przemiany adiabatycznej. Pierwiastkując równanie adiabaty w stopniu k otrzymamy

$$p^{1/k} V = \text{idem}, \quad (8.36)$$

czyli

$$V = \frac{\text{idem}}{p^{1/k}}, \quad (8.37)$$

stąd

$$L_{t, ad1-2} = - \int_1^2 V dp = - \int_1^2 \frac{\text{idem}}{p^{1/k}} dp. \quad (8.38)$$

Po scałkowaniu otrzymujemy

$$L_{t, ad1-2} = \frac{\text{idem}}{1-\frac{1}{k}} (p_1^{1-1/k} - p_2^{1-1/k}). \quad (8.39)$$

Mnożymy odpowiednio wyrażenie w nawiasie prawej strony równania (8.39) przez

$$\text{idem} = p_1^{1/k} V_1 = p_2^{1/k} V_2$$

i otrzymujemy wzór określający pracę techniczną przemiany adiabatycznej

$$L_{t, ad1-2} = \frac{k}{k-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2). \quad (8.40)$$

Porównujemy (8.33) z (8.40) i możemy napisać, że

$$L_{t, ad1-2} = k L_{ad1-2}. \quad (8.41)$$

Ciepło właściwe przemiany adiabatycznej zgodnie ze wzorem (6.1) jest równe zeru

$$c_{ad} = \frac{0}{T_2 - T_1} = 0. \quad (8.42)$$

8.5. Przemiana politropowa

Przemianą politropową nazywamy taką przemianę, dla której zależność p od V da się przedstawić za pomocą równania

$$pV^n = \text{idem}, \quad (8.43)$$

dla $n = \text{idem}$ (dowolna stała od $-\infty$ do $+\infty$).

Praca absolutna przemiany

$$L_{n1-2} = \int_1^2 p dV = \int_1^2 \frac{\text{idem}}{V^n} dV. \quad (8.44)$$

Po scałkowaniu otrzymamy

$$L_{n1-2} = \frac{\text{idem}}{1-n} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}). \quad (8.45)$$

Ponieważ

$$\text{idem} = p_1 V_1^n = p_2 V_2^n, \quad (8.46)$$

więc mnożąc odpowiednio przez idem równanie (8.45) otrzymamy — po zmianie kolejności wyrazów w mianowniku pierwszego czynnika prawej strony — wzór określający pracę absolutną przemiany politropowej

$$L_{n1-2} = \frac{1}{n-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2). \quad (8.47)$$

Równanie (8.47) można przedstawić także w innych postaciach przydatnych do rozwiązywania zadań:

$$L_{n1-2} = \frac{mR}{n-1} (T_1 - T_2), \quad (8.48)$$

$$L_{n1-2} = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(n-1)/n} \right], \quad (8.49)$$

$$L_{n1-2} = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]. \quad (8.50)$$

Praca techniczna przemiany. Pierwiastkując w stopniu n równanie (8.43) otrzymamy

$$V = \frac{\text{idem}}{p^{1/n}}. \quad (8.51)$$

Dla przemiany politropowej

$$L_{t, n1-2} = - \int_1^2 \frac{\text{idem}}{p^{1/n}} dp. \quad (8.52)$$

Po scałkowaniu otrzymamy

$$L_{t, n1-2} = \frac{\text{idem}}{1 - \frac{1}{n}} (p_1^{1 - 1/n} - p_2^{1 - 1/n}), \quad (8.53)$$

w którym

$$\text{idem} = p_1^{1/n} V_1 = p_2^{1/n} V_2. \quad (8.54)$$

Wykonując odpowiednio mnożenie przez idem i dokonując przekształcenia otrzymamy wzór określający pracę techniczną przemiany politropowej

$$L_{t, n1-2} = \frac{n}{n-1} \text{idem} (p_1 V_1 - p_2 V_2). \quad (8.55)$$

Z porównania (8.55) z (8.47) otrzymamy związek między pracą absolutną i techniczną przemiany politropowej:

$$L_{t, n1-2} = n L_{n1-2}. \quad (8.56)$$

Ciepło właściwe c_n przemiany. Zgodnie z równaniem (6.2), przystosowanym do przemiany politropowej, i równaniem I z.t.

$$c_n dT = du + p dv. \quad (8.57)$$

Zakładając, że mamy do czynienia z gazem doskonałym i półdoskonałym, dla których $du = c_v dT$, otrzymamy

$$c_n dT = c_v dT + p dv, \quad (8.58)$$

co da się przekształcić do postaci

$$0 = (c_v - c_n) dT + p dv. \quad (8.59)$$

Po zróźniczkowaniu równania Clapeyrona

$$p dv + v dp = R dT \quad (8.60)$$

i wykorzystaniu tego równania w (8.59) otrzymamy

$$0 = (c_v - c_n) \left(p dv + v dp \right) \frac{1}{R} + p dv, \quad (8.61)$$

co po przekształceniu przyjmie postać

$$0 = \frac{c_v - c_n}{R} v dp + \left(\frac{c_v - c_n}{R} + 1 \right) p dv. \quad (8.62)$$

Równanie (8.62) można przekształcić wykorzystując zależność

$$c_v + R = c_p \quad (8.63)$$

do postaci

$$0 = v dp + \frac{c_p - c_n}{c_v - c_n} p dv. \quad (8.64)$$

Dzieląc (8.64) przez iloczyn pv sprowadzimy je do postaci różniczkowego związku między p i v

$$\frac{c_p - c_n}{c_v - c_n} \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0, \quad (8.65)$$

który po scałkowaniu, gdy $(c_p - c_n)/(c_v - c_n)$ nie jest funkcją V lub p , przyjmie postać

$$pv^{(c_p - c_n)/(c_v - c_n)} = \text{idem}. \quad (8.66)$$

Ponieważ dla przemiany politropowej

$$pv^n = \text{idem}, \quad (8.67)$$

więc

$$\frac{c_p - c_n}{c_v - c_n} = n, \quad (8.68)$$

a stąd otrzymamy po przekształceniach wzór określający ciepło właściwe przemiany politropowej

$$c_n = \frac{c_p - n c_v}{1 - n}, \quad (8.69)$$

co da się sprowadzić do postaci

$$c_n = c_v \frac{k - n}{1 - n}. \quad (8.70)$$

Ze wzoru (8.70) wynika, że ciepło właściwe przemiany politropowej gazu doskonałego, dla którego c_v i k są stałe, także jest stałe. Dla gazu półdoskonałego zaś ciepło właściwe przemiany politropowej jest funkcją tylko temperatury. Analizując sposób wyprowadzenia wzorów określających średnie ciepło właściwe przemiany izochorycznej i izobarycznej gazu półdoskonałego (omawiane w p. 6.2) można stwierdzić, że wzory (6.16) i (6.17) słuszne są także dla przemiany politropowej tego gazu. Można je więc stosować pisząc odnośniki n zamiast v , np. c_n zamiast c_v itp.

Ciepło Q_{n1-2} przemiany. Korzystając z I z.t. dla przemiany politropowej, otrzymamy

$$Q_{n1-2} = U_2 - U_1 + L_{n1-2} \quad (8.71)$$

lub

$$Q_{n1-2} = I_2 - I_1 + L_{t, n1-2} \quad (8.72)$$

albo korzystając ze wzoru określającego ciepło właściwe przemiany, otrzymamy

$$Q_{n1-2} = \int_1^2 mc_n dT. \quad (8.73)$$

8.5.1. Zestawienie wybranych przemian politropowych

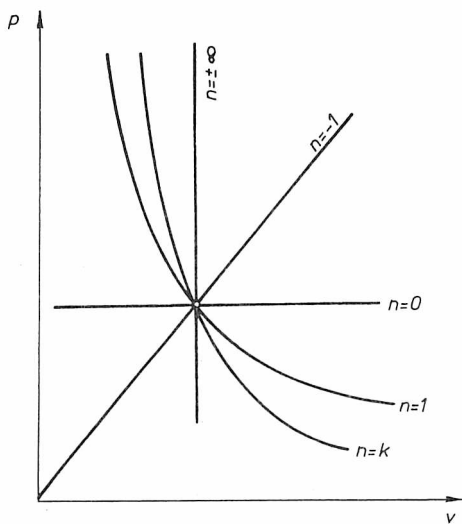
Przyjmując odpowiednie wartości wykładnika n politropy w równaniu (8.4) oraz we wzorze (8.70) określającym ciepło właściwe przemiany politropowej (rys. 8.5) otrzymamy dla:

$n = 0$, $p = \text{idem}$ — przemianę izobaryczną o ciepłe właściwym $c_n = c_p$,

$n = \pm \infty$, $V = \text{idem}$ — przemianę izochoryczną o ciepłe właściwym $c_n = c_v$,

$n = 1$, $pV = \text{idem}$ — przemianę izotermiczną gazu doskonałego i półdoskonałego o ciepłe właściwym $c_n = \infty$,

$n = k$, $pV^k = \text{idem}$ — przemianę adiabatyczną gazu doskonałego o ciepłe właściwym $c_n = 0$.



8.5.2. Wybrane zależności między parametrami określającymi stany skrajne 1-2 dla przemian politropowych

Równanie politropy można wyrazić wzorem

$$pV^n = \text{idem} \quad (8.74)$$

bądź przedstawić, po wyrugowaniu objętości, za pomocą równania Clapeyrona w postaci

$$Tp^{(1-n)/n} = \text{idem}, \quad (8.75)$$

Rys. 8.5. Przebiegi przemian politropowych w układzie p - V

bądź zapisać jako

$$TV^{n-1} = \text{idem}, \quad (8.76)$$

gdy ciśnienie w równaniu (8.74) wyrazimy jako mRT/V .

Posługując się wymienionymi postaciami równania politropy dla stanów skrajnych 1 i 2 przemiany, otrzymamy następujące zależności przydatne w dalszych wywodach i w rozwiązywaniu zadań

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(1-n)/n}, \quad (8.77)$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{n-1}, \quad (8.78)$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{n/(n-1)}, \quad (8.79)$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{n/(n-1)}. \quad (8.80)$$

Przykład 8.1. W cylindrze rozprężarki znajduje się azot pod ciśnieniem 4,9 MPa i o temperaturze 600 K. Na skutek ekspansji politropowej o wykładniku $n = 2$ objętość azotu wzrosła od $V_1 = 0,1 \text{ m}^3$ do $V_2 = 0,2 \text{ m}^3$. Obliczyć pracę absolutną i techniczną przemiany, ciepło właściwe i ciepło przemiany. Ciśnienie otoczenia 0,1 MPa.

Ilość gazu

$$p_1 V_1 = n \cdot 8315 \cdot T_1, \\ n = \frac{(4,9 + 0,1) \cdot 10^6 \cdot 0,1}{8315 \cdot 600} = 1 \text{ kmol}.$$

Temperatura T_2 końcowa ze wzoru (8.78)

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} = 600 \left(\frac{0,1}{0,2} \right)^{2-1} = 300 \text{ K}.$$

Praca absolutna przemiany politropowej

$$L_{n1-2} = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right], \\ L_{n1-2} = \frac{5,0 \cdot 10^6 \cdot 0,1}{2-1} \left[1 - \left(\frac{0,1}{0,2} \right)^{2-1} \right] = 25 \cdot 10^4 \text{ J} = 250 \text{ kJ}.$$

Praca techniczna przemiany politropowej (wzór 8.56)

$$L_{t, n1-2} = n L_{n1-2} \\ L_{t, n1-2} = 2 \cdot 250 = 500 \text{ kJ}.$$

Ciepło właściwe (właściwa pojemność cieplna) – wzór (8.70). Z tabeli 6.1 dla azotu $k = 1,4$;

$$Mc_v = 20,7 \text{ kJ/kmol},$$

$$Mc_n = Mc_v \frac{k-n}{1-n} = 20,7 \cdot \frac{1,4-2}{1-2} = 12,56 \frac{\text{kJ}}{(\text{kmol} \cdot \text{K})}.$$

Ciepło przemiany politropowej

$$Q_{n1-2} = n Mc_n (T_2 - T_1) = 1 \cdot 12,56 (300 - 600) = -3770 \text{ kJ}.$$

Przykład 8.2. Początkowy stan gazu w cylindrze jest określony parametrami $p_1 = 8,0 \text{ MPa}$, $T_1 = 1000 \text{ K}$, a stan końcowy ciśnieniem $p_2 = 1,0 \text{ MPa}$ i $T_2 = 300 \text{ K}$. Przyjmując, że ekspansja jest politropowa obliczyć wykładnik n politropy.

Dla politropy (8.77)

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(1-n)/n}$$

$$\log \frac{T_1}{T_2} = \frac{1-n}{n} \log \frac{p_2}{p_1},$$

po przekształceniu

$$n \left(\log \frac{T_1}{T_2} + \log \frac{p_2}{p_1} \right) = \log \frac{p_2}{p_1}$$

wykładnik politropy

$$n = \frac{\log \frac{p_2}{p_1}}{\log \frac{T_1}{T_2} \frac{p_2}{p_1}},$$

$$n = \frac{\log \frac{1}{8}}{\log \frac{1000}{300} \cdot \frac{1}{8}} = \frac{-1 + 0,097}{-1 + 0,618} = 2,38.$$

Zadanie 8.1. Idealny silnik przepływowy pracuje zgodnie z przemianą politropową o wykładniku $n = 1,2$. Obliczyć natężenie przepływu pary traktowanej z przybliżeniem jako gaz doskonały i moc silnika, jeśli ciśnienie absolutne pary w rurociągu dolotowym $p_1 = 3,0 \text{ MPa}$, temperatura $T_1 = 800 \text{ K}$, ciśnienie w rurociągu wylotowym $p_2 = 0,5 \text{ MPa}$. Strumień ciepła przemiany $\dot{Q}_{n1-2} = 10\,000 \text{ W}$.

Odpowiedź: $m = 34,8 \text{ kg/s}$ i $N = 1980 \text{ kW}$.

Zadanie 8.2. W cylindrze sprężarki odbywa się sprężanie adiabatyczne powietrza o temperaturze $t_0 = 20^\circ\text{C}$ od $p_1 = p_o = 0,1 \text{ MPa}$ do $p_2 = 1,0 \text{ MPa}$. Wydajność sprężarki $50 \text{ m}^3/\text{min}$. Obliczyć zapotrzebowanie mocy do napędu idealnej sprężarki i temperaturę sprężonego powietrza.

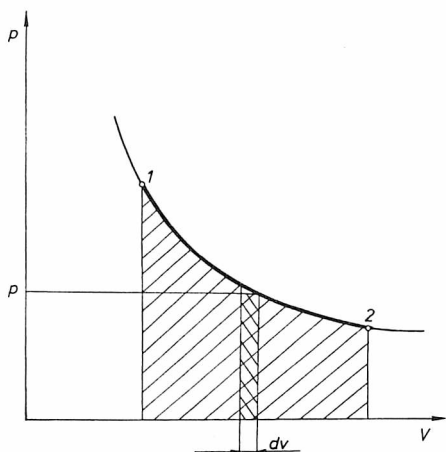
Odpowiedź: $N = 1360 \text{ kW}$, $T_2 = 550 \text{ K}$.

Zadanie 8.3. W cylindrze z ruchomym tłokiem znajduje się dwutlenek węgla w stanie gazowym pod nadciśnieniem $0,2 \text{ MPa}$. Objętość gazu wzrosła od $V_1 = 0,1 \text{ m}^3$ do $V_2 = 0,15 \text{ m}^3$. Obliczyć ciepło przemiany, jeśli $c_v = 0,6837 + 0,0002406 \cdot t \text{ kJ/kg}$; $T_1 = T_o = 293 \text{ K}$.

Odpowiedź: $Q_{p1-2} = 68,1 \text{ kJ}$.

9. Entropia

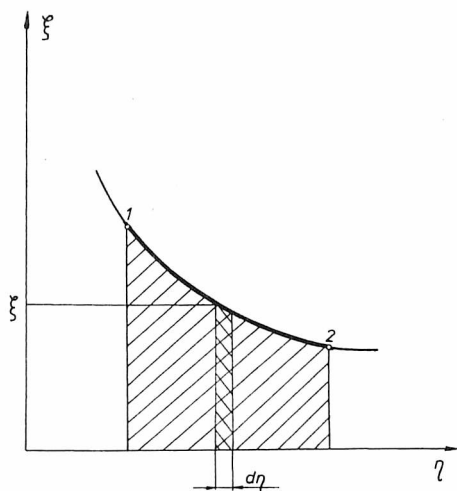
Pracę dowolnej przemiany (zarówno absolutną, jak i techniczną) można odwzorować w układzie parametrów stanu $p-v$ (rys. 9.1) jako odpowiednie pole pod linią przemiany 1-2. Czy nie da się w podobny sposób odwzorować ciepła przemiany? Zakłada się, że istnieje para znamion ξ i η (rys. 9.2) tworząca układ



Rys. 9.1. Odwzorowanie pracy absolutnej

przemiany; $\text{pionowe kreski} - l_{1-2} = \int_1^2 p dv$,

$\text{pionowe kreski} - \dot{d}l = p dv$



Rys. 9.2. Odwzorowanie ciepła przemiany;

$\text{pionowe kreski} - q_{1-2}, q_{1-2} = \int_1^2 \xi d\eta$,

$\dot{d}q = \xi d\eta = \text{pionowe kreski}$

odniesienia, w którym pole pod linią przemiany odwzorowanej w tym układzie jest ciepłem przemiany. Wyrażenie różniczkowe $\xi d\eta$ będzie wtedy służyło do obliczania ciepła przemiany i będzie oznaczone przez $\dot{d}q$. Różniczkowy zapis I z.t. ma postać

$$\dot{d}q = du + p dv \quad (9.1)$$

i zgodnie z wymaganymi warunkami od znamion ξ i η ,

$$\xi d\eta = du + p dv, \quad (9.2)$$

dla gazu doskonałego i półdoskonałego $du = c_v dT$, a ciśnienie p da się wyrazić jako

$$p = \frac{RT}{v}, \quad (9.3)$$

a więc dla gazu doskonałego i półdoskonałego

$$\xi d\eta = c_v dT + R \frac{T}{v} dv. \quad (9.4)$$

Jeśli będziemy mieli do czynienia tylko z gazem doskonałym, dla którego c_v nie zależy od T i jest stałe, to wzór (9.4) przedstawia wyrażenie różniczkowe pierwszego rzędu. Wyrażenie takie da się sprowadzić do różniczki przez tzw. czynnik całkujący, którym w rozważanym przypadku jest wyrażenie $1/T$.

Mnożąc obustronnie (9.4) przez $1/T$ otrzymamy

$$\frac{\xi}{T} d\eta = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}. \quad (9.5)$$

Po prawej stronie równania (9.5) otrzymaliśmy różniczkę funkcji $c_v \ln T + R \ln v$, co znaczy, że wyrażenie $(\xi/T)d\eta$ też musi być różniczką jakiejś funkcji. Z tego twierdzenia wynika, że parametr ξ musi być temperaturą T absolutną ciała

$$\xi = T, \quad (9.6)$$

otrzymamy więc

$$d\eta = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}, \quad (9.7)$$

co po całkowaniu daje

$$\eta = c_v \ln T + R \ln v + \text{const.} \quad (9.8)$$

Funkcję η powszechnie w termodynamice oznacza się przez s i nazywa entropią właściwą, czyli otrzymany wzór określający entropię właściwą gazu doskonałego przyjmie postać

$$s = c_v \ln T + R \ln v + \text{const.} \quad (9.9)$$

Ze wzoru (9.9) wynika, że funkcja s jest określona dla określonego T i v , czyli entropia jest określona, gdy jest określony stan ciała; jest więc entropia także znamieniem stanu. Można dowieść, że funkcję s można przypisać nie tylko gazowi doskonałemu, ale także każdemu czynnikowi termodynamicznemu^{*)}.

^{*)} Przytoczone określenie entropii dla gazu doskonałego przez doprowadzenie wyrażenia różniczkowego za pomocą czynnika całkującego do postaci różniczki, zaczerpnięto z wykładów prof. W. Wiśniowskiego i zmodyfikowano. Myśl wyprowadzenia entropii przez poszukiwanie czynnika całkującego dla wyrażenia różniczkowego $du + pdv$ należy właściwie do Zeunera (1866), jednak nie przeprowadził on dowodu na to, że czynnik taki istnieje dla dowolnej substancji. Dopiero Carateodory, Planck i Born przeprowadzili ścisły, pod względem matematycznym, dowód [4]. Po raz pierwszy pojęcie entropii zostało sformułowane przez Clausiusa w 1865 r. jako wynik rozważań nad odwracalnym i nieodwracalnym obiegiem dowolnego czynnika termodynamicznego. Rozpatrując całą kołową, tzw. „całkę Clausiusa” $\oint dQ/T$, sformułowaną jeszcze w 1850 r., wykazuje Clausius, że wartość określonej całki $\int_1^2 dQ/T$ nie zależy od drogi całkowania. Istnieje więc dla każdego ciała funkcja S , której różnica $S_2 - S_1 = \int_1^2 dQ/T$.

Funkcja ta jest zależna tylko od stanu ciała, jest więc znamieniem stanu. Funkcję tę Clausius nazwał entropią.

Entropia jest znamieniem stanu każdego ciała. Aby obliczyć bezwzględną wartość liczbową entropii ze wzoru (9.9), należy znać wartość const. W technice posługujemy się wartością względną entropii. Przyjmujemy, że w umownym stanie o parametrach p_o , T_o , v_o entropia s_o ma wartość równą zero. Całkując równanie (9.7) w granicach od umownego stanu, w którym entropia ma wartość równą zero, do dowolnego stanu o parametrach p , T , v , w którym entropia ma wartość s otrzymamy

$$s = c_v \ln \frac{T}{T_o} + R \ln \frac{v}{v_o}. \quad (9.10)$$

Ze wzoru (9.10) obliczymy wartość liczbową entropii, jeśli stan gazu doskonałego będzie określony przez T , v . Wzór ten można przekształcić do przypadku, gdy stan ciała jest określony przez znamiona p , T , co uczynimy w sposób następujący: z równania Clapeyrona, dla stanu dowolnego o parametrach p , v , T i umownego p_o , v_o , T_o , otrzymamy

$$\frac{pv}{p_o v_o} = \frac{T}{T_o}, \quad (9.11)$$

a więc

$$\ln \frac{v}{v_o} = \ln \frac{T}{T_o} - \ln \frac{p}{p_o}, \quad (9.12)$$

po wstawieniu (9.12) do (9.10) i przekształceniu otrzymamy

$$s = (c_v + R) \ln \frac{T}{T_o} - R \ln \frac{p}{p_o}. \quad (9.13)$$

Ponieważ $c_v + R = c_p$, więc ostatecznie wzór określający entropię, gdy stan gazu doskonałego jest określony przez parametry p , T , przyjmie postać

$$s = c_p \ln \frac{T}{T_o} - R \ln \frac{p}{p_o}. \quad (9.14)$$

Stan gazu może być określony także przez parę parametrów p , v . Korzystając ze stosunku równania Clapeyrona określonego równaniem (9.11) i po zlogarytmowaniu otrzymamy

$$\ln \frac{T}{T_o} = \ln \frac{p}{p_o} + \ln \frac{v}{v_o}. \quad (9.15)$$

Wstawiamy to wyrażenie do (9.10)

$$s = c_v \ln \frac{p}{p_o} + c_v \ln \frac{v}{v_o} + R \ln \frac{v}{v_o}, \quad (9.16)$$

przenosimy $\ln v/v_o$ poza nawias i otrzymujemy wzór entropii gazu doskonałego, gdy stan jest określony przez parametry p , v :

$$s = c_v \ln \frac{p}{p_o} + c_p \ln \frac{v}{v_o}. \quad (9.17)$$

Wykorzystując własności entropii można ciepło dowolnej przemiany wyrazić wzorem

$$Q_{1-2} = \int_1^2 T ds, \quad (9.18)$$

Ponieważ $S = ms$, więc można obliczyć ciepło przemiany za pomocą entropii właściwej s

$$Q_{1-2} = \int_1^2 m T ds. \quad (9.19)$$

Przykład 9.1. Obliczyć entropię właściwą azotu o ciśnieniu 0,5 MPa i temperaturze 650 K. Stan odniesienia entropii względnej $p_o = 1000$ hPa, $T_o = 273,2$ K.

Entropia względna — wzór (9.14),

$$s = c_p \ln \frac{T}{T_o} - R \ln \frac{p}{p_o},$$

dla azotu

$$c_p = \frac{Mc_p}{M} = \frac{29,3}{28} = 1,045 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}},$$

$$R = \frac{MR}{M} = \frac{8,315}{28} = 0,297 \text{ kJ/kg},$$

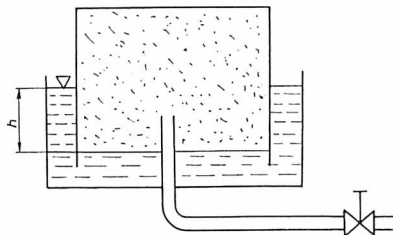
$$s = 1,045 \ln \frac{650}{273,2} - 0,297 \ln \frac{0,5}{0,1} = 0,561 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}.$$

Zadanie 9.1. Obliczyć przyrost entropii tlenu znajdującego się w szczelnej butli tlenowej o pojemności 50 l, jeśli stan początkowy tlenu był określony parametrami stanu $p_1 = 8,0$ MPa, $T_1 = 300$ K. Ciśnienie na końcu $p_2 = 8,5$ MPa.

Odpowiedź: $S = 0,202$ kJ/K.

Zadanie 9.2. Entropia gazowego metanu CH_4 , znajdującego się w zbiorniku z ruchomym dzwonem (rys. 9.3), zmniejszyła się o $\Delta s = 0,405$ kJ/(kg · K). Ilość gazu nie zmieniła się. Jego temperatura początkowa $T_1 = 350$ K. Obliczyć procentowe zmniejszenie się objętości gazu w zbiorniku. Dane ciśnienie gazu $h = 1000$ mm H_2O . Ciśnienie otoczenia $p_o = 1000$ hPa.

Odpowiedź: $\Delta v/v \cdot 100 = 17,2\%$.



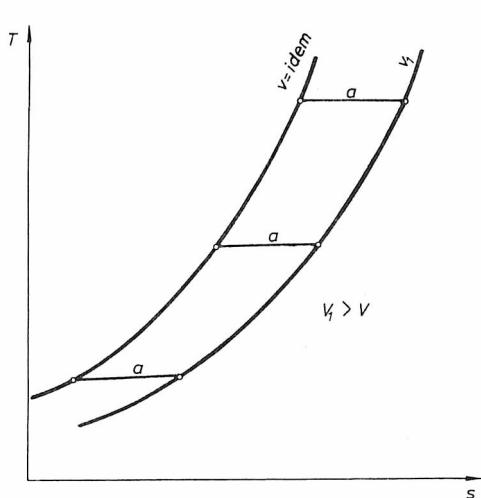
Rys. 9.3. Zbiornik gazu

10. Odzworowanie przemian charakterystycznych i ciepła właściwego w układzie $T-s$

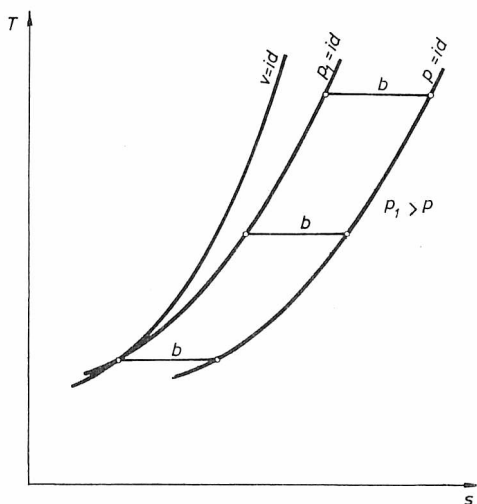
Przemiana izochoryczna. Określić przebieg przemiany izochorycznej w układzie $T-s$, to znaczy znaleźć zależność T od s dla $v = \text{idem}$ (rys. 10.1). W tym celu można posłużyć się równaniem (9.10). Dla $v = \text{idem}$ równanie to przyjmie postać

$$s = c_v \ln T + \text{idem}, \quad (10.1)$$

czyli w układzie $T-s$ izochora dla gazu doskonałego jest linią wykładniczą. Dla większej wartości właściwej objętości $v_1 > v$ wzrośnie w równaniu (10.1) wartość stałej idem do wartości $\text{idem}' > \text{idem}$, co świadczy o równoległym przesunięciu izochory $v_1 = \text{idem}$ w stosunku do $v = \text{idem}$.



Rys. 10.1. Przemiana izochoryczna w układzie $T-s$



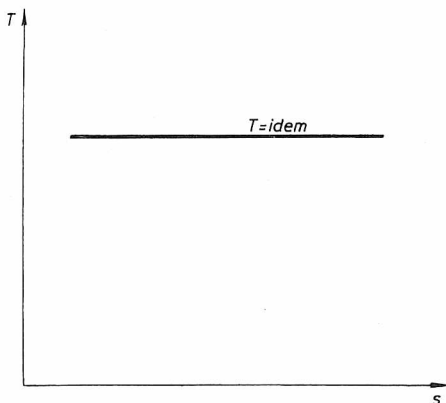
Rys. 10.2. Przemiana izobaryczna w układzie $T-s$

Przemiana izobaryczna. Do wykreślenia przebiegu przemiany izobarycznej gazu doskonałego posłużymy się wzorem (9.14), który w przypadku stałego p przyjmie postać

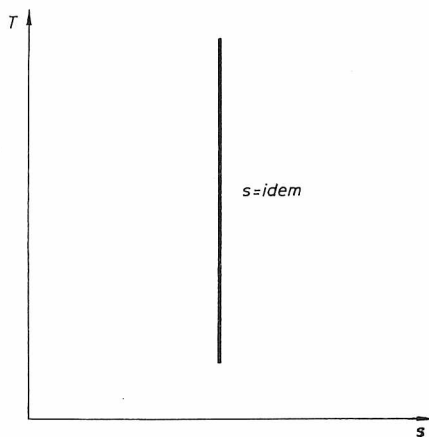
$$s = c_p \ln T + \text{idem}. \quad (10.2)$$

Z równania tego wynika, że izobara jest krzywą wykładniczą (rys. 10.2), tylko że o innym pochyleniu (stromości).

Podczas wykreślenia izobary dla ciśnienia $p_1 > p$ należy pamiętać, że stała idem ulegnie zmniejszeniu o wartość b . Izobara p_1 będzie więc także linią wykładniczą przesuniętą o wielkość odcinka b .



Rys. 10.3. Przemiana izotermiczna
w układzie T - s



Rys. 10.4. Przemiana adiabaticzna
izentropowa w układzie T - s

Przemiana izotermiczna w układzie T - s (rys. 10.3) jest linią prostą o równaniu $T = \text{idem}$.

Przemiana adiabaticzna. Ciepło przemiany q_{1-2} złożone jest z dwu części: ciepła dostarczonego z zewnątrz q_{z1-2} oraz ciepła tarcia q_{f1-2} (por. rozdz. 5). Przemiana adiabaticzna (rys. 10.4) odbywa się wtedy, gdy $q_{z1-2} = 0$. Ciepło przemiany adiabaticznej $q_{1-2} = 0$ jest wtedy równe zero, gdy nie ma tarcia, czyli $q_{f1-2} = 0$. Rozpatrując przemianę adiabaticzną bez tarcia wiemy, że dla tej przemiany

$$Q_{ad1-2} = \int_1^2 T dS = 0, \quad (10.3)$$

czyli

$$T dS = 0. \quad (10.4)$$

Ponieważ zawsze $T > 0$, więc

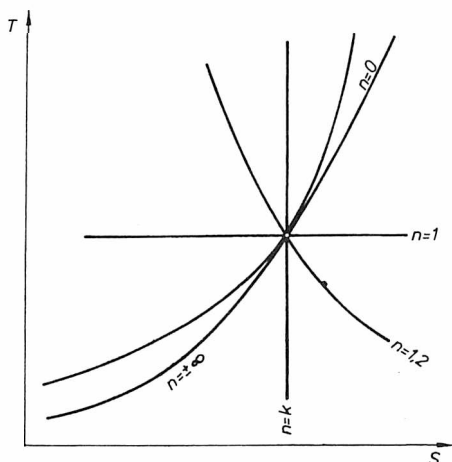
$$dS = 0, \quad (10.5)$$

a stąd

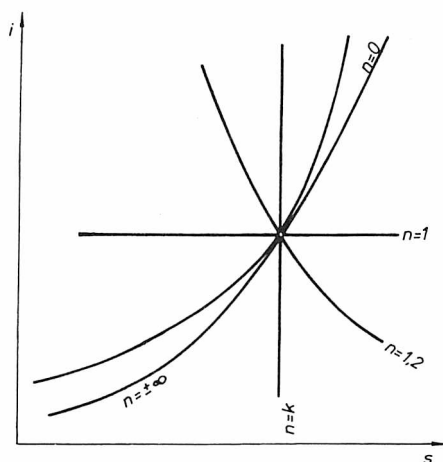
$$S = \text{idem}. \quad (10.6)$$

Przemiana adiabaticzna bez tarcia jest przemianą o stałej entropii, czyli przemianą izentropową.

Przemiana politropowa. Aby wykreślić przebieg przemiany politropowej (rys. 10.5) w układzie T - s , wykorzystamy znane przebiegi niektórych przemian charakterystycznych (por. p. 8.5).



Rys. 10.5. Przebiegi przemian politropowych w układzie T - s



Rys. 10.6. Przebiegi przemian charakterystycznych gazu doskonałego w układzie i - s

Wykreślenie przemian charakterystycznych gazu doskonałego w układzie i - s . Dla gazu doskonałego entalpia $i = c_p T$; w związku z tym można dla tego gazu układ T - s przekształcić w układ i - s mnożąc liczby na osi T przez wielkość ciepła właściwego c_p dla danego gazu. Tak więc izochora i izobara pozostaną liniami wykładniczymi o różnej stromości. Izoterma pokryje się z izentalpą. Izentropa pozostanie linią pionową (rys. 10.6).

Przykład 10.1. W cylindrze silnika ekspansja dwutlenku węgla CO_2 traktowanego z przybliżeniem jak gaz doskonały przebiega zgodnie z równaniem politropy o wykładniku $n = 1,2$. Stan początkowy gazu określony przez $p_1 = 1,0 \text{ MPa}$, $T_1 = 700 \text{ K}$, $V_1 = 0,25 \text{ m}^3$. Temperatura gazu w stanie końcowym $T_2 = 350 \text{ K}$. Obliczyć przyrost ΔS entropii gazu, pracę absolutną i techniczną przemiany, ciepło przemiany oraz wykreślić orientacyjny przebieg tej politropy w układzie T - s , zaznaczając ciepło (rys. 10.7).

Dla dwutlenku węgla na podstawie tab. 6.1

$$c_v = \frac{20,8}{44} = 0,475 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}),$$

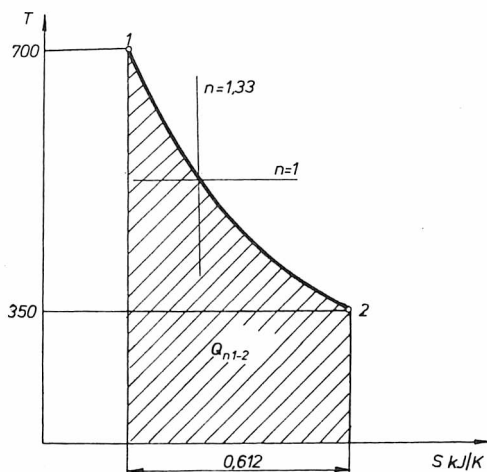
$$R = \frac{8,315}{44} = 0,189 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}).$$

Objętość V_2 na końcu przemiany

$$V_2 = V_1 \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{1/(n-1)} = 0,25 \left(\frac{700}{350} \right)^{1/(1,2-1)} = 8 \text{ m}^3.$$

Ilość gazu

$$m = \frac{p_1 V_1}{RT} = \frac{1,0 \cdot 10^6 \cdot 0,25}{189 \cdot 700} = 1,9 \text{ kg}.$$



Rys. 10.7. Przemiana politropowa o wykładniku $n = 1,2$

Przyrost entropii zgodnie z równaniem (9.10):

$$S_2 - S_1 = m(s_2 - s_1) = m \left(c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \right),$$

$$S_2 - S_1 = 1,9 \left(0,475 \ln \frac{350}{700} + 0,189 \ln \frac{8}{0,25} \right) = 1,9 \cdot 0,323 = 0,612 \text{ kJ/K}.$$

Praca absolutna

$$L_{n1-2} = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right],$$

$$L_{n1-2} = \frac{1,0 \cdot 10^6 \cdot 0,25}{1,2-1} \left[1 - \left(\frac{0,25}{8} \right)^{1,2-1} \right] = 625\,000 \text{ J} = 625 \text{ kJ}.$$

Praca techniczna

$$L_{t, n1-2} = n L_{n1-2} = 1,2 \cdot 625 = 750 \text{ kJ}.$$

Ciepło właściwe przemiany

$$c_n = c_v \frac{n-k}{n-1} = 0,475 \frac{1,2-1,4}{1,2-1} = -0,475 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}.$$

Ciepło przemiany (rys. 10.7)

$$Q_{n1-2} = mc_n(T_2 - T_1) = 1,9(-0,475)(350 - 700) = 315 \text{ kJ}.$$

Zadanie 10.1. Podczas izobarycznego przepływu gazowego amoniaku NH_3 w rurociągu jego temperatura spada z 380 do 350 K. Amoniak traktować w przybliżeniu jak gaz doskonały. Obliczyć jednostkowe ciepło przemiany i odwzorować je w układzie T - s .

Zadanie 10.2. W cylindrze sprężarki amoniak odbywa przemianę politropową. Stan początkowy przemiany jest określony parametrami $p_1 = 0,2 \text{ MPa}$, $T_1 = 265 \text{ K}$, stan końcowy $p_2 = 1,5 \text{ MPa}$, $T_2 = 370 \text{ K}$. Obliczyć wykładnik n politropy i jednostkowe ciepło przemiany. Odwzorować przemianę i ciepło przemiany w układzie T - s . Amoniak traktować w przybliżeniu jak gaz doskonały.

Odzworowanie ciepła właściwego przemiany w układzie T - s .

Zgodnie ze wzorem (6.2) w dowolnym stanie z

$$c_z = \left(\frac{d^2 q}{dT} \right)_z, \quad (10.7)$$

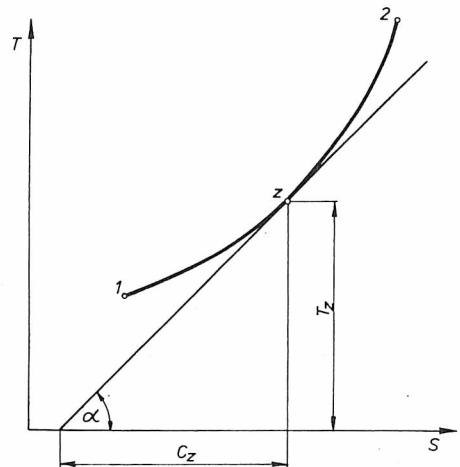
zgodnie z równaniem (9.20)

$$d^2 q = T ds, \quad (10.8)$$

czyli

$$c_z = T_z \frac{1}{\left(\frac{dT}{ds} \right)_z}. \quad (10.9)$$

Ponieważ $\tan \alpha = (dT/ds)_z$, więc ciepło właściwe dowolnej przemiany w dowolnym stanie z da się przedstawić w układzie T - s jako podstyczna dla stanu z na przemianie 1-2 (rys. 10.8).



Rys. 10.8. Ciepło właściwe przemiany w danym jej stanie w układzie T - s

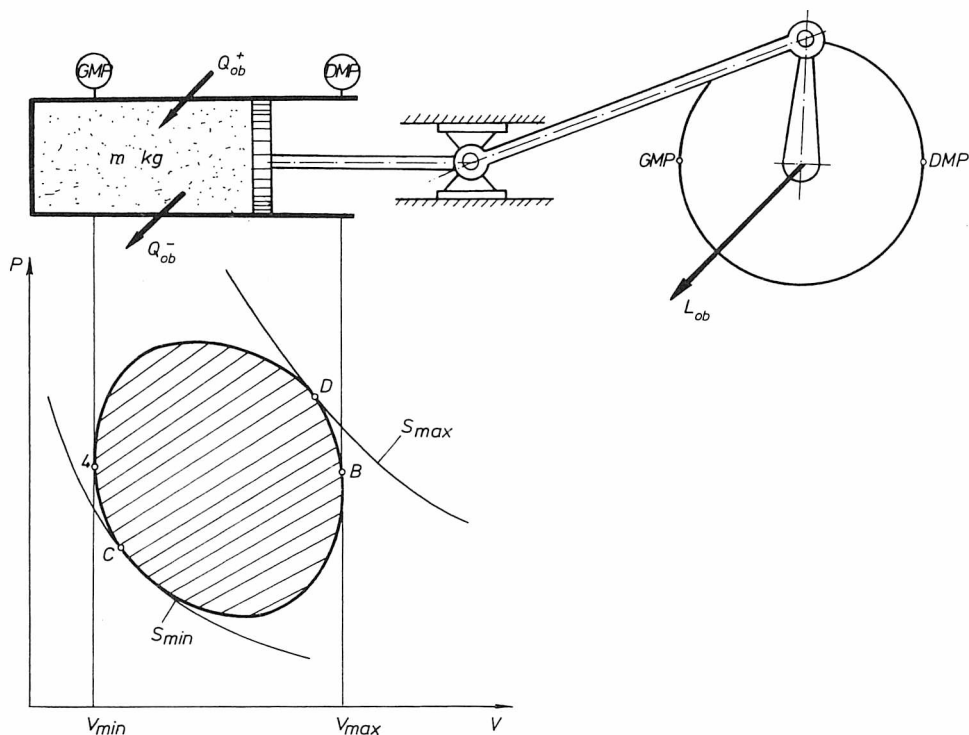
11. Obiegi

Przemiannę, w której stan końcowy pokrywa się z początkowym, nazywamy **obiegiem**. Obrazem graficznym obiegu w układzie parametrów stanu jest linia zamknięta. Obieg można zrealizować w tzw. silniku obiegowym lub urządzeniu obiegowym.

Rozróżniamy obiegi prawobieżne, silnikowe, gdy na wykresie stan przemieszcza się zgodnie z ruchem wskazówek zegara, i lewobieżne (chłodnicze), gdy stan przemieszcza się ruchem przeciwnym do ruchu wskazówek.

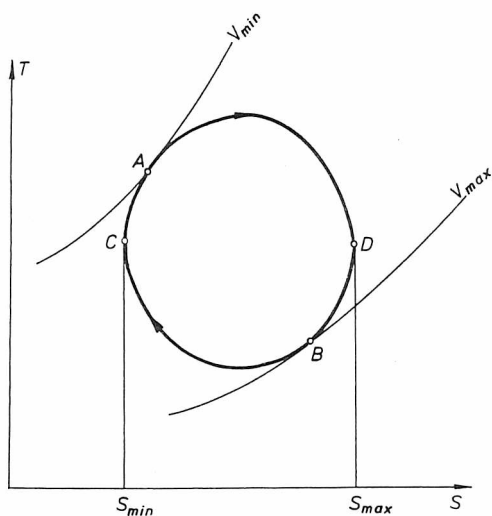
11.1. Silnik obiegowy i urządzenie obiegowe

Silnik obiegowy (rys. 11.1) charakteryzuje się tym, że nie ma zaworów. Idealny silnik obiegowy jest szczelny i nie występuje w nim tarcie. Czynnikiem obiegowym może być dowolny czynnik termodynamiczny. Gdy tłok silnika znajdzie się w górnym martwym położeniu, stan gazu jest określony przez punkt *A* na wykresie p - V .

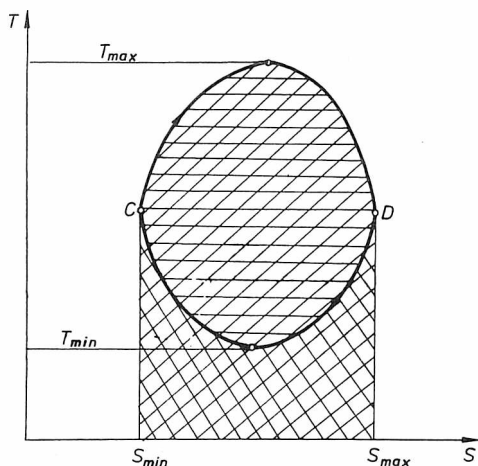


Rys. 11.1. Schemat silnika obiegowego i obieg w układzie p - V ;  - L_{ob}

Podczas ekspansji tego gazu od stanu A do stanu D gaz należy grzać, wtedy udzielamy ciepła Q_{A-D} . Dalsza ekspansja od stanu D do dolnego martwego położenia tłoka określonego przez punkt B wymaga chłodzenia i ciepło to wyniesie Q_{D-B} . Po minięciu DMP przez wał korbowy zaczyna się kompresja gazu zamkniętego w cylindrze. Kompresja od stanu B do stanu C wymaga chłodzenia. Ciepło chłodzenia wynosi Q_{B-C} . Końcowa faza kompresji od stanu C do stanu A wymaga grzania, przy czym ciepło udzielone wynosi Q_{C-A} . W sumie ciepło udzielone $Q_{C-A} + Q_{A-D} = Q_{ob}^+$ oznaczamy jako dodatnią część ciepła obiegu. Ciepło chłodzenia od stanu D do C poprzez stan B równa się sumie $Q_{D-B} + Q_{B-C}$ i jest ujemną częścią ciepła obiegu. Bezwzględną wartość tego ciepła oznaczamy przez Q_{ob}^- . Ciepła te możemy przedstawić w układzie $T-S$, odwzorowując omawiany obieg w tym układzie (rys. 11.2 i 11.3). Będzie on zawarty między S_{max} i S_{min} oraz V_{max} i V_{min} .



Rys. 11.2. Odwzorowanie obiegu w układzie $T-S$

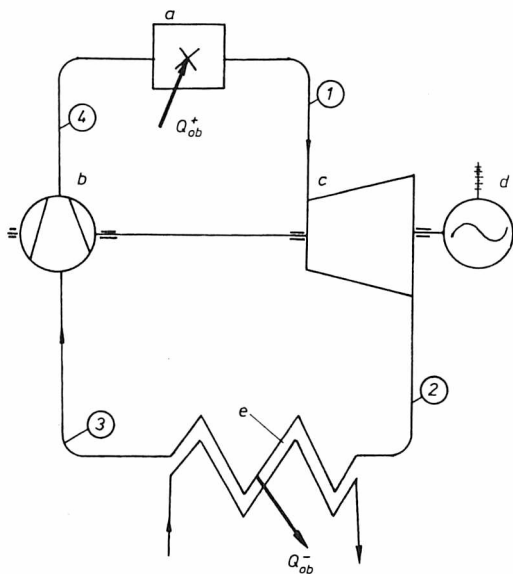


Rys. 11.3. Ciepło obiegu w układzie $T-S$:
 $Q_{ob} = Q_{ob}^+ - Q_{ob}^-$, – ciepło grzania w czasie obiegu Q_{ob}^+ , – ciepło obiegu Q_{ob} , – ciepło chłodzenia w czasie obiegu Q_{ob}^-

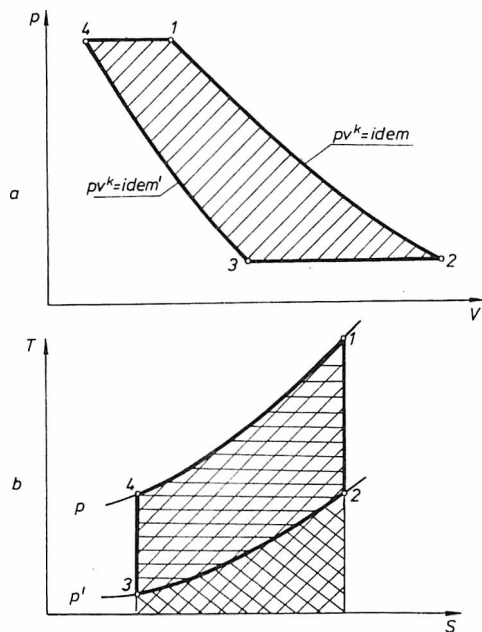
Praca wykonana podczas 1 obrotu silnika wynosi L_{ob} .

W celu uzyskania dużych mocy obieg realizuje się w urządzeniu obiegowym, w którym czynności realizowane w silniku: ekspansja, kompresja, grzanie i chłodzenie są rozdzielone. Przykładem może być m.in. urządzenie obiegowe (rys. 11.4) z idealną turbiną gazową w obiegu Braytona^{*)} (rys. 11.5). Dzięki wydzieleniu

^{*)} W chłodnictwie obieg lewobieżny, złożony tak, jak obieg Braytona z dwu izobar i dwu izentrop, nazywamy obiegiem Joule'a. Jest on obiegiem porównawczym ziębiarki gazowej.



Rys. 11.4. Urządzenie obiegowe silowni gazowej – obieg Braytona: a – komora spalania, b – sprężarka, c – turbina, d – generator prądu, e – chłodnica; 1-4 – stany charakterystyczne obiegu



Rys. 11.5. Obieg Braytona w układzie:

a – p - V , b – T - S : a – – L_{ob} ,
b – – Q_{ob} , – Q_{ob}^- ,
 – Q_{ob}^+

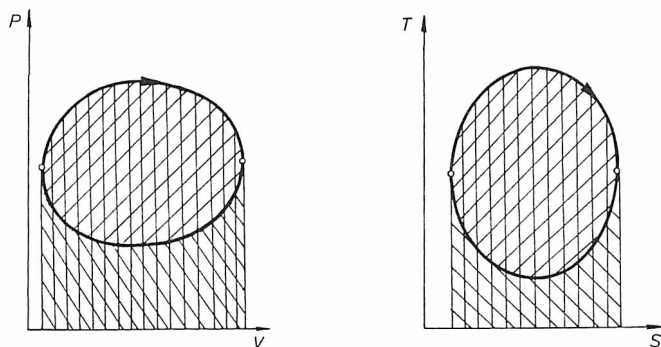
grzania i chłodzenia do oddzielnych urządzeń (komory spalania i chłodnicy) jest możliwe zwiększanie ciepła obiegu przez zwiększanie powierzchni w komorze spalania i chłodnicy.

11.2. Sprawność obiegów prawobieźnych (silnikowych)

Praca obiegu prawobieźnego jest dodatnia, tzn. z urządzenia realizującego taki obieg czerpiemy pracę. Praca ekspansji w tym obiegu jest większa od pracy kompresji. W obiegu tym także ciepło grzania jest większe od ciepła chłodzenia, czyli ciepło obiegu jest także dodatnie (rys. 11.6). Między ciepłem obiegu a pracą obiegu istnieje zależność, którą możemy znaleźć stosując do obiegu równanie I z.t.

$$Q_{1-2} = U_2 - U_1 + L_{1-2}. \quad (11.1)$$

Ponieważ dla obiegu $Q_{1-2} = Q_{ob}$ i $L_{1-2} = L_{ob}$ stan 1 pokrywa się ze stanem 2, więc $U_2 = U_1$, czyli



Rys. 11.6. Obieg prawobieżny (silnikowy) w układzie p - V i T - S

(układ p - V):  - L_{ob} ,  - L_{ex} ,  - L_k ,
 (układ T - S):  - Q_{ob} ,  - Q_{ob}^+ ,  - Q_{ob}^- ,

$$Q_{ob} = L_{ob}. \quad (11.2)$$

Ciepło obiegu jest równe pracy obiegu.

Do grzania podczas obiegu używamy paliw lub energii.

Przez pojęcie sprawność w sensie ogólnym rozumiemy stosunek efektów (tego co otrzymujemy) do nakładów (tego co nas kosztuje). Z silnika lub urządzenia obiegowego otrzymujemy pracę, a musimy przekazywać ciepło, czyli sprawnością obiegu będzie stosunek pracy obiegu do dodatniej części ciepła obiegu:

$$\eta_{ob} = \frac{L_{ob}}{Q_{ob}^+} = \frac{Q_{ob}^+ - Q_{ob}^-}{Q_{ob}^+} = 1 - \frac{Q_{ob}^-}{Q_{ob}^+}. \quad (11.3)$$

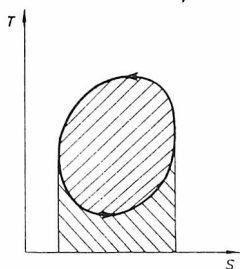
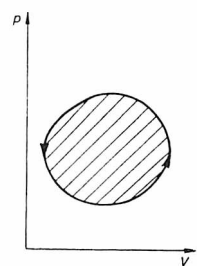
Sprawność obiegu będzie tym większa, im mniejsze będzie ciepło chłodzenia podczas obiegu, a większe ciepło grzania.

11.3. Sprawność termiczna obiegów lewobieżnych

11.3.1. Sprawność chłodzenia obiegów chłodniczych

Po zmianie kierunku przemieszczania stanu czynnika w urządzeniu obiegowym, przedstawionym na rys. 11.1, otrzymujemy obieg lewobieżny. Celem obiegu chłodniczego jest uzyskanie Q_{ob}^+ , tzw. skutku chłodniczego, albo wydajności chłodniczej oznaczanej zwykle Q_{chl} (rys. 11.7). Ogrzewając czynnik obiegowy w niskich temperaturach uzyskujemy wychłodzenie pomieszczenia chłodniczego, tzw. komory chłodniczej. Aby chłodzenie odbywało się w sposób ciągły, musimy napędzać urządzenie chłodnicze, dostarczać moc, tzn. praca obiegu jest ujemna.

Sprawnością chłodzenia ε obiegu chłodniczego nazywamy stosunek skutku chłodniczego do wziętej ze znakiem przeciwnym pracy obiegu



Rys. 11.7. Obieg lewobieżny (chłodniczy) w układach p - V i T - S

 Q_{ob}^+ (Q_{chl});

 $= L_{ob} = Q_{ob}$

$$\varepsilon = \frac{Q_{chl}}{-L_{ob}}. \quad (11.4)$$

Znak minus wprowadzamy w tym celu, by sprawność chłodzenia była określona liczbą dodatnią. $-L_{ob}$ nazywa się pracą napędową

11.3.2. Sprawność termiczna pompy grzewczej (pompy ciepła)

Lewobieżne urządzenie obiegowe, którego celem jest grzanie ciał (zwykle w zamkniętej przestrzeni, np. powietrza w pomieszczeniu) za pomocą ciepła Q_{ob}^- chłodzenia obiegu nazywa się pompą grzewczą.

Sprawność termiczna pompy grzewczej jest stosunkiem ujemnego ciepła chłodzenia Q_{ob}^- obiegu do pracy obiegu

$$\varepsilon_g = \frac{Q_{ob}^-}{L_{ob}}. \quad (11.5)$$

Sprawność ta jest dodatnia i zawsze wyrażona liczbą większą od jedności.

11.4. Obieg Carnota

Obieg złożony z dwu izoterm i dwu izentrop jest obiegiem Carnota (rys. 11.8). Sprawność prawobieżnego obiegu Carnota

$$\eta_c = 1 - \frac{Q_c^-}{Q_c^+} = 1 - \frac{T_{\min}(S_3 - S_4)}{T_{\max}(S_2 - S_1)}, \quad (11.6)$$

ponieważ $S_2 - S_1 = S_3 - S_4$, więc

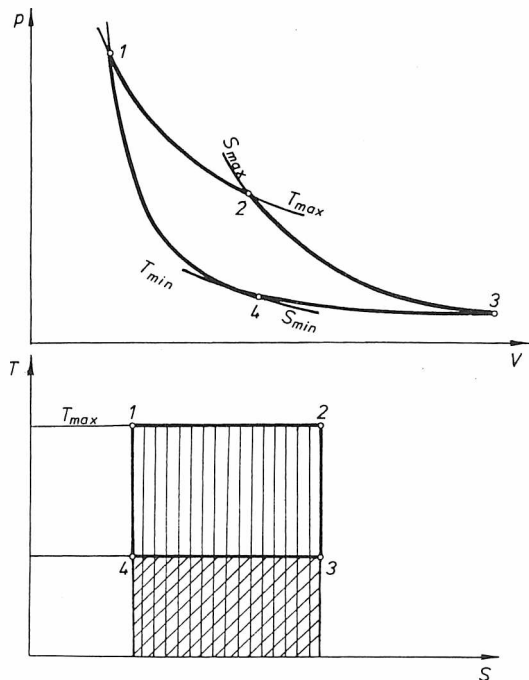
$$\eta_c = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}. \quad (11.7)$$

Każdemu dowolnemu obiegowi można przypisać obieg Carnota przynależny do danego obiegu (rys. 11.9). Jest to obieg 1-2-3-4, zachodzący w temperaturach $T_{\max}$ i $T_{\min}$.

Wprowadzając pojęcia:

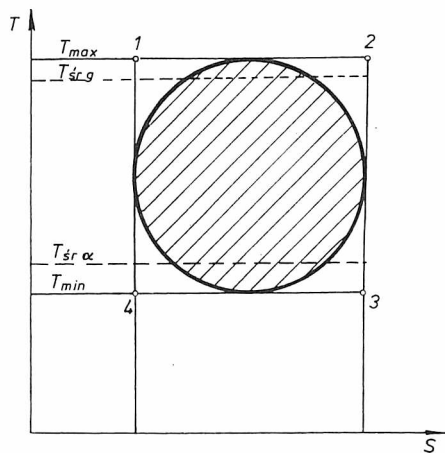
$T_{sr.g}$ — temperatura określająca średnią wysokość pola ciepła grzania podczas obiegu,

$T_{sr.d}$ — temperatura określająca średnią wysokość pola ciepła chłodzenia obiegu,

Rys. 11.8. Obieg Carnota w układach p - V i T - S ;

$$\text{[vertical lines]} - Q_c^+ = T_{\max} (S_2 - S_1),$$

$$\text{[diagonal lines]} - Q_c^- = T_{\min} (S_3 - S_4)$$

Rys. 11.9. Obieg Carnota przynależny danemu obiegowi; [diagonal lines] - $L_{ob} = Q_{ob}$

obliczymy (por. rys. 11.10)

$$T_{sr.g} (S_2 - S_1) = Q_{ob}^+, \quad (11.8)$$

$$T_{sr.d} (S_3 - S_4) = Q_{ob}^-. \quad (11.9)$$

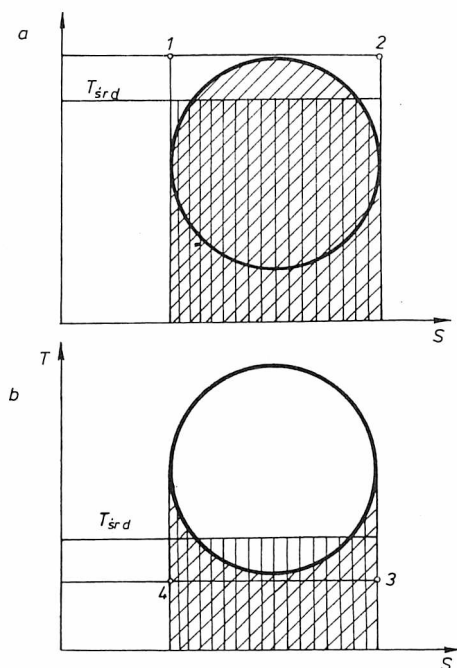
Sprawność dowolnego obiegu możemy wyrazić w postaci

$$\eta_{ob} = \frac{Q_{ob}^+ - Q_{ob}^-}{Q_{ob}^+} = 1 - \frac{T_{sr.d}}{T_{sr.g}}. \quad (11.10)$$

Słuszna jest więc nierówność

$$\eta_{ob} = 1 - \frac{T_{sr.d}}{T_{sr.g}} < 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} = \eta_c, \quad (11.11)$$

czyli obieg Carnota przynależny do danego obiegu jest najsprawniejszy dla temperatur $T_{\max}$, $T_{\min}$, występujących w danym dowolnym obiegu.



Rys. 11.10. Wykres temperatur $T_{sr,g}$ i $T_{sr,d}$;

a -  = ; b -  = 

Przykład 11.1. Idealny silnik obiegowy pracuje według obiegu Carnota. Maksymalna temperatura $T_{\max}$ czynnika wynosi 1200 K. Temperatura podczas chłodzenia $T_{\min} = 300$ K. Strumień ciepła przekazanego wodzie chłodzącej wynosi 10000 W.

Obliczyć sprawność i moc silnika.

Obliczenie sprawności

$$\eta_c = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}},$$

$$\eta_c = 1 - \frac{300}{1200} = 0,75, \text{ tj. } 75\%.$$

Obliczenie mocy:

$$\eta_c = \frac{\dot{Q}_c^+ - \dot{Q}_c^-}{\dot{Q}_c^+},$$

po przekształceniu:

$$\dot{Q}_c^- = \dot{Q}_c^+ (1 - \eta_c),$$

$$\dot{Q}_c^+ = \dot{Q}_c^- \frac{1}{1 - \eta_c} = 10000 \frac{1}{1 - 0,75} = 40000 \text{ W},$$

$$N = \dot{Q}_c^+ - \dot{Q}_c^- = 40000 - 10000 = 30000 \text{ W},$$

tj. 30 kW.

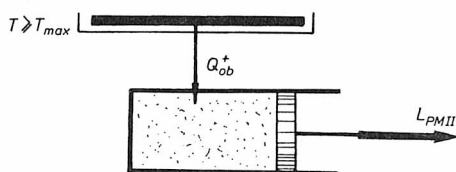
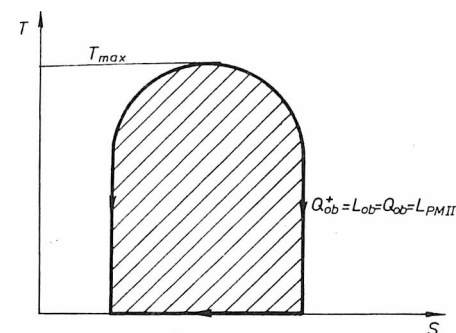
12. Druga zasada termodynamiki (II z.t.)

Istnieje kilka sformułowań drugiej zasady termodynamiki. Są one równoważne pod względem logicznym, lecz różnie sformułowane. Zgodnie z prawami logiki twierdzenia są równoważne, jeżeli zaprzeczenie jednego powoduje nieprawdziwość drugiego.

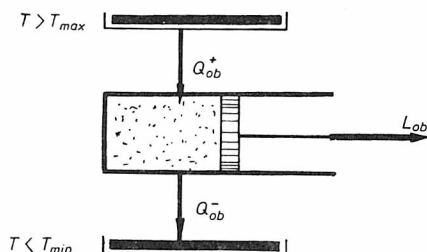
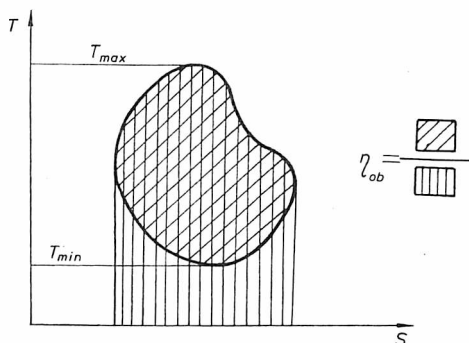
Ostwald sformułował drugą zasadę termodynamiki następująco: **Nie jest możliwe zbudowanie perpetuum mobile drugiego rodzaju.** Perpetuum mobile drugiego rodzaju (PM II) jest to silnik lub prawobieżne urządzenie obiegowe, pracujące ze sprawnością obiegu równą jedności.

Ze wzoru (11.3) określającego sprawność obiegu wynika, że sprawność osiągnie jedność (tj. 100%), gdy ciepło chłodzenia podczas obiegu będzie równe zero. Można to przedstawić na wykresie T - S . Schematycznie możemy przedstawić PM II jako silnik pracujący z jednym tylko górnym źródłem ciepła (rys. 12.1) – bez chłodzenia. Dla porównania przedstawiono na rys. 12.2 pracę silnika rzeczywistego.

Inaczej sformułował II z.t. Clausius: **Ciepło nie może samorzutnie przechodzić (np. przez bezpośredni styk) z ciała o temperaturze niższej do ciała o temperaturze wyższej.**



Rys. 12.1. Schemat pracy silnika rzeczywistego



Rys. 12.2. Perpetuum mobile II rodzaju

Przekazanie ciepła do ciała o temperaturze wyższej wymaga kompensacji* i może nastąpić w obiegowym urządzeniu lewobieżnym.

Dopuszczając graniczny przypadek przekazywania ciepła bez różnicy temperatur między ciałami możemy powiedzieć, że zbudowanie perpetuum mobile II rodzaju byłoby możliwe, gdyby było możliwe chłodzenie czynnika obiegowego ciałem o temperaturze 0 K. Jest to niemożliwe, gdyż z trzeciej zasady termodynamiki (III z.t.), (patrz p. 19.4.2) wynika, że nie można osiągnąć zera stopni Kelvina.

Entropia ma własności addytywne i jako **entropię systemu ciał** S_{sys} należy rozumieć sumę $\sum_{i=1}^n S_i$ **entropii wszystkich składników n systemu biorących udział w zjawisku.**

Matematycznym sformułowaniem II z.t. jest tzw. zasada wzrostu entropii podana przez Clausiusa: **W rzeczywistym systemie ciał mogą zachodzić tylko takie zjawiska, którym towarzyszy wzrost entropii systemu tych ciał.**

*) Przekazanie ciepła od ciała o temperaturze niższej do ciała o temperaturze wyższej powoduje zmniejszenie sumarycznej entropii tych dwu ciał. Nie może więc to zajść przez bezpośredni styk. Jeżeli zjawisko takie zachodzi, to musi istnieć ciało trzecie lub więcej ciał pośredniczących w tym zjawisku. Przyrost entropii ciał pośredniczących skompensuje z nadwyżką ubytek entropii omawianych dwu ciał. Na tym polega „kompensacja”.

Oznaczając przez π przyrost entropii systemu otrzymujemy:

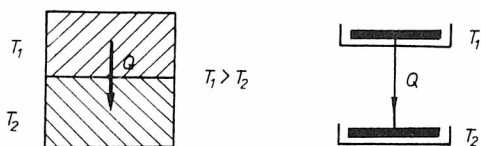
$$\pi = S_{\text{syst } 2} - S_{\text{syst } 1} = \sum_{i=1}^{i=n} \Delta S_i > 0. \quad (12.1)$$

Jest jeszcze wiele innych sformułowań II z.t., np. Caratheodory'ego, Kelvina, Schmidta i in. Wypowiedzi te, pozornie różne, są jednoznaczne i stwierdzają, że nie wszystkie zjawiska mogą zachodzić w przyrodzie i kierunek tych zjawisk nie jest dowolny.

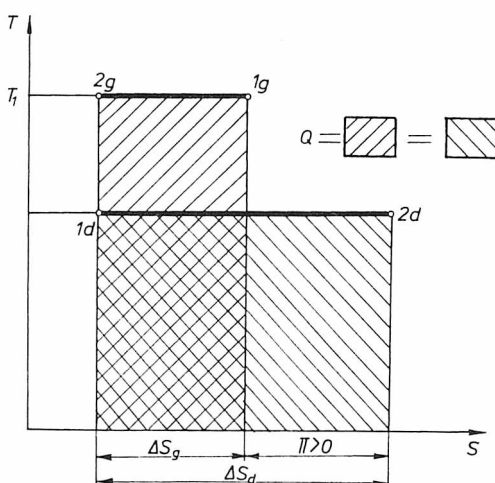
12.1. Zjawiska odwracalne i nieodwracalne

Zjawiskami odwracalnymi nazywamy takie zjawiska, w których możliwy jest powrót wszystkich ciał biorących w nich udział do stanu początkowego, bez pozostawienia trwałych zmian w otoczeniu tych ciał.

Rozpatrzmy zjawisko bezpośredniego przekazywania ciepła między dwoma ciałami o różnych temperaturach T_1 i T_2 (rys. 12.3). Dla ułatwienia rozważań



Rys. 12.3. System dwu ciał przekazujących ciepło



Rys. 12.4. Przyrost entropii systemu dwu ciał

przyjmijmy, że temperatury tych ciał nie zmieniają się; mówimy, że mamy do czynienia z izotermicznymi źródłami ciepła. Przedstawmy proces przekazywania ciepła między tymi ciałami w układzie T - S (rys. 12.4). Stany $1g$ i $2g$ oznaczają odpowiednio stan początkowy i końcowy źródła górnego, tj. źródła o wyższej temperaturze, a stany $1d$ i $2d$ stany krańcowe źródła dolnego. Sumując przyrosty entropii ujemnego przyrostu ΔS_g źródła o temperaturze wyższej i dodatniego ΔS_d źródła o temperaturze niższej możemy na wykresie T - S przedstawić przyrost entropii systemu ciał $\pi > 0$ (rys. 12.4).

Rozpatrywane zjawisko mogłoby być odwracalne, gdyby zarówno źródło dol-

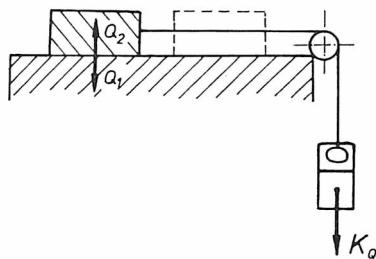
ne, jak i górne, mogły wrócić do stanu początkowego, czyli gdyby było możliwe kosztem chłodzenia źródła dolnego grzanie źródła górnego. Zjawisko takie byłoby zaprzeczeniem II z.t., a więc rozpatrywany przypadek grzania ciała o temperaturze niższej przez ciało o temperaturze wyższej nie jest zjawiskiem odwracalnym.

Załóżmy, że rozpatrujemy przekazywanie ciepła między ciałami, których temperatury są do siebie bardziej zbliżone. Jak wynika z rysunku 12.4, w takim przypadku przyrost entropii systemu tych ciał jest coraz mniejszy i w granicznym przypadku, gdy temperatury ciał są sobie równe, wówczas $\pi = 0$. Wtedy jest możliwe odwrócenie zjawiska, gdyż ciało, które dopiero co przyjęło ciepło, może je przekazać z powrotem w tej samej temperaturze, przez co stany obu ciał wrócą do stanów początkowych. Zjawisko to będzie zjawiskiem odwracalnym. Im większa różnica temperatur, tym bardziej rośnie entropia systemu ciał.

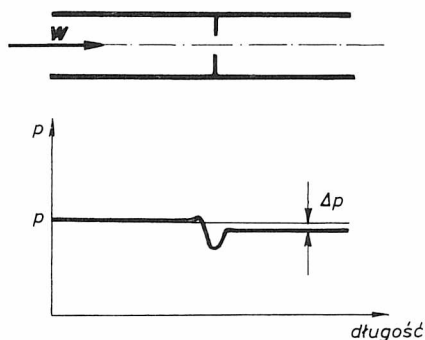
Obecnie rozpatrzmy, czy zjawisko tarcia jest zjawiskiem odwracalnym. Na rysunku 12.5 przedstawiono system dwu ciał podlegających tarcia. Przesunięcie jednego ciała względem drugiego powoduje ich ogrzanie, a więc dodatni przyrost entropii zarówno jednego, jak i drugiego ciała, czyli $\pi > 0$. Zjawisko to byłoby odwracalne, gdyby powrót ciał do położenia wyjściowego spowodował ich ochłodzenie w takim stopniu, w jakim uprzednio zostały ogrzane. Wiemy, że taki powrót ciał powoduje dalsze grzanie i dalszy wzrost entropii systemu ciał $\pi > 0$, a więc zjawisko tarcia nie może być zjawiskiem odwracalnym. Odnosi się to do wszelkich rodzajów tarcia, np. tarcie wewnątrz płynu powoduje nieodwracalny spadek ciśnienia podczas przepływu tego płynu rurociągiem (rys. 12.6). Im większe współczynniki tarcia między trącymi ciałami i im większa lepkość płynu, tym silniej rośnie entropia systemu ciał. W omawianym przypadku π mogłoby być równe zeru tylko wtedy, gdy nie występuje tarcie (pod żadną postacią).

Rozpatrzmy przypadek systemu ciał, w którym następuje realizacja dowolnej przemiany obarczonej tarcie. Jest to układ cylinder-tłok ze źródłem ciepła i znajdującym się w cylindrze gazem.

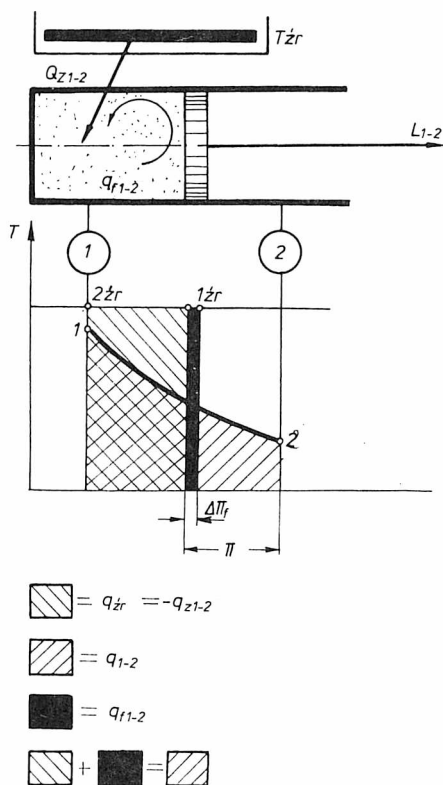
Pomijając wpływ ścian cylindra i tłoka na wielkość zmian entropii systemu, możemy traktować rozważany układ jako układ składający się tylko z gazu i źródła



Rys. 12.5. System dwu ciał podlegających tarcia

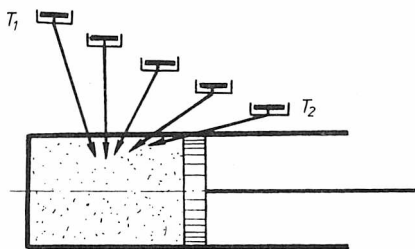


Rys. 12.6. Nieodwracalny spadek Δp ciśnienia w czasie przepływu z tarcie



Rys. 12.7. Przyrost entropii przemiany nieodwracalnej

wówczas różnica temperatur ΔT między temperaturą źródła a temperaturą czynnika jest równa zero oraz ruch tłoka jest quasi-statyczny. Wtedy przemiana jest odwracalna.



Rys. 12.8. Realizacja przemiany za pomocą źródeł ciepła o różnych temperaturach

ciepła. Wtedy na rysunku 12.7 da się przedstawić przyrost entropii π . W przyroście tym można wydzielić wpływ tarcia jako $\Delta'\pi_f$ oraz wpływ różnicy temperatur $\Delta''\pi_T$.

Załóżmy, że całe ciepło Q_{1-2} przemiany jest przekazane z zewnątrz (zarówno Q_{z1-2} , jak i Q_{f1-2}), wtedy π będzie mniejsze o przyrost $\Delta'\pi_f$ entropii systemu ciał spowodowany tarcie. Rozważmy w jakich warunkach przemiana ta mogłaby być odwracalna i jak ją realizować:

1. Przekazywanie ciepła powinno się odbywać bez różnicy temperatur, aby zlikwidować $\Delta''\pi_T$, a więc albo temperatura źródła ciepła musi się zmieniać, albo udzielamy ciepła ze źródeł o różnych temperaturach (rys. 12.8);

2. Nie może występować tarcie w mechanizmach, tzn. smar między tłokiem a cylindrem musi być doskonały, oraz tarcie wewnętrzne wynikające z lepkości płynu musi być równe zero; gdy lepkość jest różna od zera, gradient prędkości musi być równy zero (siła tarcia wynikająca z lepkości $K_f = \eta dw/dn$); prędkość posuwu tłoka musi być prawie równa zero, mówimy, że ruch tłoka jest quasi-statyczny^{*)}. Gdy $\pi = 0$,

Przyrost entropii systemu ciał stanowi miarę nieodwracalności zjawisk zachodzących w tym systemie. Przez odpowiednią realizację zjawisk, stosowanie lepszych smarów i niedoprowadzanie do zbyt dużych różnic temperatur między ciałami możemy zmniejszać wzrost entropii systemu ciał, zbliżając się do granicy, jaką są zjawiska odwracalne, dla których entropia systemu jest stała.

^{*)} Quasi-statyczność ruchu tłoka nie jest wystarczającym warunkiem odwracalności.

12.2. Praca maksymalna; prawo Gouya-Stodoli

Rozpatrzmy przypadek, gdy podczas nieodwracalnej przemiany gaz wykonuje pracę zewnętrzną L_{z1-2} . Gaz znajduje się w otoczeniu o stałej temperaturze T_o , z którym wymienia ciepło o ilości Q_o . Na podstawie I z.t. (rys. 12.9).

$$Q_o = U_2 - U_1 + L_{z1-2} \quad (12.2)$$

a posługując się II z.t., obliczymy

$$\pi = S_2 - S_1 - \frac{Q_o}{T_o}. \quad (12.3)$$

Równanie (12.3) możemy przekształcić do postaci

$$Q_o = (S_2 - S_1)T_o - \pi T_o. \quad (12.4)$$

Porównujemy równania (12.2), (12.4) i przekształcamy:

$$L_{z1-2} = U_1 - U_2 + (S_2 - S_1)T_o - \pi T_o. \quad (12.5)$$

Jeżeli między tymi samymi stanami 1-2 zachodzi przemiana odwracalna, przy tym samym ciepłe przekazany z otoczenia, to będzie wykonana praca maksymalna, gdy $\pi = 0$

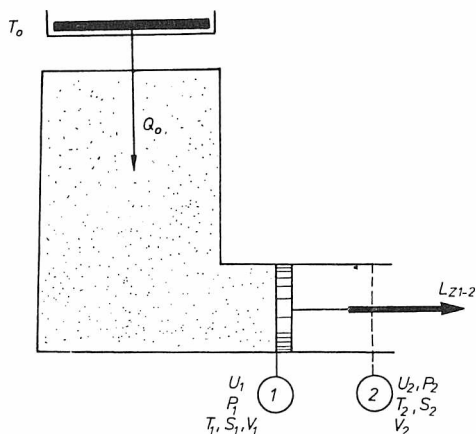
$$L_{z1-2 \max} = U_1 - U_2 + (S_2 - S_1)T_o. \quad (12.6)$$

Jeżeli obiektem rozważań jest maszyna przepływowa wymieniająca z otoczeniem o temperaturze T_o ciepło Q_o w cyklu procesów (patrz rys. 12.10), to praca zewnętrzna wykonana w tym czasie wynosi L_z i jest określona przez (3.12). W tym czasie entalpia dopływającego czynnika wyniosła I_1 , a entropia S_1 . Entalpia i entropia czynnika odpływającego wyniosła odpowiednio I_2 i S_2 . Rozpatrujemy pracę maszyny w stanie ustalonym. Ponieważ po cyklu procesów energia układu osiąga wartość początkową, więc $\Delta E_u = 0$; stosując (4.1) otrzymamy

$$L_z = I_1 - I_2 + Q_o. \quad (12.7)$$

Zgodnie z II z.t.

$$\pi = S_2 - S_1 - \frac{Q_o}{T_o}. \quad (12.8)$$



Rys. 12.9. Realizacja przemiany z aktywnym udziałem otoczenia

Jeżeli ze wzoru (12.8) wyznaczmy Q_o i wstawimy do (12.7), to otrzymamy zewnętrzną pracę maszyny przepływowej:

$$L_z = I_1 - I_2 - (S_1 - S_2)T_o - \pi T_o. \quad (12.9)$$

Praca będzie maksymalna, jeżeli wszystkie procesy zachodzące w systemie maszyna–otoczenie będą odwracalne, czyli gdy $\pi = 0$.

Wzór określający maksymalną pracę maszyny przepływowej (gdy w procesie rzeczywistym i odwracalnym porównawczym stany czynnika na wlocie i wylocie będą takie same i przy tym samym przekazanym cieple Q_o) przyjmie postać

$$L_{z \max} = I_1 - I_2 - T_o(S_1 - S_2). \quad (12.10)$$

Strata ΔL pracy wykonanej przez gaz na skutek nieodwracalności zjawisk zachodzących w systemie przedstawionym na rys. 12.9:

$$\Delta L = L_{z1-2 \max} - L_{z1-2} \quad (12.11)$$

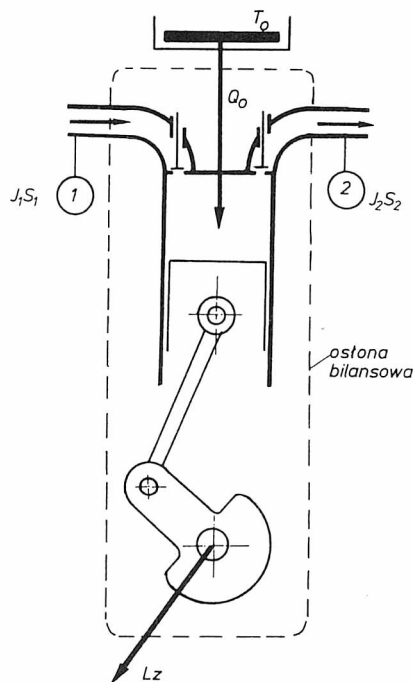
dla maszyny przepływowej (rys. 12.10):

$$\Delta L = L_{z \max} - L_z. \quad (12.12)$$

Po wykorzystaniu równań (12.5) i (12.6) w (12.12) lub (12.10) i (12.9) w (12.13) otrzymamy

$$\Delta L = \pi T_o. \quad (12.13)$$

Rys. 12.10. Model maszyny przepływowej pracującej w kontakcie z otoczeniem



co jest matematycznym zapisem prawa Gouya-Stodoli. Bezpowrotna strata pracy na skutek nieodwracalności zjawisk równa się iloczynowi przyrostu entropii systemu ciał biorących udział w zjawisku przez temperaturę otoczenia.

Im zjawisko jest bardziej nieodwracalne, tym większą ponosimy stratę pracy.

12.3. Egzergia

12.3.1. Definicje

Energia nie jest wystarczającym kryterium w ocenie przydatności ciał^{*)} do wykonania pracy. Gaz półdoskonały o temperaturze otoczenia, rozprężony izoter-

^{*)} Ciała, które są zdolne do wykonania pracy, nazywa się nieraz „nośnikami energii”.

micznie do ciśnienia otoczenia, ma przed rozprężeniem tę samą energię co po rozprężeniu. Po rozprężeniu nie jest zdolny do wykonania pracy, choć ma tę samą energię. Ciała zdolne do wykonania pracy nie mogą być w termodynamicznej równowadze z naturalnym otoczeniem. Otoczenie jest więc naturalnym poziomem zerowym odniesienia zdolności ciał do wykonania pracy. Za miernik zdolności ciał do wykonania pracy przyjęto pracę maksymalną.

Egzergia nazwano maksymalną zdolność ciała do wykonania pracy w naturalnym otoczeniu.

Naturalne otoczenie jest to źródło gromadzące zarówno substancje bezwartościowe, jak i ciepło bewartościowe. Substancje bewartościowe to takie, których temperatura i składnikowe ciśnienia są w równowadze z ciśnieniami składnikowymi i temperaturami tych ciał w otoczeniu. Mówimy, że są w termodynamicznej równowadze z otoczeniem.

Sens bogactw naturalnych polega na tym, że nie są one w równowadze z otoczeniem (np. paliwa, substancje rozszczepialne, promieniowanie słońca, strumienie wody itp.).

12.3.2. Wzory obliczeniowe

Ponieważ w rzeczywistych procesach technicznych mamy przede wszystkim do czynienia z procesami przepływowymi, więc z tego względu przyjmujemy za podstawową **egzergię B strugi substancji** [11], przepływającej przez osłonę bilansową

$$B = B_k + B_p + B_t, \quad (12.14)$$

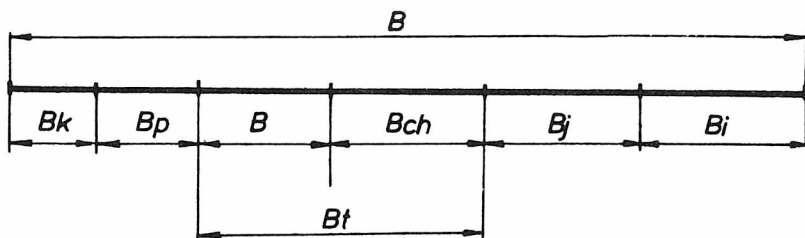
gdzie

$B_k = mw^2/2$ egzergia kinetyczna,

$B_p = mgH$ egzergia potencjalna,

$B_t = mb_t$ egzergia termiczna.

W razie potrzeby do egzergii B doliczamy egzergię jądrową strugi lub inne (patrz rys. 12.11).



Rys. 12.11. Składniki egzergii B strugi substancji; B_k — egzergia kinetyczna, B_p — potencjalna, B_j — fizyczna, B_{ch} — chemiczna, B_t — termiczna, B_j — jądrowa, B_i — inne składniki egzergii

W egzergii termicznej można rozróżnić egzergię fizyczną B_f i chemiczną B_{ch}

$$B_t = B_f + B_{ch}. \quad (12.15)$$

Gdy pominie się egzergię kinetyczną i potencjalną, wówczas egzergia strugi B równa się egzergii termicznej B_t .

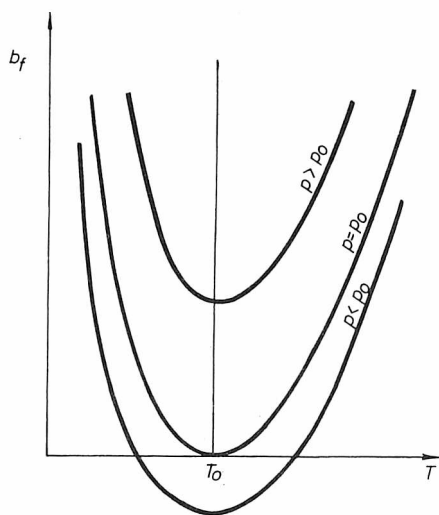
Egzergię termiczną liczymy ze wzoru

$$B_t = I - T_o S, \quad (12.16)$$

co wynika z równania (12.10), gdyż spadek egzergii B_t daje pracę maksymalną

$$\Delta B_t = I_1 - I_2 - T_o(S_1 - S_2) = L_{z \max} \quad (12.17)$$

(por. ze wzorem (12.10)).



Rys. 12.12. Zależność właściwej egzergii fizycznej gazu doskonałego od p i T

Do liczenia właściwej egzergii b_f fizycznej przyjmujemy, że składniki substancji odprowadzonej do otoczenia mają ciśnienie całkowite i temperaturę zrównane z otoczeniem, czyli

$$b_f = i_f - T_o s_f, \quad (12.18)$$

dla gazu doskonałego wzór przyjmuje postać

$$b_f = c_p \left(T - T_o - T_o \ln \frac{T}{T_o} \right) + T_o R \ln \frac{p}{p_o}. \quad (12.19)$$

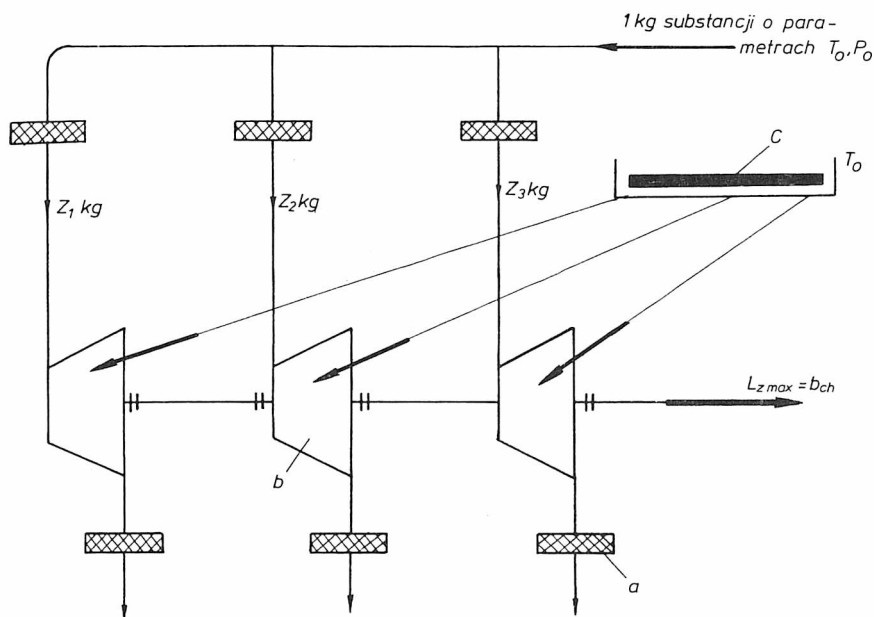
Egzergię fizyczną gazu doskonałego przedstawiono na rys. 12.12.

Egzergia substancji sprowadzonej do ciśnienia i temperatury otoczenia nie jest zerowa, jeśli jej skład chemiczny i ciśnienia skład-

nikowe nie są zrównane ze składnikami powszechnie występującymi w naturalnym otoczeniu. Substancja ta ma dodatnią egzergię chemiczną B_{ch} .

Rozpatrzmy prosty przypadek, gdy substancja składa się ze składników występujących w otoczeniu, lecz ciśnienia składnikowe nie są równe. Jeżeli taki przypadek nie zachodzi, trzeba najpierw za pomocą reakcji chemicznych do takich składników doprowadzić.

Na rysunku 12.13 przedstawiono maszynę z półprzepuszczalnymi przegrodami. W maszynie tej w temperaturze otoczenia mogą nastąpić odwracalne przemiany izotermiczne z udziałem otoczenia jako źródłem ciepła w celu zrównania ciśnień



Rys. 12.13. Model urządzenia do liczenia właściwej egzergii b_{ch} chemicznej: a — przegrody półprzepuszczalne, b — idealne silniki izotermiczne, c — naturalne otoczenie

składnikowych substancji z ciśnieniami składnikowymi tych substancji w otoczeniu. Uzyskamy pracę maksymalną równą b_{ch} ,

$$b_{ch} = T_o \sum g_i R_i \ln \frac{z_i}{z_{io}}, \quad (12.20)$$

gdzie

g_i — udziały wagowe składników substancji,

z_i, z_{io} — odpowiednio udziały molowe składnika i -tego w substancji i w otoczeniu.

Przez osłonę bilansową jest przekazywane ciepło ze źródeł zewnętrznych. Ubytek egzergii tych źródeł należy liczyć ze wzoru

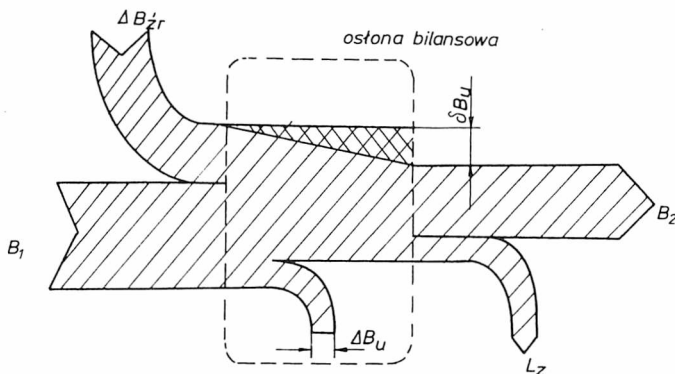
$$\Delta B_{zr} = -Q_{zr} \frac{T - T_o}{T}. \quad (12.21)^*)$$

Temperaturę T należy liczyć w miejscu styku źródła z osłoną bilansową.

Egzergię B_u ciał znajdujących się w osłonie bilansowej liczymy ze wzoru (12.22), posługując się egzergią B strugi:

$$B_u = B - V(p - p_o). \quad (12.22)$$

*) Ciepło można przetworzyć na pracę z maksymalną sprawnością odwracalnego obiegu Carnota.



Rys. 12.14. Bilans egzergii (wykreślnie): B_1 – egzergia substancji doprowadzonej, ΔB_{zr} – przyrost egzergii źródeł zewnętrznych, ΔB_u – przyrost egzergii substancji w układzie, B_2 – egzergia substancji odprowadzonej, L_z – praca zewnętrzna, δB_u strata egzergii na skutek nieodwracalności zjawisk w układzie

Zgodnie z (12.16) możemy użyć zapisu

$$B_t = I - I_o - (S - S_o)T_o, \quad (12.23)$$

ponieważ w stanie równowagi z otoczeniem egzergia $B_o = I_o - T_o S_o = 0$. Oznaczając przez B_{ut} egzergię termiczną ciał znajdujących się w osłonie bilansowej możemy napisać

$$B_{ut} = B_t - V(p - p_o). \quad (12.24)$$

Jeżeli (12.24) wykorzystamy w (12.23), to otrzymamy

$$B_{ut} = U - ST_o, \quad (12.25)$$

co jest potwierdzone wzorem (12.6), gdyż

$$\Delta B_{ut} = U_1 - U_2 - T_o(S_1 - S_2) = L_{1-2 \max}. \quad (12.26)$$

Gdy egzergie kinetyczne i potencjalne ciał znajdujących się w osłonie bilansowej nie są pomijalne, wówczas można egzergię tych ciał obliczyć ze wzoru (12.27)

$$B_u = B_{ut} + B_k + B_p. \quad (12.27)$$

12.3.3. Bilans egzergii

Egzergia nie podlega zachowaniu jak energia, mimo to można napisać równanie bilansu egzergii, uzupełniając bilans do 100% stratą egzergii δB_u , poniesioną wskutek nieodwracalności procesów zachodzących w rozpatrywanym układzie. Egzergia podlegałaby zachowaniu, gdyby wszystkie zjawiska były odwracalne.

Równanie bilansu egzergii przyjmuje postać

$$\delta B_u = B_1 - B_2 - \Delta B_u - \Delta B_{zr} - L_z, \quad (12.28)$$

gdzie

δB_u — strata egzergii spowodowana nieodwracalnością procesów w układzie (wewnątrz osłony bilansowej),

B_1 — egzergia substancji doprowadzonej,

B_2 — egzergia substancji odprowadzonej,

ΔB_u — przyrost egzergii ciał w układzie,

ΔB_{zr} — przyrost egzergii źródeł zewnętrznych przekazujących ciepło do układu,

L_z — praca zewnętrzna.

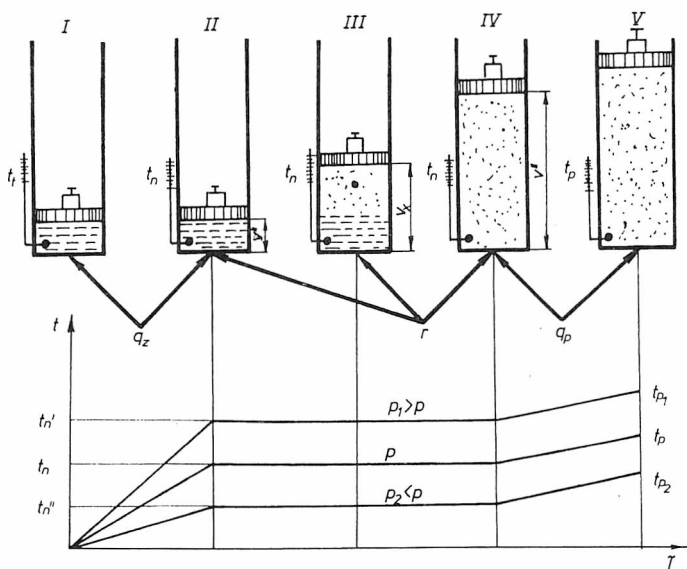
13. Pary

Rzeczywisty czynnik termodynamiczny może występować w stanie tylko jednorodnego ciała stałego bądź ciekłego, bądź gazowego. Mówimy, że stan ten jest wtedy homogeniczny. Stan ciała może być także złożony, czyli heterogeniczny. Przejście ze stanu homogenicznego w inny homogeniczny zachodzi przez stany heterogeniczne. Składniki układu heterogenicznego nazywamy fazami.

Stany rzeczywistego czynnika termodynamicznego omówimy na przykładzie wody.

Rozpatrzmy proces izobaryczny wytworzenia pary wodnej z cieczy.

W cylindrze ogrzewamy 1 kg cieczy o temperaturze topnienia t_i . Przedstawione na rys. 13.1 cylindry I–V przedstawiają poszczególne etapy tego zjawiska w czasie.



Rys. 13.1. Proces izobaryczny wytworzenia pary

Obserwujemy, że temperatura wody rośnie do temperatury wrzenia t_n , po czym jest stała, dopóki cała ciecz nie odparuje. Po całkowitym odparowaniu i dalszym grzaniu temperatura nadal rośnie. Gdy jest zwiększone ciśnienie, przebieg zjawiska jest podobny, z tym że wrzenie odbywa się w wyższej temperaturze.

Ciepło potrzebne do ogrzania 1 kg cieczy o temperaturze topnienia t_t do temperatury wrzenia nazywamy ciepłem zawrzenia q_z . Ciepło potrzebne do całkowitego odparowania 1 kg wody o temperaturze wrzenia, przy czym powstała para ma także tę temperaturę, oznaczamy przez r i nazywamy ciepłem parowania lub ciepłem odparowania. Ciepło powodujące dalsze podwyższenie temperatury pary, ponad temperaturę t_n , nazywamy ciepłem przegrzania pary q_p .

Jeżeli przebieg zjawiska odwrócimy, tzn. przez ochłodzenie pary w cylindrze V będziemy chcieli otrzymać ciecz o temperaturze topnienia, to należy parę ochłodzić przekazując odpowiednio q_p , r , a następnie q_z czynnikowi chłodzącemu. W czasie chłodzenia para będzie się skraplała w temperaturze skraplania, która przy nie zmienionym ciśnieniu ma taką samą wartość jak temperatura wrzenia.

Temperaturę opisanych przemian fazowych dla danego ciśnienia nazywamy temperaturą nasycenia. Temperatury wrzenia i skraplania są temperaturami nasycenia.

Jeżeli będziemy rozpatrywali zjawisko dalszego chłodzenia izobarycznego cieczy po osiągnięciu temperatury t_t , to zaobserwujemy zjawisko przejścia od stanu ciała ciekłego do stałego, przy czym temperatura będzie stała dopóki cała ciecz nie przejdzie w fazę stałą — lód. Dodatkowe chłodzenie lodu spowoduje dalszą obniżkę jego temperatury poniżej t_t . Ciepło, jakie należy przekazać przy stałym ciśnieniu do otoczenia, aby 1 kg wody o temperaturze topnienia zamienić w 1 kg lodu o tej samej temperaturze, nazywamy ciepłem krzepnięcia lub po odwróceniu zjawiska — ciepłem topnienia. Temperaturę przemiany fazowej nazywamy temperaturą równowagi fazowej (np. temperaturę topnienia lub krzepnięcia przy danym ciśnieniu).

Jeżeli będziemy obserwować zjawisko ochłodzenia izobarycznego pary przy ciśnieniu niższym niż ciśnienie odpowiadające punktowi potrójnemu (dla wody $p_{tr} = 611$ Pa), to zaobserwujemy zjawisko bezpośredniego powstawania lodu z pary. Zjawisko to nazywamy resublimacją, czyli zestalaniem. Przez cały czas zestalania temperatura jest stała. Zjawisko odwrotne nazywamy zjawiskiem sublimacji (gazowania).

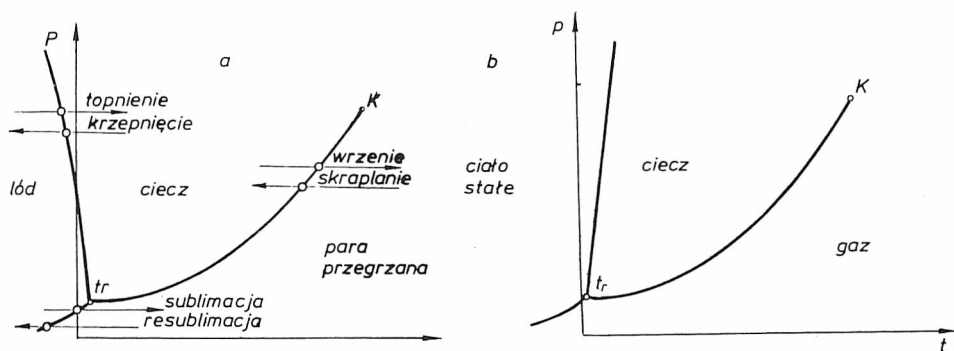
Nanosząc dla danego ciśnienia temperatury równowagi fazowej na wykres p – t , wyznaczymy obszary występowania stanów ciała stałego, ciekłego i gazowego (rys. 13.2).

Trzy linie równowagi fazowej, rozgraniczające obszary występowania trzech stanów skupienia, spotykają się w jednym punkcie zwanym punktem potrójnym.

Położenie punktu potrójnego dla jednorodnego związku chemicznego jest dla różnych związków różne. Dla wody są to parametry: $p_{tr} = 611$ N/m², $t_{tr} = 0,0098^\circ\text{C}$.

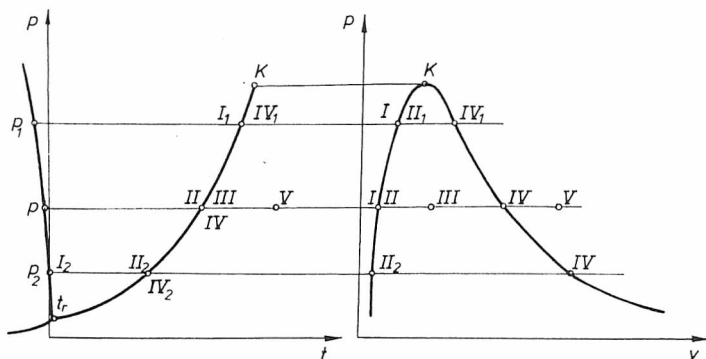
Linia równowagi fazowej między obszarem ciała stałego a ciekłego dla substancji, które w fazie stałej mają mniejszą objętość właściwą niż w fazie ciekłej (wszystkie

oprócz wody), ma odchylenie w odwrotną stronę w porównaniu z linią dla wody (patrz rys. 13.2b).



Rys. 13.2. Wykres p - t dla jednorodnych substancji: a – dla wody wraz z nazwami na liniach równowagi fazowej punktów przejść fazowych, b – dla innych substancji

Dla zagadnień energetycznych najważniejsze jest zjawisko przemian fazowych zachodzących podczas przejścia od stanów ciała ciekłego w gazowy i odwrotnie. Temperaturę tych przemian dla danego ciśnienia określa prawa linia równowagi fazowej, tzw. linia nasycenia. Zaczyna się ona w punkcie potrójnym, a kończy w punkcie krytycznym K (dla wody $p_K = 22,08$ MPa, $t_K = 374^\circ\text{C}$). Jeżeli będziemy obserwowali zjawisko ogrzewania izobarycznego cieczy przy ciśnieniach większych niż p_K , to okaże się, że nie zaobserwujemy znanego powszechnie zjawiska odparowania z rozdzieleniem fazy gazowej i ciekłej. Przy tych ciśnieniach przejście od stanu ciała ciekłego do gazowego odbywa się w sposób ciągły. Odszukajmy na wykresie p - t i p - v (rys. 13.3) stany wody w cylindrach podanych na rys. 13.1. Dla danego ciśnienia stany dwufazowe (cylindry II–IV włącznie) są określone na wykresie p - t jednym punktem. Znaczy to, że dla tych stanów wykres p - t nie jest zupełnym



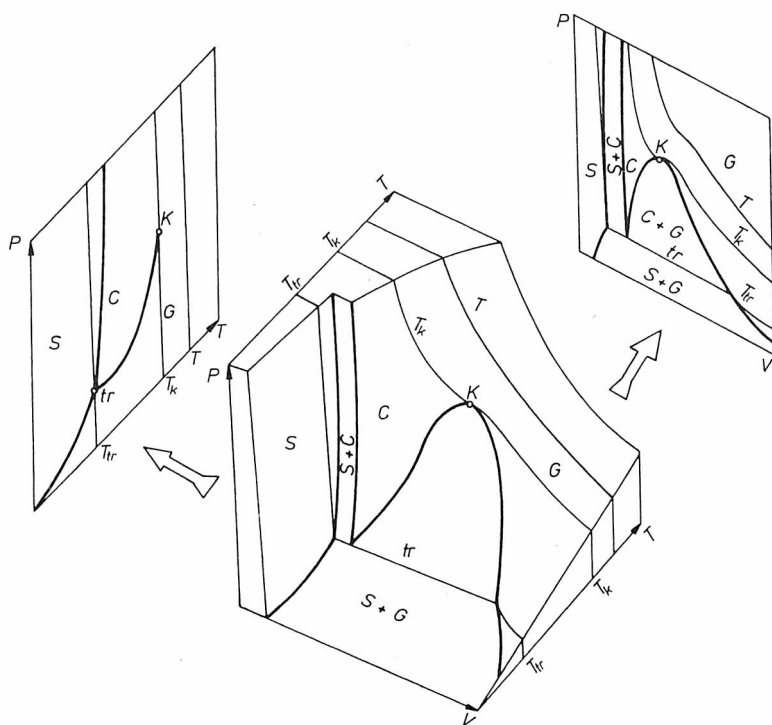
Rys. 13.3. Wykres p - t i p - v dla wody

układem parametrów stanu. Na wykresie $p-v$ każdy stan dwufazowy, a oczywiście i jednofazowy, jest określony oddzielnym punktem. Dla tych więc stanów wykres $p-v$ jest zupełnym układem parametrów stanu. Aby rozróżnić stany dwufazowe, wprowadza się pojęcie stopnia suchości pary x

$$x = \frac{m_{pns}}{m_{pnw}} = \frac{m_{pns}}{m_{pns} + m_{cn}}. \quad (13.1)$$

Stopień suchości pary jest to stosunek ilości pary nasyconej suchej m_{pns} do ilości pary nasyconej wilgotnej (mokrej) m_{pnw} . Ilość pary nasyconej wilgotnej jest sumą ilości m_{pns} i cieczy nasyconej m_{cn} .

Przez pojęcie para nasycona wilgotna rozumiemy parę zawierającą ciecz o temperaturze nasycenia (stan w cylindrze III). Przez pojęcie para nasycona sucha pojmujemy parę nie zawierającą cieczy o temperaturze nasycenia (stan w cylindrze IV). Para nasycona wilgotna składa się z pary nasyconej suchej i nasyconej cieczy, tj. cieczy o temperaturze nasycenia. Stopień suchości pary w cylindrze IV ma wartość równą jedności. Dla stanów pośrednich, między II a IV, stopień suchości mieści się między zerem a jednością.



Rys. 13.4. Powierzchnie stanów systemu wody w układzie $p-v-T$; S – ciało stałe, C – ciecz, G – gaz

Dla bliższego określenia stanów pary przegrzanej, tj. takiej pary, której temperatura t_p jest wyższa od temperatury nasycenia dla danego ciśnienia, wprowadza się stopień przegrzania β

$$\beta = \left(\frac{t_p}{t_n} \right)_p. \quad (13.2)^*)$$

Jest to stosunek temperatury t_p do temperatury t_n nasycenia dla danego ciśnienia pary. Para jest tym silniej przegrzana, im większą wartość ma stopień przegrzania. Dla pary nasyconej suchej stopień przegrzania jest równy jedności, dla pary przegrzanej $\beta > 1$.

Parametry określające stan cieczy nasyconej oznaczamy przez v', i', s', u' itp., a parametry określające stan pary nasyconej suchej przez v'', i'', s'', u'' itp.

Parę silnie przegrzaną nazywa się popularnie gazem rzeczywistym.

Na rysunku 13.4 w przestrzennym układzie $p-v-T$ przedstawiono powierzchnie stanów homogenicznych i heterogenicznych.

13.1. Przemiany charakterystyczne dla pary wodnej wykresy i tablice parowe

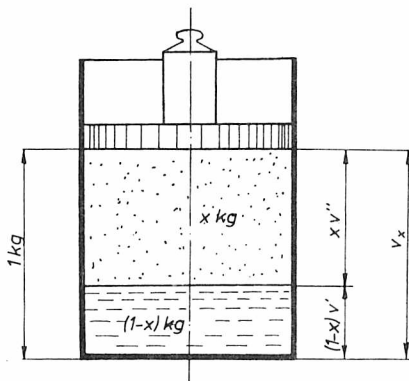
Łącząc na wykresie $p-v$ (rys. 13.3) dla różnych ciśnień stany pary w cylindrze II otrzymujemy linię stałego stopnia suchości $x = 0$. Czyniąc podobnie z punktami odpowiadającymi stanom w cylindrze IV otrzymamy linię stałego stopnia suchości $x = 1$. Linie te stykają się w punkcie krytycznym. Przebieg linii stałego stopnia suchości o wartościach pośrednich otrzymamy łącząc stany o stałej wartości stopnia suchości. Objętość 1 kg pary wodnej wilgotnej oznacza się przez v_x , składa się ona z objętości $(1-x)$ kg nasyconej cieczy i objętości x kg pary nasyconej suchej (rys. 13.5), czyli

$$v_x = xv'' + (1-x)v'. \quad (13.3)$$

Po przekształceniu otrzymujemy

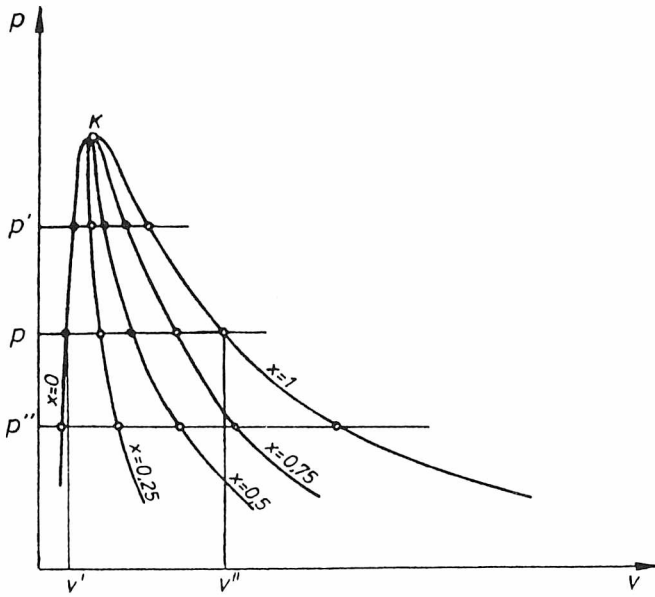
$$v_x = v' + x(v'' - v'). \quad (13.4)$$

Ze wzoru (13.4) widać, że na izobarze między $x = 0$ i $x = 1$ (rys. 13.6) stany o stopniach suchości, tworzących szereg arytmetyczny, wyznaczają odcinki stałej długości. Tworząc punkty podziału odcinków izobar o różnym ciśnieniu i odpowiednio je



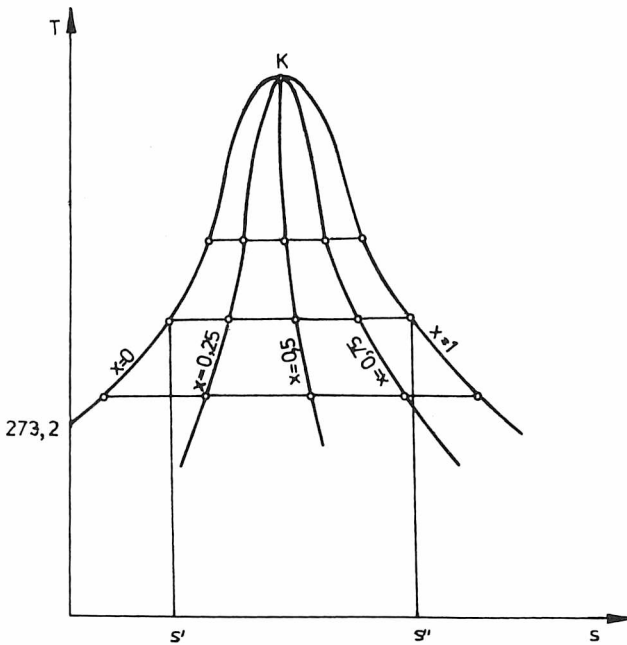
Rys. 13.5. Objętość 1 kg pary nasyconej wilgotnej

*) Dla skali temperatury innej niż Celsjusza, β zmienia wartość liczbową.



Rys. 13.6. Linie stałego stopnia suchości w układzie $p-v$

łącząc otrzymamy przebieg linii stałego stopnia suchości (rys. 13.7). Po odwzorowaniu linii stałego stopnia suchości pary $x = 0$ i $x = 1$ w układzie $T-s$ otrzymamy



Rys. 13.7. Linie stałego stopnia suchości w układzie $T-s$

przebieg tych linii zbliżony do przebiegu symetrycznego. Dla pary wodnej stan odniesienia względnej entropii i entalpii jest określony przez parametry punktu potrójnego $p = p_{tr}$ i $t = t_{tr}$. Dla cieczy nasyconej ($x = 0$), o wymienionym ciśnieniu i temperaturze, entropia s' oraz entalpia i' są równe zeru.

Entropię s_x pary wilgotnej (mokrej) o stopniu suchości x liczy się jako sumę entropii pary nasyconej suchej i entropii cieczy nasyconej (rys. 13.8), czyli

$$s_x = xs'' + (1-x)s', \quad (13.5)$$

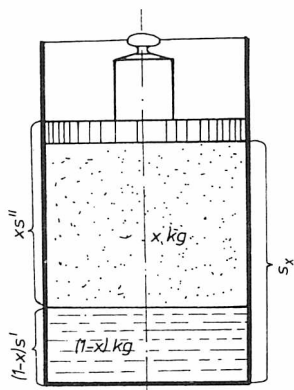
co po przekształceniu można sprowadzić do postaci

$$s_x = s' + x(s'' - s'). \quad (13.6)$$

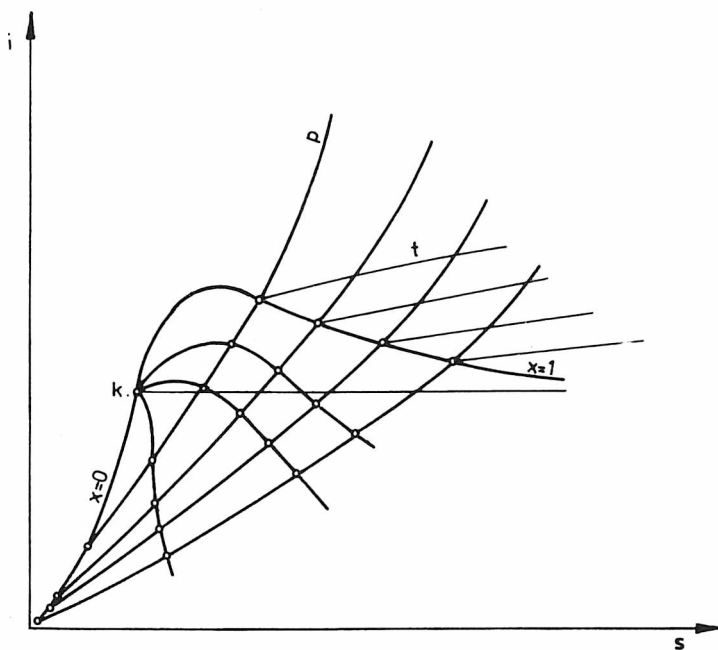
W podobny sposób liczy się entalpię i_x pary wilgotnej o stopniu suchości x :

$$i_x = i' + x(i'' - i'). \quad (13.7)$$

Ze wzoru (13.6) wynika, że w obszarze pary mokrej na izobarze (która w tym obszarze jest jednocześnie izotermą), stan pary o stopniach suchości tworzących



Rys. 13.8. Entropia nasyconej pary wodnej



Rys. 13.9. Linie stałego stopnia suchości w układzie $i-s$

szereg arytmetyczny odcinając odcinki o stałej długości. Pozwala to na określenie linii o stałym stopniu suchości (rys. 13.7) w układzie $T-s$.

W podobny sposób, odcinając równe odcinki na izobarze, można wyznaczyć przebieg linii o stałym stopniu suchości w układzie $i-s$. Przebieg izobary wyjaśniono w dalszej części tej publikacji. Na rysunku 13.9 przedstawiono przebieg linii granicznych $x = 0$ i $x = 1$ w układzie $i-s$ oraz sposób wykreślania linii stałego stopnia suchości. Linia $x = 0$, zgodnie z przyjętymi warunkami odniesienia względnej entropii i entalpii, przechodzi przez początek układu $i-s$.

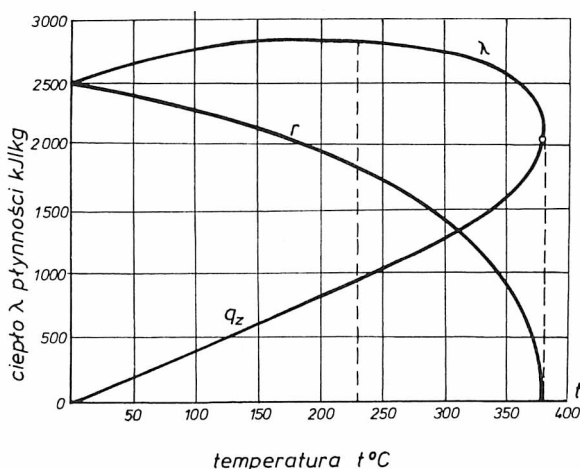
Dla przemiany izobarycznej zgodnie z I z.t.

$$q_{p1-2} = i_2 - i_1. \quad (13.8)$$

Jeżeli za stan początkowy przyjmiemy umowny stan cieczy o temperaturze punktu potrójnego $0,0098^\circ\text{C}$, a praktyczne 0°C , w którym entalpia $i_1 = i' = 0$, to dla dowolnego stanu 2 leżącego na linii $x = 1$, dla którego $i_2 = i''$, otrzymamy

$$q_{p1-2} = i'' = q_z + r = q_{pl}. \quad (13.9)$$

Na rysunku 13.10 przedstawiono tzw. ciepło „płynności” q_{pl} pary. Jest to suma ciepła zawrzenia i ciepła parowania. Maksimum $q_{pl} = i''$ występuje nie

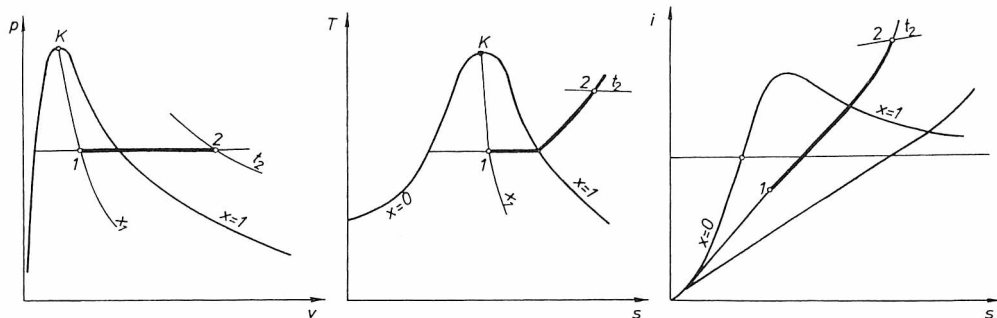


Rys. 13.10. Ciepło q_{pl} płynności pary: r – ciepło parowania, q_z – zawrzenia, $\lambda = r + q_z$

w temperaturze krytycznej, lecz w temperaturze ok. 232°C , co odpowiada ciśnieniu ok. 13 MPa. Z tego wynika, że położenie punktu krytycznego w układzie $i-s$ nie leży w najwyższym punkcie granicznych linii stałego stopnia suchości.

13.1.1. Przemiana izobaryczna

Na rysunku 13.11 przedstawiono przebieg przemiany izobarycznej (odpowiednio w układzie $p-v$, $T-s$, $i-s$).



Rys. 13.11. Izobara w układach $p-v$, $T-s$ oraz $i-s$

W układzie $p-v$ przebieg izobary wyznacza linia $p = \text{idem}$ (bez względu na rodzaj czynnika termodynamicznego). W obszarze pary wilgotnej dla $p = \text{idem}$ musi być także $t = t_n = \text{idem}$, co wynika z wykresu $p-t$. Właściwość ta pozwala wykreślić w obszarze pary wilgotnej przebieg izobary w układzie $T-s$, jako odcinka izotermy. Para przegrzana jest zbliżona właściwościami do gazu doskonałego i przebieg izobary w tym obszarze będzie zbliżony do linii wykładniczej. W obszarze cieczy izobara prawie pokrywa się z linią $x = 0$; lekko tylko odchyła się od niej.

Przebieg izobary w układzie $i-s$ wyznacza się następująco: dla izobary na podstawie I z.t.

$$\bar{d}q_p = di. \quad (13.10)$$

Jednocześnie dla każdej przemiany $\bar{d}q = Tds$, a więc dla przemiany izobarycznej, również

$$\bar{d}q = Tds. \quad (13.11)$$

Z porównania równań (13.10) i (13.11) wynika, że dla izobary

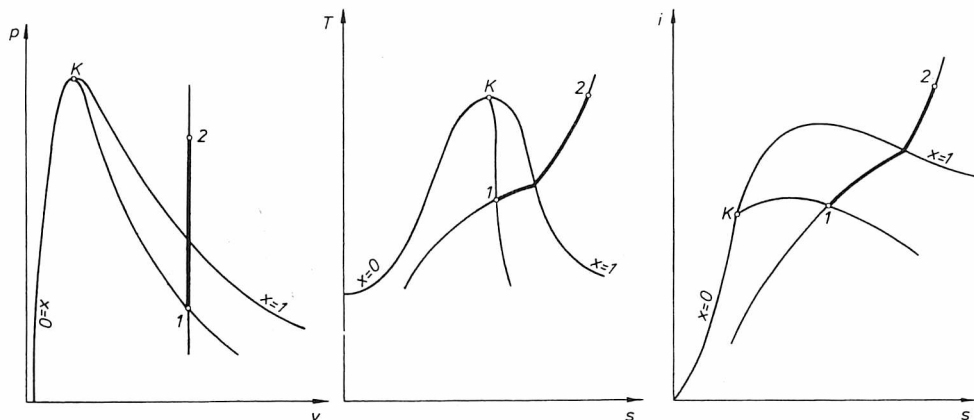
$$\left(\frac{di}{ds}\right)_p = T. \quad (13.12)$$

Równanie (13.12) określa, że dla dowolnego stanu na izobarze tangens stycznej w danym stanie jest równy temperaturze ciała. W obszarze pary wilgotnej dla stałego p jest stałe T , a więc i stała pochodna, znaczy to, że w tym obszarze izobara musi być prostą. Im wyższe ciśnienie, tym wyższa temperatura nasycenia, a więc izobara

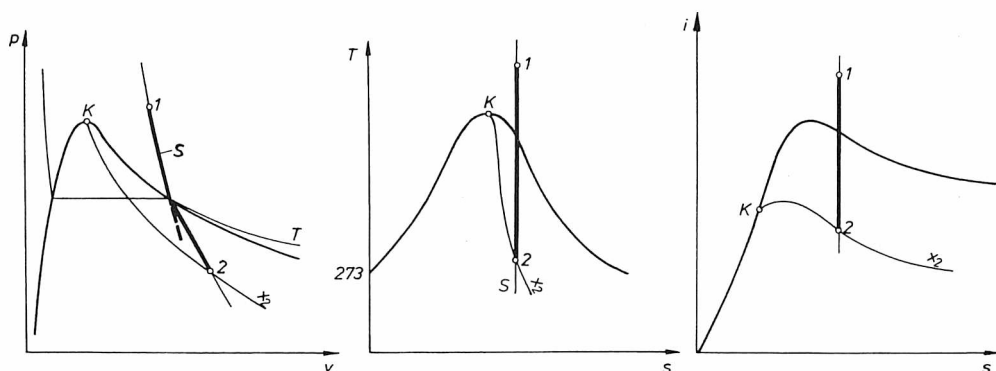
o większej wartości ciśnienia jest prostą o większym kącie nachylenia. W obszar pary przegrzanej izobara stycznie przechodzi w linię zbliżoną do linii logarytmicznej (w obszar cieczy izobara także stycznie przechodzi w linię zbliżoną do linii $x = 0$).

13.1.2. Przemiana izochoryczna

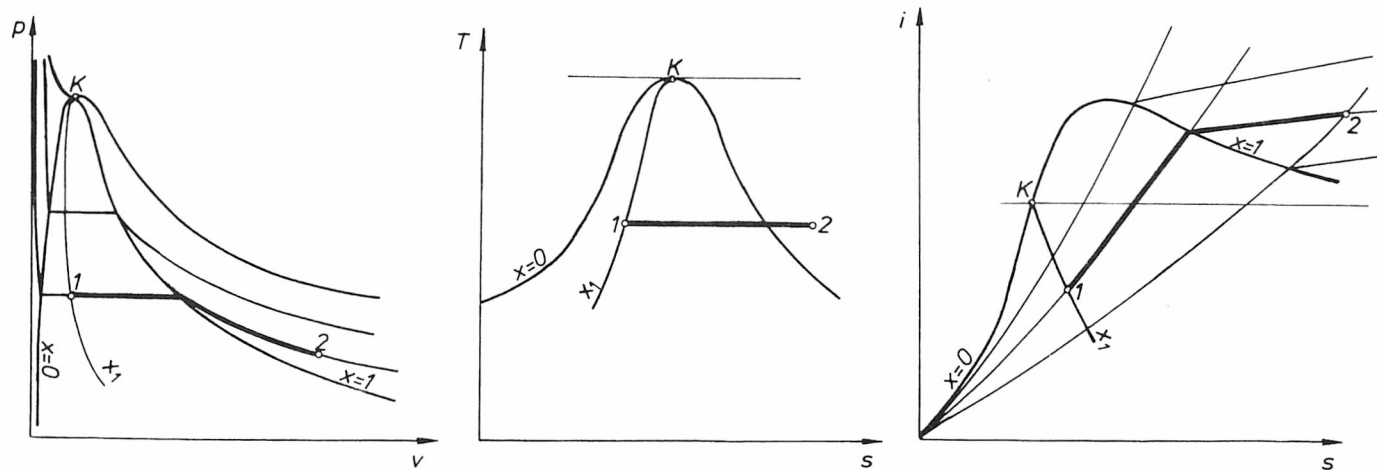
W układzie $p-v$ izochora jest linią pionową i może przecinać tylko raz graniczną linię nasycenia $x = 0$ lub $x = 1$, pomijając niewielki obszar w pobliżu temperatury $t_n = 4^\circ\text{C}$, gdzie może przeciąć dwukrotnie linię $x = 0$. W układzie $T-s$ w obszarze pary przegrzanej, właściwościami zbliżonej do gazu doskonałego, przebieg izochory jest zbliżony do linii wykładniczej, bardziej stromej od izobary. W obszarze pary wilgotnej izochora, która przecięła jedną z linii granicznych, nie może przeciąć drugiej. Podobnie przebiega izochora w układzie $i-s$ (por. rys. 13.12).



Rys. 13.12. Przemiana izochoryczna w układach $p-v$, $T-s$ oraz $i-s$



Rys. 13.14. Przemiana adiabatyczna w układzie $p-v$, $T-s$ oraz $i-s$



Rys. 13.13. Przemiana izotermiczna w układzie $p-v$, $T-s$ oraz $i-s$

13.1.3. Przemiana izotermiczna

W obszarze pary wilgotnej przemiana izotermiczna (rys. 13.13) pokrywa się z przemianą izobaryczną. W obszarze pary przegrzanej układu $p-v$ przebieg przemiany izotermicznej jest zbliżony do hiperboli równobocznej. W układzie $T-s$ izoterma jest linią poziomą.

W układzie $i-s$ w obszarze pary wilgotnej izoterma jest linią prostą pod pewnym kątem. W obszarze pary przegrzanej zbliża się do linii poziomej, początkowo wznosi się, a dla silnie przegrzanych par opada (istnieje tzw. punkt inwersji dla izoterm).

13.1.4. Przemiana adiabatyczna (bez tarcia)

Linia adiabaty (rys. 13.14) w układzie $p-v$ dla pary przegrzanej jest zbliżona do linii określonej równaniem $pv^k = \text{idem}$ i załamuje się podczas przejścia przez linie graniczne $x = 0$ i $x = 1$; mówimy, że zmienia się wykładnik adiabaty. Równanie $pv^{k'} \cong \text{idem}$ słuszne jest tylko dla tej części obszaru pary wilgotnej, gdzie stopień suchości jest bliski jedności.

W układzie $T-s$ i $i-s$ przemiana adiabatyczna beztarciowa jest linią pionową.

13.1.5. Dławienie

Ekspansję gazów bez wykonanej pracy zewnętrznej nazywamy dławieniem. Rozróżniamy dławienie izoenergetyczne i izentalpowe.

13.1.5.1. Adiabatyczne dławienie izoenergetyczne

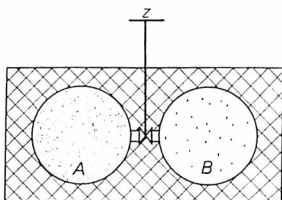
Dwa szczelne zbiorniki A i B (rys. 13.15) są izolowane i połączone rurociągiem zaopatrzonym w zawór Z . W jednym z nich (A) znajduje się sprężony gaz o ciśnieniu p_A , a w drugim gaz o ciśnieniu p_B , przy czym ciśnienia te są różne. Po otwarciu zaworu Z ciśnienia wyrównują się. Przeprowadźmy bilans energii tego układu. W rozważanym zaizolowanym układzie energia doprowadzona E_1 i odprowadzona E_2 są równe zero, czyli zgodnie z równaniem (4.1)

$$\Delta E_u = 0. \quad (13.13)$$

Wykorzystując równanie (4.12) możemy napisać, że

$$0 = U_k - U_p. \quad (13.14)$$

Ponieważ przyrost energii kinetycznej i potencjalnej



Rys. 13.15. Urządzenie do realizacji adiabatycznego dławienia izoenergetycznego

układu jest równy zeru, więc energia wewnętrzna układu na początku jest równa energii wewnętrznej na końcu omawianego zjawiska

$$U_k = U_p. \quad (13.15)$$

Znaczy to, że energia wewnętrzna gazu na skutek dławienia nie uległa zmianie.

13.1.5.2. Adiabatyczne dławienie izentalpowe

Rozpatrujemy obarczony tarciem przepływ adiabatyczny czynnika przez rurociąg (rys. 13.16), gdy $p_1 > p_2$. Przeprowadzając bilans energii liczymy energię doprowadzoną i odprowadzoną

$$E_1 = E_{r1}, \quad E_2 = E_{r2}. \quad (13.16)$$

Pomijając zmianę energii kinetycznej czynnika w pewnej odległości przed i za przewężeniem (na samym przewężeniu prędkość czynnika może być taka, że przyrost energii kinetycznej będzie niepomijalny) możemy napisać zgodnie z równaniem (4.1)

$$\Delta E_u = E_{r1} - E_{r2} = I_1 - I_2. \quad (13.17)$$

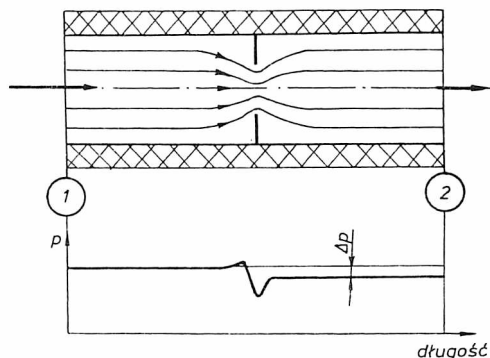
Dla rozważanego przypadku z dyskusji równania (4.12) wynika, że energia układu kinetyczna i potencjalna są stałe. Dla ustalonego pola temperatur i ciśnień energia wewnętrzna układu nie zmienia się, czyli

$$\Delta E_u = 0. \quad (13.18)$$

Przyrównując równanie (13.17) do (13.18) otrzymamy, że

$$I_1 = I_2. \quad (13.19)$$

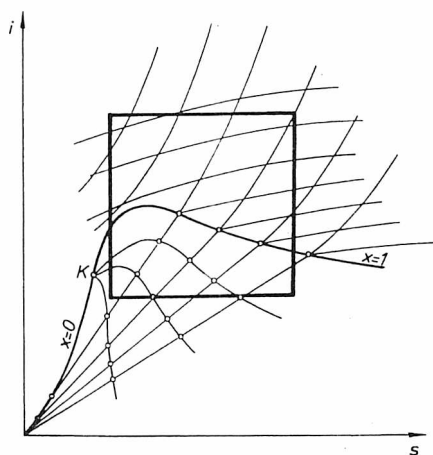
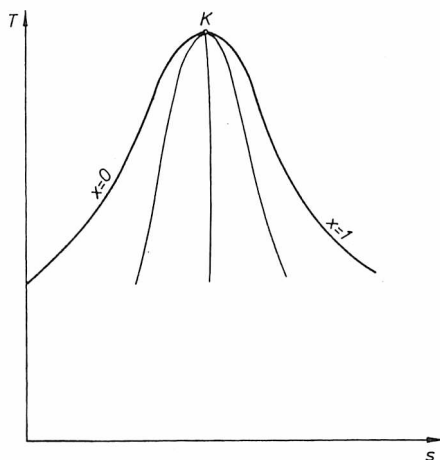
Znaczy to, że w adiabatycznym (izolowanym) rurociągu entalpia czynnika przed i za przewężeniem jest taka sama.



Rys. 13.16. Adiabatyczny przepływ czynnika z tarciem

13.1.6. Wykresy i tablice parowe

Do określania stanów pary w technice służą wykresy lub tablice parowe. Stosuje się zwykle wykres $T-s$, a zwłaszcza wykres $i-s$, który jest wycinkiem całości wykresu przedstawionego na rys. 13.17. Są dwa rodzaje tablic parowych:

Rys. 13.17. Wykres $i-s$ dla pary wodnejRys. 13.18. Wykres $T-s$ dla 1 kg czynnika

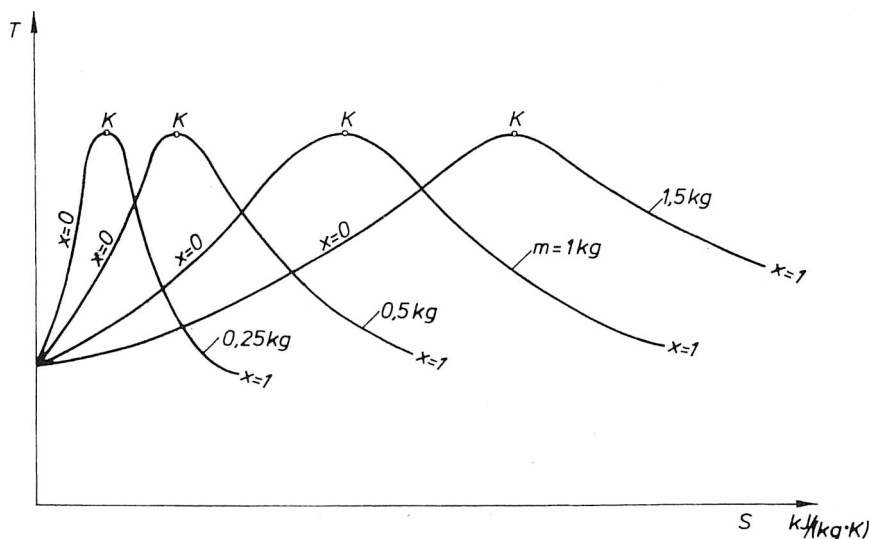
a) dla par nasyconych, gdzie podano parametry stanów leżących na liniach granicznych stopnia suchości $x = 0$ oraz $x = 1$,

b) dla cieczy i par przegrzanych.

Wykresy parowe i tablice podano w końcowej części publikacji.

13.1.7. Wykres parowy $T-s$ dla ilości czynnika różnej od 1 kg

Aby na wykresie $T-s$ (rys. 13.18), sporządzanym dla 1 kg pary, przedstawić ciepło

Rys. 13.19. Graniczne linie stałego stopnia suchości pary w układzie $T-s$ dla różnych ilości czynnika (od 1 kg)

przemian czynnika w ilościach różnych od jedności nie zmieniając skali na osi s , należy przeprowadzić korektę linii nasycenia. Na przykład dla 0,5 kg czynnika odpowiednie wartości entropii w poszczególnych stanach są dwa razy mniejsze. Na rysunku 13.19 przedstawiono przebieg linii nasycenia dla różnych ilości pary.

13.1.8. Wartości entalpii na wykresie $T-s$

Dla izobarycznej przemiany zgodnie z I z.t.

$$q_{p1-2} = i_2 - i_1. \quad (13.20)$$

Przyjmując stan 2 jako dowolny o entalpii $i_2 = i$ oraz stan 1 dla cieczy nasyconej o parametrach punktu potrójnego, tj. o temperaturze $T_{tr} = 273,2$ K jako stały, w którym $i_1 = i'_{tr} = 0$, ze wzoru (13.20) otrzymamy

$$q_{p1-2} = i. \quad (13.21)$$

Na podstawie wzoru (13.21) można wykonać konstrukcję przedstawioną na rys. 13.20. Przez dowolny stan A prowadzimy izobarę aż do temperatury 273 K. Odpowiednie pole pod tą izobarą przedstawia wartość i_A entalpii w tym stanie. Przebieg izobary w obszarze cieczy przyjmuje się jako pokrywający się z linią $x = 0$.

Przykład 13.1. W naczyniu ciśnieniowym o stałej objętości znajduje się para wodna o ciśnieniu 0,1 MPa i stopniu suchości $x = 0,8$. Na skutek grzania temperatura wzrosła do 600°C. Określić parametry stanów skrajnych i obliczyć jednostkowe ciepło przemiany oraz właściwą pracę przemiany.

Odczytane z wykresu $i-s$ parametry stanów skrajnych przemiany:

– stan 1 początkowy:

$$\begin{aligned} v_1 &= 1,26 \text{ m}^3/\text{kg}, \\ i_1 &= 2225 \text{ kJ/kg}, \\ s_1 &= 6,15 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}), \\ t_1 &= 99,8^\circ\text{C}, \end{aligned}$$

– stan 2 końcowy:

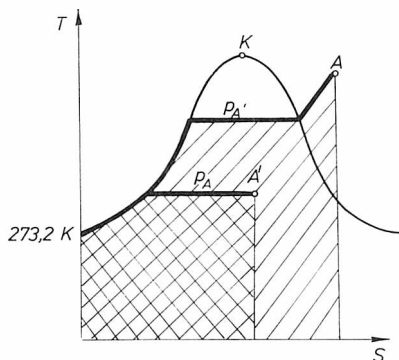
$$\begin{aligned} p_2 &= 0,3 \text{ MPa}, \\ v_2 &= 1,26 \text{ m}^3/\text{kg}, \\ i_2 &= 3710 \text{ kJ/kg}, \\ s_2 &= 8,69 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}). \end{aligned}$$

Jednostkowe ciepło przemiany:

dla przemiany izochorycznej równanie I z.t. przyjmie postać

$$q_{v1-2} = u_2 - u_1,$$

$$u_2 = i_2 - p_2 v_2 = 3710 - 3 \cdot 10^5 \cdot 1,26 \frac{1}{10^3} = 3332 \text{ kJ/kg},$$



Rys. 13.20. Przedstawienie wartości entalpii w układzie $T-s$;

 – i_A ,  – i_A'

$$u_1 = i_1 - p_1 v_1 = 2225 - 1 \cdot 10^5 \cdot 1,26 \frac{1}{10^3} = 2099 \text{ kJ/kg},$$

$$q_{v1-2} = 3332 - 2099 = 1233 \text{ kJ/kg}.$$

Właściwa praca techniczna:

$$l_{tv1-2} = - \int_1^2 v dp = v(p_1 - p_2),$$

$$l_{tv1-2} = 1,26(0,3 - 0,1)10^6 \frac{1}{10^3} = 252 \text{ kJ/kg}.$$

Przykład 13.2. W idealnej turbinie para ekspanduje izentropowo od stanu o ciśnieniu $p_1 = 2,0 \text{ MPa}$ i $t_1 = 500^\circ\text{C}$ przed turbiną, do ciśnienia $p_2 = 0,008 \text{ MPa}$ w skraplaczu. Określić parametry stanów skrajnych przemiany, właściwą pracę wykonaną przez parę w turbinie oraz moc turbiny, jeśli natężenie przepływu pary wynosi 50 t/h . Odczytane z wykresu $i-s$ parametry stanów skrajnych pary (rys. 13.21):

– stan 1 początkowy:

$$\begin{aligned} i_1 &= 3472 \text{ kJ/kg}, \\ s_1 &= 7,44 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}, \\ v_1 &= 0,168 \text{ m}^3/\text{kg}, \end{aligned}$$

– stan 2 końcowy:

$$\begin{aligned} i_2 &= 2326 \text{ kJ/kg}, \\ x_2 &= 0,0897, \\ t_2 &= 44^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

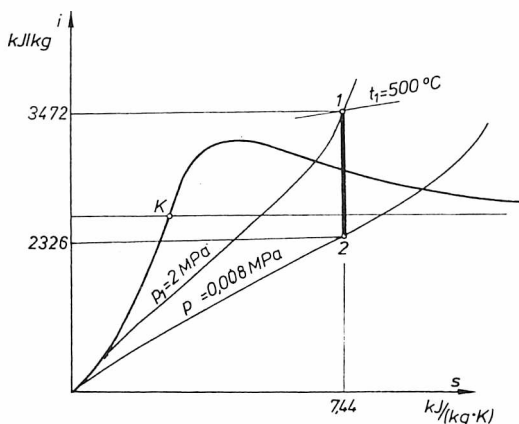
Właściwa praca techniczna przemiany izentropowej, obliczona z drugiej postaci I z.t., wyniesie:

$$l_{t,s,1-2} = i_1 - i_2 = 3472 - 2326 = 1146 \text{ kJ/kg}.$$

Moc turbiny

$$N = \dot{m} l_{t,s,1-2} = \frac{50 \cdot 10^3}{3600} \cdot 1146 = 15850 \text{ kW},$$

$$N = 15,95 \text{ MW}.$$



Rys. 13.21. Praca techniczna adiabatycznej przemiany izentropowej w układzie $i-s$

Zadanie 13.1. Obliczyć strumień ciepła przekazanego wodzie w kotle parowym o ciśnieniu $6,0 \text{ MPa}$, jeśli temperatura wody podawanej do kotła wynosi 40°C , a temperatura pary za przegrzewaczem 400°C . Wydajność kotła 60 t/h pary.

Odpowiedź: $\dot{q}_{p1-2} = 50 \text{ MW}$.

Zadanie 13.2. W idealnej turbinie parowej zachodzi ekspansja izentropowa pary. Stan pary przed turbiną jest określony przez $p_1 = 20,0 \text{ MPa}$ i $t_1 = 600^\circ\text{C}$. Do jakiego ciśnienia można rozprężyć tę parę w I części turbiny, aby uniknąć tzw. uderzenia wodnego w łopatkę ostatnich stopni turbiny (co występuje dla stopnia suchości $x \cong 0,97$). Jaką moc będzie miała ta część turbiny, jeśli natężenie przepływu przez nią pary wynosi 160 t/h ?

Odpowiedź: $p_{\min} = 0,9 \text{ MPa}$, $N = 32,5 \text{ MW}$.

Zadanie 13.3. Do skraplacza siłowni parowej wpływa para o ciśnieniu 80 hPa i stopniu suchości $x = 0,98$ w ilości 60 t/h . Para ta ulega izobarycznemu skropleniu. Obliczyć zapotrzebowanie wody chłodzącej, jeśli przyrost jej temperatury będzie nie większy niż $\Delta t = 5 \text{ K}$.

Odpowiedź: $\dot{V} = 6570 \text{ m}^3/\text{h}$.

14. Gazy

14.1. Statystyczna interpretacja właściwości gazów doskonałych i półdoskonałych

Teoria kinetyczna gazów (Bernoulli, 1738 r.) zakłada, że poruszające się oddzielnie poszczególne cząsteczki, atomy lub cząstki atomów albo cząsteczek, zwane dalej cząsteczkami, znajdują się w ciągłym ruchu. Każda cząsteczka stara się poruszać ruchem prostoliniowym, lecz na skutek licznych zderzeń zmienia tor, przez co ruch jej jest chaotyczny.

Części prostoliniowe toru poruszania się cząsteczki stanowią o jej tzw. drodze swobodnej (drodze swobodnego przelotu). Na podstawie nie przytoczonych tu wywodów średnią drogę l_o swobodnego przelotu można obliczyć ze wzoru (14.1), w którym d – średnica czynna cząsteczki^{*)}, N_o zaś – liczba cząsteczek w jednostce objętości. Dane liczbowe zestawiono w tab. 14.1.

$$l_o = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 N_o}. \quad (14.1)**)$$

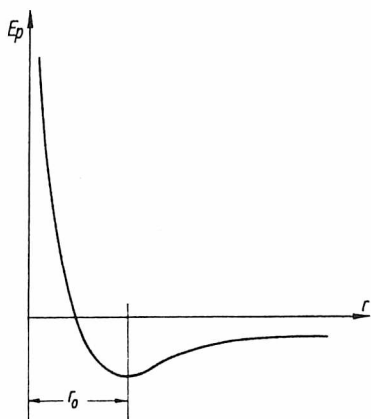
Tabela 14.1
Średnia droga l_o wolnego przelotu; czynna średnica d
cząsteczek dla różnych gazów o ciśnieniu 1020 hPa
(760 Tr) i 0°C.

Gaz	Symbol	$10^5 l_o$ (cm)	$10^8 d$ (cm)
Wodór	H ₂	1,123	2,3
Azot	N ₂	0,599	3,1
Tlen	O ₂	0,647	2,9
Argon	Ar	0,666	3,6
Hel	He	1,798	1,9

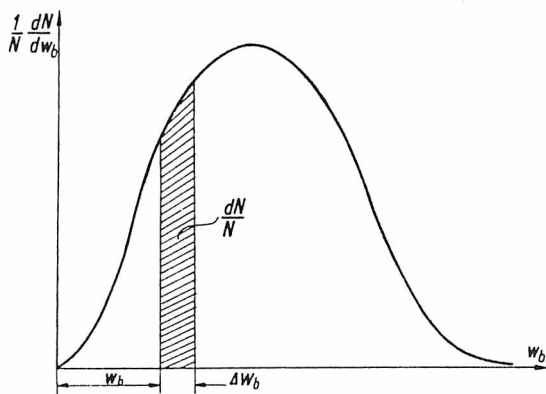
^{*)} Nieraz interpretuje się atomy lub cząsteczki jako sprężyste kulki – nie jest to zbyt ściśle, gdyż cząsteczki zbliżając się mniej niż $r_o = d/2$ (rys. 14.1) z dużą siłą odpychają się i siła ta rośnie w miarę zmniejszania odległości r . W wyniku działania tych sił cząsteczki zmieniają kierunek ruchu; r_o daje tylko pewne wyobrażenie o rozmiarach cząsteczki.

^{**) Ze wzoru (14.1) wynika, że dla danego gazu w stałej objętości, średnia droga l_o wolnego przelotu nie zależy od temperatury tylko od liczby cząsteczek w jednostce objętości. W rzeczywistości droga l swobodnego przelotu zależy w pewnym stopniu od temperatury i można ją obliczyć ze wzoru $l = l_o(T/(C + T))$, w którym C jest stałą Sutherlanda, różną dla różnych gazów; dla azotu $C = 102,7$. Liczba N_o cząsteczek w gazie o stałej temperaturze jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia, czyli}

$$\frac{l_{o1}}{l_{o2}} = \frac{N_{o2}}{N_{o1}} = \frac{p_2}{p_1}. \quad (a)$$



Rys. 14.1. Energia potencjalna cząsteczki w zależności od odległości r od drugiej cząsteczki



Rys. 14.2. Funkcja rozkładu prędkości cząsteczek według Maxwella

Poruszające się chaotycznie cząsteczki mają różne prędkości. Opierając się na rachunku prawdopodobieństwa, Maxwell wyznaczył liczby dN cząsteczek, które w zbiorze N poruszają się z prędkościami zawartymi w przedziale prędkości $dw = w_2 - w_1$. Wprowadźmy nową bezwymiarową wielkość prędkości

$$w_b = \frac{w}{w_p}, \quad (14.2)$$

przy czym

w — prędkość rzeczywista,

w_p — tzw. prędkość najbardziej prawdopodobna,

wtedy wzór rozkładu prędkości według Maxwella (rys. 14.2) ma postać

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dw_b} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} w_b^2 e^{-w_b^2}. \quad (14.3)$$

Opierając się na rozkładzie prędkości, można obliczyć, że:

a) prędkość najbardziej prawdopodobna

$$w_p = \sqrt{2RT} = 1,41 \sqrt{RT}, \quad (14.4)$$

b) prędkość średnia arytmetyczna

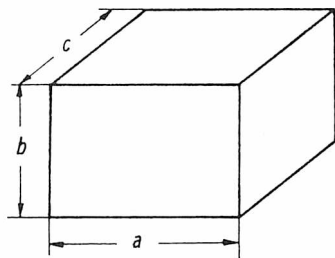
$$\bar{w} = \sqrt{8RT} = 1,60 \sqrt{RT}, \quad (14.5)$$

c) prędkość średnia kwadratowa

$$\bar{w}_k = \sqrt{(w^2)_{sr}} \cong 1,73 \sqrt{RT}. \quad (14.6)$$

14.1.1. Ciśnienie

Wyobraźmy sobie prostopadłościenne naczynie o boku a , b , c , wypełnione jednorodnym gazem o liczbie N cząstek (rys. 14.3). Część cząstek, leżących w pobliżu ścianek naczynia w odległości mniejszej od drogi l_0 swobodnego przelotu, uderza bezpośrednio w ścianki naczynia i na skutek tego zmienia kierunek prędkości. Każda zmiana pędu powoduje działanie dynamiczne. Cząsteczki uderzając o ścianki naczynia działają więc z pewną siłą. Całkowita siła, z jaką gaz działa na ściankę, będzie sumą sił pochodzących od poszczególnych zderzeń. Siła dzielona przez powierzchnię daje ciśnienie. Postaramy się to ciśnienie wyliczyć.



Rys. 14.3. Zbiornik prostopadłościenne o krawędziach a , b , c

Rozważania można prowadzić także następująco: cząsteczki odbite od ściany naczynia docierają do ściany przeciwległej, wracają i uderzają w tę samą ścianę nie zmieniając prędkości (odbicia sprężyste).

Cząsteczki wewnętrzne są w rzeczywistości przenośnikiem działań dynamicznych z jednej ściany na drugą. Siła K , z jaką strumień $\dot{m}$ masy działa na ściankę boczną,

$$K = \dot{m}(\bar{w}_k - w'), \quad (14.7)$$

przy czym $\bar{w}_k$ – średnia prędkość cząsteczki padającej, a w' prędkość cząsteczki odbitej.

W naczyniu w jednostce objętości jest N_o cząstek o masie μ jednej cząsteczki. Ponieważ w bezwładnym ruchu nie ma uprzywilejowanych kierunków działania, przyjmujemy, że w kierunku naprzemianległych ścianek bocznych działa $1/3$ liczby $N = abcN_o$ cząstek (zasada ekwipartycji), czyli strumień $\dot{m}$ masy cząstek uderzających na ściankę boczną o powierzchni bc

$$\dot{m} = abc \frac{N_o}{3} \frac{\bar{w}_k}{2a} \mu. \quad (14.8)$$

W czasie 1 s cząsteczka przebywa drogę $\bar{w}$, składającą się z $2a$ odcinków (tam i z powrotem), jeśli rozpatrujemy uderzenia cząsteczki w tę samą ściankę.

Ponieważ ciśnienie jest stosunkiem siły do powierzchni, więc

$$p = \frac{K}{bc} = \frac{abc}{bc} \frac{N_o}{3} \frac{\bar{w}_k}{2a} (\bar{w}_k - w') \mu. \quad (14.9)$$

Rozpatrujemy sprężyste uderzenia cząstek o ścianę. Wtedy prędkość cząsteczki odbitej równa się prędkości padania ze zmienionym zwrotem, czyli

$$\bar{w}_k - w' = \bar{w}_k - (-\bar{w}_k) = 2\bar{w}_k. \quad (14.10)$$

Jeśli (14.10) wstawimy do (14.9) i uprościmy, to otrzymamy

$$p = \frac{1}{3} N_o \bar{w}_k^2 \mu. \quad (14.11)$$

Ponieważ $N_o\mu = \rho$ jest gęstością gazu, więc podstawowy wzór kinetycznej teorii gazów, wyrażający ciśnienie w zależności od prędkości cząsteczek, ma postać

$$p = \frac{1}{3} \rho \bar{w}_k^2. \quad (14.12)$$

Równanie to można zapisać jako funkcję średniej energii $E_{kc} = \mu \bar{w}_k^2/2$ kinetycznej jednej cząsteczki

$$p = \frac{1}{3} N_o 2 \frac{\mu \bar{w}_k^2}{2} = \frac{2}{3} N_o E_{kc}. \quad (14.13)$$

14.1.2. Energia kinetyczna cząsteczek; równanie stanu Clapeyrona

Pomnóżmy równanie (14.12) przez objętość V , otrzymamy

$$pV = \frac{1}{3} V \rho \bar{w}_k^2. \quad (14.14)$$

Ponieważ $V\rho = m = VN_o\mu$, więc gdy $pV = mRT$, na podstawie (2.9), możemy napisać

$$pV = \frac{2}{3} \frac{VN_o\mu \bar{w}_k^2}{2} = mRT = VN_o\mu RT, \quad (14.15)$$

otrzymujemy

$$\frac{\mu \bar{w}_k^2}{2} = \frac{3}{2} \mu RT = E_{kc}. \quad (14.16)$$

Ponieważ masa jednej cząsteczki równa się $\mu = M/A$, przy czym M – liczba molowa, A – liczba Avogadra, więc

$$E_{kc} = \frac{3}{2} \frac{MR}{A} T = \frac{3}{2} k' T, \quad (14.17)$$

gdzie

$$k' = \frac{MR}{A} = \frac{8,313 \cdot 10^3}{6,02310^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-20} \text{ J/K},$$

jest to tzw. stała Boltzmannna.

Z równania (14.17) wynika, że średnia energia kinetyczna cząsteczki zależy tylko od temperatury gazu.

Stosując stałą k' Boltzmannna, równanie stanu Clapeyrona można zapisać w postaci

$$pV = Nk'T, \quad (14.18)$$

przy czym N – liczba cząsteczek gazu.

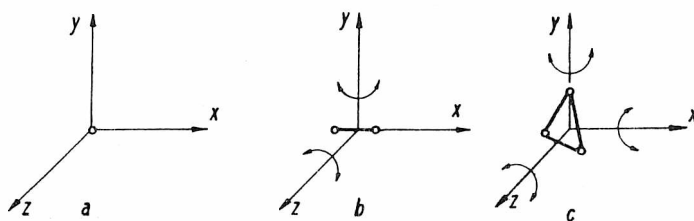
14.1.3. Energia wewnętrzna gazu; stopnie swobody ruchu cząsteczek

Gaz, w którym nie ma wzajemnego przyciągania cząsteczek i ich objętość własna jest pominięta (materiałne punkty), nazywamy gazem doskonałym. Jest on przybliżonym modelem gazu rzeczywistego o małym ciśnieniu. Energia wewnętrzna takiego gazu równa się energii kinetycznej cząsteczek. W gazach jednoatomowych, które nie mają momentu bezwładności względem osi obrotu, energię wewnętrzną wyrażamy wzorem

$$U = E_k = \frac{3}{2} Nk'T = \frac{3}{2} N\mu RT. \quad (14.19)$$

Dla cząsteczek o budowie złożonej z więcej niż jednego atomu, energię kinetyczną należy rozpatrywać jako energię kinetyczną ruchu postępowego (translacyjnego) i obrotowego (rotacyjnego). Dochodzimy tu do pojęcia tzw. stopni swobody ruchu cząsteczek. Dla ruchu postępowego są trzy stopnie swobody zgodne np. z kierunkiem osi xyz prostokątnego układu odniesienia.

Dla cząsteczek dwuatomowych, oprócz stopni swobody ruchu postępowego, istnieją 2 stopnie swobody ruchu obrotowego, gdyż cząsteczki te, przy odpowiednim ustawieniu układu odniesienia względem jednej z osi, nie wykazują momentu bezwładności (na rys. 14.4 względem osi x). Gazy trzyatomowe i o większej liczbie



Rys. 14.4. Model gazu doskonałego; a – jednoatomowego, b – dwuatomowego, c – trzyatomowego

atomów mają 6 stopni swobody ruchu (3 ruchu postępowego i 3 ruchu obrotowego). Zgodnie z równaniem (14.19) energia wewnętrzna gazu doskonałego zależy tylko od temperatury (por. także (7.12)). Aby zwiększyć energię wewnętrzną, należy podnieść temperaturę gazu, co jest równoznaczne (wzór 14.16) ze zwiększeniem średniej energii kinetycznej cząsteczek. Można tego dokonać przez grzanie (zwiększanie energii kinetycznej w sposób nieuporządkowany) lub wykonanie pracy przez gaz pod wpływem działania układu zewnętrznego (zwiększanie energii kinetycznej w sposób uporządkowany).

Jeśli przez wymienione działania zwiększamy energię wewnętrzną gazu, to żaden ze stopni swobody nie jest uprzywilejowany. Znaczy to, że gdy temperatura gazu

wzrasta o 1 K, wówczas na każdy stopień swobody ruchu należy dostarczyć taką samą ilość energii (zasada ekwipartycji energii).

Ilość tę można łatwo wyliczyć rozpatrując gazy jednoatomowe, mające 3 stopnie swobody ruchu. Jeśli rozpatrujemy 1 kmol gazu, tj. gdy $N = A = 6,023 \cdot 10^{23}$ cząsteczek, wtedy zgodnie z (14.19) wzrost temperatury o 1° , czyli od temperatury T do temperatury $T+1$, zwiększy energię kinetyczną o

$$\Delta E_k = A \left[\frac{3}{2} k' (T+1) - \frac{3}{2} k' T \right] = \frac{3}{2} A k'; \quad (14.20)$$

gdy temperatura wzrasta o 1 K, wówczas na każdy stopień swobody ruchu cząsteczek zawartych w 1 kmolu wypadnie

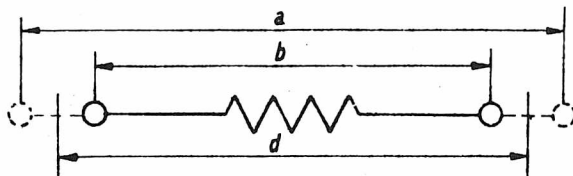
$$\frac{1}{2} A k' = \frac{1}{2} A \frac{MR}{A} = \frac{1}{2} \cdot 8315 \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K} \cdot \text{st.sw.}}. \quad (14.21)$$

Dla 1 cząsteczki gazu doskonałego można więc napisać

$$U_c = E_{kc} = i \frac{1}{2} \frac{MR}{A} T = \frac{i}{2} k' T, \quad (14.22)$$

przy czym i – liczba stopni swobody ruchu cząsteczki.

Dalszym przybliżeniem do ciał rzeczywistych jest umożliwianie ruchu drgającego (oscylacyjnego) atomów w cząsteczkach złożonych (patrz rys. 14.5).



Rys. 14.5. Ruch drgający (oscylacyjny) w cząsteczkach gazów dwuatomowych: a – położenie w maksymalnej odległości atomów, b – położenie w minimalnej odległości atomów, d – położenie równowagi

Ruch oscylacyjny cząsteczki dwuatomowej rozpatrujemy jako ruch harmoniczny prosty. Energia takiego ruchu jest sumą energii kinetycznej i potencjalnej cząsteczek. Jeśli rozpatrujemy średnią energię kinetyczną $E_{k\bar{s}r}$ i potencjalną $E_{p\bar{s}r}$ cząsteczek, to energia E_{os} oscylacji

$$E_{os} = E_{k\bar{s}r} + E_{p\bar{s}r} = 2E_{k\bar{s}r}, \quad (14.23)$$

gdyż średnia energia kinetyczna równa się średniej energii potencjalnej w ruchu harmonicznym prostym.

Rozumując w ten sposób przyjmuje się, że ruch oscylacyjny cząsteczek dwuatomowych wykazuje 2 stopnie swobody ruchu. Gaz, w którym oprócz innych

ruchów występuje również ruch oscylacyjny atomów w cząsteczce (tzn. uwzględnia się energię potencjalną atomów w wiązaniach cząsteczek, a pomija między cząsteczkami), nazywamy gazem półdoskonałym.

Atomy w cząsteczce są pobudzone do drgań oscylacyjnych przez zderzenie z tzw. cząsteczkami szybkimi, które mają odpowiednią energię kinetyczną.

W gazie nie wszystkie cząsteczki są pobudzone do drgań oscylacyjnych. Im więcej cząsteczek szybkich (patrz funkcja rozkładu Maxwella), tzn. w wyższych temperaturach gazu, tym jest większa liczba cząsteczek pobudzonych.

Teoretycznie do oscylacji będą pobudzone wszystkie atomy gazu wieloatomowego w nieskończenie wysokiej temperaturze. Gazy więcej niż dwuatomowe mogą mieć więcej niż 2 stopnie swobody ruchu oscylacyjnego (patrz tab. 14.2). Gazy jednoatomowe oscylacjom nie podlegają.

Tabela 14.2

Ciepło właściwe molowe Mc_v i Mc_p gazu doskonałego; $Mc_v = i \frac{MR}{2}$

$$Mc_p = Mc_v + MR$$

Gaz	Stopnie swobody ruchu		Całkowita liczba i stopni swobody ruchu	Mc_v	Mc_p	$k = \frac{c_p}{c_v}$
	translacyjnego	rotacyjnego				
jednoatomowy	$i_t = 3$	$i_r = 0$	3	12,5	20,7	1,667
dwuatomowy	$i_t = 3$	$i_r = 2$	5	20,7	29,0	1,400
trzyatomowy i o większej liczbie atomów	$i_t = 3$	$i_r = 3$	6	24,9	33,2	1,333

$$\frac{MR}{2} = \frac{8314}{2} = 4157 \text{ kJ/(kmol} \cdot \text{K} \cdot \text{st.swob.)}$$

W gazach rzeczywistych energia wewnętrzna jest sumą energii kinetycznej (ruchu postępowego i obrotowego) oraz potencjalnej (między atomami i między cząsteczkami), czyli jest pełną energią mechaniczną. W skład energii wewnętrznej cząsteczek rzeczywistych wchodzi w razie potrzeby także ich energie pozamechaniczne.

14.1.4. Ciepło właściwe c_v (właściwa pojemność cieplna); wykładnik k adiabaty

14.1.4.1. Gazy doskonałe

Zgodnie z równaniem (7.12) dla gazów doskonałych

$$U = mc_v T = nMc_v T. \quad (14.24)$$

Zgodnie z równaniem (14.22) dla gazów doskonałych

$$U = E_k = \frac{i}{2} Nk'T, \quad (14.25)$$

czyli dla gazów doskonałych ciepło właściwe w stałej objętości

$$Mc_v = \frac{i}{2} \frac{N}{n} k' = \frac{i}{2} MR, \quad (14.26)$$

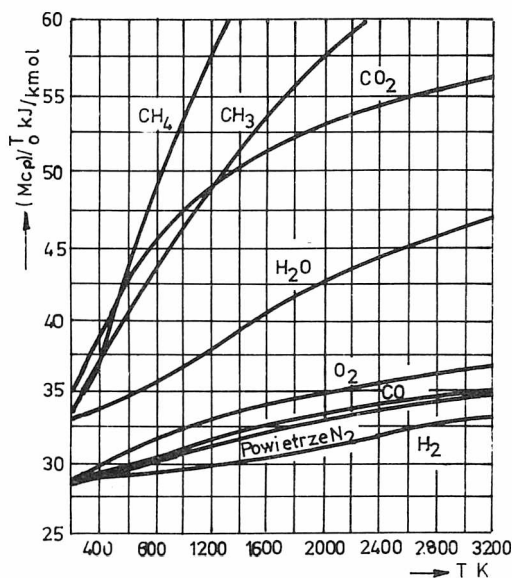
przy czym i – liczba stopni swobody ruchu postępowego i obrotowego. Ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu $c_p = R + c_v$.

14.1.4.2. Gazy półdoskonałe

Na podstawie równania (6.5), dla gazów półdoskonałych

$$c_v = c_v(t). \quad (14.27)$$

Na rysunku 14.6 przedstawiono zależność $c_p(t)$ dla gazów półdoskonałych.



Rys. 14.6. Średnie ciepło właściwe $Mc_p|_0^t$ dla różnych gazów

c_v wzrasta ze wzrostem temperatury.

Tłumaczy się to pojawieniem ruchów oscylacyjnych atomów w cząsteczkach. W celu podniesienia temperatury gazu o 1 K, trzeba dostarczać dodatkowej energii, by oprócz wzrostu energii ruchu postępowego i obrotowego, zwiększyć energię ruchów oscylacyjnych. Ze wzrostem temperatury rośnie liczba atomów w cząsteczkach pobudzonych do drgań.

Mc_v rośnie do granicy $Mc_{v \max}$

$$Mc_{v \max} = (i_p + i_r + 2f) \frac{1}{2} MR, \quad (14.28)$$

przy czym

$i_p = 3$ – liczba stopni swobody ruchu translacyjnego,

i_r – liczba stopni swobody ruchu rotacyjnego,

$2f$ – liczba stopni swobody ruchu oscylacyjnego.

Zgodnie z prawami mechaniki kwantowej, wzrost c_v z temperaturą odbywa się skokowo co kwant energii E_v , zależnie od częstotliwości fal elektromagnetycznych, wysyłanych przez drgające atomy lub obracające się cząsteczki.

Kwant liczy się ze wzoru

$$E_v = h\nu, \quad (14.29)$$

przy czym

h – stała Plancka,

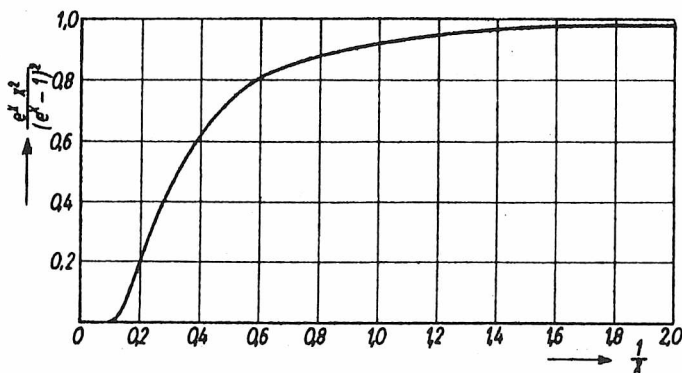
ν – częstotliwość wysyłanych (lub pochłanianych) fal.

W rozpatrywanym makroskopowo gazie o odpowiednio wysokiej temperaturze jedna cząsteczka o zwiększonej o kwant energii ma nieduży wpływ na średnią energię mechaniczną (temperaturę) dużego zbioru cząsteczek; gdy jednak temperatury są niskie, wpływ ten jest większy.

Na podstawie statystyki Plancka-Einsteina wzrost ciepła właściwego c_v , spowodowany ruchami oscylacyjnymi, można wyrazić równaniem

$$Mc_{v\text{ osc}} = p\left(\frac{h\nu}{kT}\right) + p\left(\frac{h\nu}{kT}\right) + \dots = \sum_{i=1}^{i=f} p\left(\frac{h\nu}{kT}\right), \quad (14.30)$$

w którym $p((h\nu)/(kT))$ jest tzw. funkcją Plancka (rys. 14.7).



Rys. 14.7. Funkcja Plancka

Oznaczamy $(h\nu)/k$ jako Θ temperaturę kwantową i funkcję Plancka możemy przedstawić wzorem

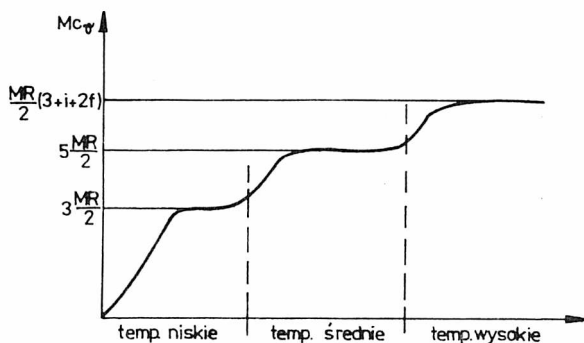
$$p\left(\frac{\Theta}{T}\right) = MR\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2}. \quad (14.31)$$

W cząsteczkach wieloatomowych, zależnie od temperatury kwantowej, mogą występować więcej niż 2 (1 oscylator harmoniczny) stopnie swobody ruchu oscylacyjnego (tab. 14.3 i rys. 14.8).

Mc_v w niskich temperaturach maleje do zera (tymczasem gaz przechodzi w fazę stałą). W temperaturach średnich wszystkie gazy wieloatomowe zachowują się jak jednoatomowe. Świadczy to o tym, że w tych temperaturach liczba cząsteczek szybkich

Zestawienie liczby stopni swobody ruchu cząsteczek
i temperatury charakterystycznej $\Theta = hv/k'$

Liczba atomów	Gaz	Liczba stopni swobody ruchu			Θ_i K
		translacyjnego	rotacyjnego i_r	oscylacyjnego i_f	
2	H ₂	3	2	1	6130
2	O ₂	3	2	1	2224
2	N ₂	3	2	1	3350
2	NO	3	2	1	2705
2	CO	3	2	1	3085
3	CO ₂	3	2	2	960
				1	1830
				1	3280
				1	2290
3	H ₂ O	3	3	1	5370
				1	5510
4	NH ₃	3	3	1	1357
				2	2336
				3	4776
5	CH ₄	3	3	3	1870
				2	2170
				3	4320
				1	4400



Rys. 14.8. Ogólna zależność od temperatury ciepła właściwego gazów wieloatomowych

jest tak mała, że nie pobudza innych cząsteczek nie tylko do drgań, lecz także do obrotu. W bardzo wysokich temperaturach następuje dysocjowanie cząsteczek gazu złożonego do jonów. Jony zachowują się jak oddzielne cząsteczki gazu o liczbie stopni swobody odpowiadającej liczbie atomów w jonie. Należy tylko pamiętać o tym, że liczba jonów w kilomolu gazów, gdy jest on całkowicie zjonizowany, równa

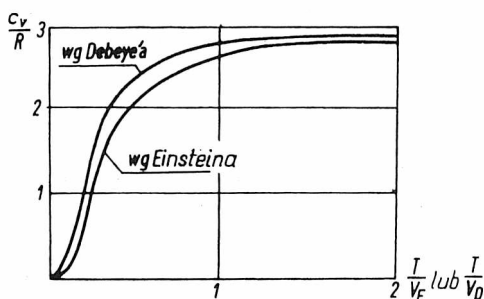
się podwojonej liczbie Avogadra. Wobec całkowitego zdysocjowania cząsteczek gazu dwuatomowego $Mc_v = 2 \cdot 3 MR/2 = 6 MR/2$.

Na rysunku 14.9 przedstawiono przebieg zależności ciepła właściwego w niskich temperaturach według Einsteina-Debye'a.

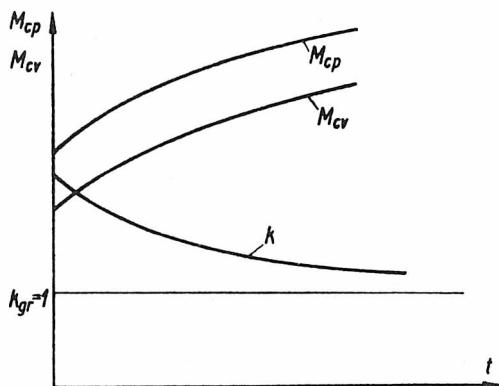
Molowe ciepło właściwe Mc_p pod stałym ciśnieniem dla gazów półdoskonałych jest większe od Mc_v o wielkość MR (wzór (7.18))

$$Mc_p = Mc_v + MR. \quad (14.31a)$$

(patrz rys. 14.10)



Rys. 14.9. Ciepło właściwe ciał o niskich temperaturach (według Einsteina i Debye'a)



Rys. 14.10. Ciepło właściwe Mc_v i Mc_p oraz wykładnik k adiabaty gazów półdoskonałych w zależności od temperatury (w zakresie temperatur średnich)

Ponieważ $c_v = c_v(t)$, więc $c_p = c_p(t)$. Stosunek $c_p/c_v = k$ jest wykładnikiem adiabaty

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{Mc_p}{Mc_v} = k. \quad (14.31b)$$

Jeśli przyjąć fenomenologiczną zależność c_p i c_v od temperatury (wzór (6.7) i (6.8)), to

$$k = \frac{c_{po} + \alpha t + \beta t^2 + \dots}{c_{vo} + \alpha t + \beta t^2 + \dots}. \quad (14.31c)$$

Wraz ze wzrostem temperatury wykładnik k maleje do granicy k_{gr} , w którym

$$k_{gr} = \lim_{T \rightarrow \infty} k = 1. \quad (14.31d)$$

Otrzymane zależności (14.31a–d) przedstawiono graficznie na rys. 14.10.

Tabela 14.4

Zestawienie określonych doświadczalnie wartości Mc_v ,
 Mc_p i k w temperaturze około 20°C dla różnych gazów

Gaz	Symbol	Mc_p	Mc_v	k
Hel	He	2,98	5,00	1,67
Argon	Ar	2,98	5,07	1,65
Wodór	H ₂	4,87	6,87	1,41
Tlen	O ₂	4,99	6,90	1,40
Azot	N ₂	4,96	6,84	1,41
Tlenek węgla	CO	5,01	7,01	1,40
Para wodna	H ₂ O	6,65	8,65	1,31
Metan	CH ₄	6,51	8,51	1,30
Chloroform	CHCl ₃	15,20	17,20	1,13
Alkohol etylowy	C ₂ H ₅ OH	18,90	20,90	1,11

14.1.5. Zjawiska przenoszenia w gazach

Na skutek ruchu chaotycznego cząsteczki stale się przemieszczają. Ruch ten, wobec istniejącej różnicy gęstości gazu, jest powodem przemieszczania cząsteczek, tzw. dyfuzji. Także mechaniczne tarcie wewnętrzne w gazach i przewodnictwo cieplne są tłumaczone bezładnym ruchem cząsteczek. Wszystkie te zjawiska nazywa się zjawiskami przenoszenia.

14.1.5.1. Dyfuzja

Na podstawie obserwacji i doświadczeń, strumień $d\dot{m}$ substancji dyfundujący przez powierzchnię dF , gdy gradient gęstości na tej powierzchni wynosi $\partial\rho/\partial x$, wyraża się wzorem (prawo Ficka)

$$d\dot{m} = -D \frac{\partial\rho}{\partial x} dF. \quad (14.32)$$

Współczynnik D , zwany stałą dyfuzji, zależy od ciśnienia i temperatury gazu^{*)}. Znak minus w równaniu (14.32) oznacza, że przemieszczanie substancji odbywa się w kierunku gęstości malejącej. Kierunek x należy rozumieć jako normalny do powierzchni dF . Równanie (14.32) opisuje zjawisko dyfuzji w sposób makroskopowy.

^{*)} Dla dyfuzji pary wodnej ze zwierciadła cieczy do powietrza

$$D = \frac{0,078}{p} \left(\frac{T}{273} \right)^{1,89} \quad (a)$$

Obecnie zjawisko dyfuzji rozważymy ze względu na kinetyczną teorię gazów. Rozpatrzmy dyfuzję przez element powierzchni dF (patrz rys. 14.11), przedstawiony jako kwadrat o boku l .

Z dwu sześcianów o bokach l , oddległych od rozważanego przekroju dF o drogę swobodnego przelotu l_0 , cząsteczki mogą się przemieszczać we wszystkich kierunkach.

Tutaj rozpatrujemy ruch w kierunku osi x . Cząsteczki, które opuszczają bądź sześcian I , bądź II w kierunku dF , dotrą do tej powierzchni bez zderzeń. W celu uproszczenia rozważań rozpatrujemy cząsteczki o takiej samej średnicy oddziaływania. W sześcianie I jest ich dN_I , a w sześcianie II — dN_{II} . Zgodnie z rozważaniami

w p. 14.1.1, z sześcianu I w kierunku dF (dodatnim kierunku osi x) udaje się dN_{Ix} cząsteczek. Czas $d\tau$, w którym ta liczba cząsteczek przebiegnie przez powierzchnię dF , będzie równy czasowi potrzebnemu na przebycie ze średnią prędkością $\bar{w}$ drogi l w sześcianie, czyli strumień $d\dot{N}_{Ix}$ cząsteczek:

$$d\dot{N}_{Ix} = \frac{dN_{Ix}}{d\tau} = \frac{1}{6} \frac{dN_I}{d\tau} = \frac{1}{6} dN_I \frac{\bar{w}}{l}. \quad (14.33)$$

Ponieważ $dN_I = l^3 N_{oI}$, przy czym N_{oI} liczba cząsteczek w jednostce objętości sześcianu I , zaś $dF = l^2$, więc

$$d\dot{N}_{Ix} = \frac{1}{6} N_{oI} l^3 \frac{\bar{w}}{l} = \frac{1}{6} N_{oI} \bar{w} dF. \quad (14.34)$$

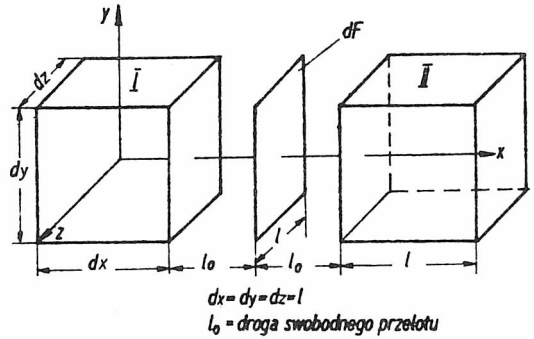
Podobnie z sześcianu II w kierunku osi x , do elementu powierzchni dF , udaje się strumień dN_{II} cząsteczek, który przez analogię można obliczyć ze wzoru

$$d\dot{N}_{IIx} = \frac{1}{6} N_{oII} \bar{w} dF. \quad (14.35)$$

Wynikowy strumień $d\dot{N}_x$ przekazywania cząsteczek przez element powierzchni dF

$$d\dot{N}_x = d\dot{N}_{Ix} - d\dot{N}_{IIx} = \frac{1}{6} \bar{w} (N_{oI} - N_{oII}) dF. \quad (14.36)$$

Ponieważ gęstość $\rho = N_o \mu$, przy czym μ jest masą jednej cząsteczki, więc mnożąc (14.36) obustronnie przez μ otrzymamy wartość strumienia substancji przemieszczającego się w kierunku osi x



Rys. 14.11. Dyfuzja gazów przez wycinek powierzchni dF

$$d\dot{m} = \frac{1}{6} \bar{w} \mu (N_{oI} - N_{oII}) dF. \quad (14.37)$$

Wymiana liczby cząsteczek $N_{oI} - N_{oII}$, przypadająca na jednostkę objętości, dokonuje się na podwójnej drodze $2 l_o$ swobodnego przelotu, czyli

$$N_{oII} - N_{oI} = \frac{dN_o}{dx} 2 l_o, \quad (14.38)$$

przy czym dN_o/dx — gradient liczby cząsteczek; gdy μ jest stałe, wówczas

$$\mu \frac{dN_o}{dx} = \frac{d(\mu N_o)}{dx} = \frac{d\rho}{dx} \quad (14.39)$$

jest gradientem gęstości. Wstawiając (14.38) i (14.39) do (14.37) otrzymamy

$$d\dot{m} = -\frac{1}{3} \bar{w} l_o \frac{d\rho}{dx} dF. \quad (14.40)$$

Porównując wzór (14.40) z (14.32) można napisać, że stała D dyfuzji

$$D = \frac{1}{3} \bar{w} l_o, \quad (14.41)$$

co za pomocą wzoru (14.1) można zapisać w postaci

$$D = \frac{\bar{w}}{3\sqrt{2} \pi d^2 N_o}. \quad (14.42)$$

Ze wzoru (14.42) wynika, że stała dyfuzji zależy od średniej prędkości $\bar{w}$ cząsteczek, średnicy d ich oddziaływania i ich liczby N_o w jednostce objętości. Wtedy, gdy dyfuzji podlegają cząsteczki o różnej średnicy, do wzoru (14.41) należy wstawić średnią arytmetyczną ich średnic $d = (d_1 + d_2)/2$.

Ponieważ w stałej objętości N_o jest stałe, więc D jest wtedy proporcjonalne do $\bar{w}$, czyli zgodnie ze wzorem (14.15) — do $\sqrt{T/\mu}$. Długość drogi swobodnej l_o jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia (patrz odnośnik**) do s. 93 wzór (a)), więc ogólnie można powiedzieć, że D jest proporcjonalne do $\sqrt{T}$ i odwrotnie proporcjonalne do ciśnienia (co w pewien sposób uzasadnia budowę fenomenologicznego wzoru, określającego współczynnik dyfuzji pary do powietrza (patrz s. 104, wzór (a)). W gazach rozrzedzonych dyfuzja przebiega szybciej.

14.1.5.2. Tarcie wewnętrzne w gazach

Zgodnie z równaniem Newtona ([7], wzór (7.37)) opór siły dK tarcia, jaki stawia przesuwany na lepkiem płynie element powierzchni dF , jest przedstawiony za pomocą wzoru

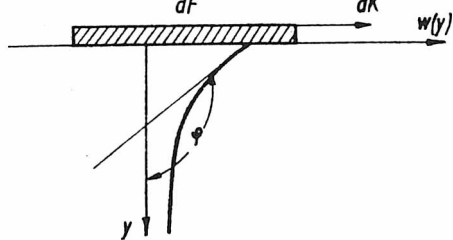
$$dK = \eta \frac{\partial w}{\partial y} dF, \quad (14.43)$$

przy czym

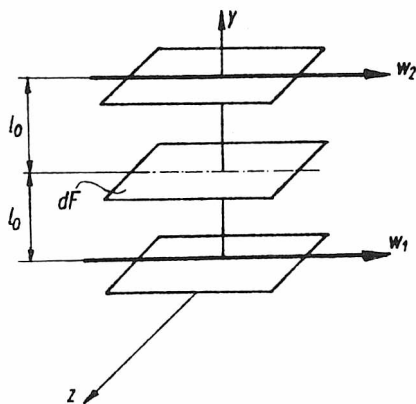
η – tzw. dynamiczny współczynnik lepkości,

$\partial w / \partial y$ – gradient prędkości względem kierunku y (patrz rys. 14.12), równy $\tan \varphi$.

Rozpatrzmy przesuwanie się warstw gazu z różnymi prędkościami (rys. 14.13).



Rys. 14.12. Rozkład prędkości $w(y)$ w płynie podczas przesuwania elementu dF z siłą dK po powierzchni płynu



Rys. 14.13. Przesuwanie się warstw gazu z prędkościami w_1 i w_2

Z prędkością w_1 przesuwa się warstwa dolna gazu zgodnie z osią x . Warstwa górna, oddalona od dolnej o dwie drogi swobodnego przelotu ($2 l_0$), porusza się z prędkością w_2 . Przez pojęcie warstwy gazu należy tu rozumieć cząsteczki leżące w danej chwili w tej warstwie. Między tymi warstwami wyobraźmy sobie nieruchomą powierzchnię dF (okienko), przez którą obie warstwy płynu wymieniają poruszające się chaotycznie cząsteczki gazu. Cząsteczki wylatujące z obu warstw, skierowane ku powierzchni dF , dotrą tam bez zderzeń.

Zgodnie z rozważaniami w p. 14.1.5.1, strumień $d\dot{N}_1$ cząsteczek z warstwy poruszającej się z prędkością w_1 , skierowany do elementu powierzchni dF (zgodnie z osią y),

$$d\dot{N}_1 = \frac{1}{6} N_o \bar{w} dF. \quad (14.44)$$

Cząsteczki te przenoszą pęd d^2P_x w czasie $d\tau$, przy czym

$$d^2P_{x1} = d\dot{N}_1 \mu w_1 d\tau, \quad (14.45)$$

czyli

$$d^2P_{x1} = \frac{1}{6} N_{o1} \mu \bar{w} w_1 dF d\tau. \quad (14.46)$$

($\bar{w}$ — jest średnią prędkością chaotycznego (maxwellowskiego) ruchu cząsteczek, w_1 — prędkością makroskopową w kierunku osi x).

Podobnie z warstwy poruszającej się z prędkością w_2 w kierunku dF przemieszczają się cząsteczki w ilości dN_2 , przenosząc pęd d^2P_{x2} . Przez analogię możemy napisać

$$d^2P_{x2} = dN_2 \mu w_2 d\tau = \frac{1}{6} N_{o2} \mu \bar{w} w_2 dF d\tau. \quad (14.47)$$

W wyniku przenoszenia cząsteczek w górę i w dół pęd całkowity d^2P_x , przekazany w kierunku x ,

$$d^2P_x = d^2P_{x2} - d^2P_{x1} = \frac{1}{6} N_o \mu \bar{w} (w_2 - w_1) dF d\tau. \quad (14.48)$$

Różnica prędkości $w_2 - w_1$ zachodzi na drodze $2 l_o$, można ją więc przedstawić jako

$$w_2 - w_1 = \frac{dw}{dy} 2 l_o. \quad (14.49)$$

Jeśli wstawimy (14.49) do (14.48), to otrzymamy

$$d^2P_x = \frac{1}{3} N_o \mu l_o \frac{dw}{dy} dF d\tau. \quad (14.50)$$

Ponieważ $N_o \mu = \rho$ jest gęstością gazu, a siła jest pochodną pędu podług czasu, więc

$$dK = \frac{d^2P_x}{d\tau} = \frac{1}{3} \rho l_o \bar{w} \frac{dw}{dy} dF. \quad (14.51)$$

Z porównania (14.51) z (14.43) wynika, że

$$\eta = \frac{1}{3} \rho l_o \bar{w}. \quad (14.52)$$

Współczynnik lepkości dynamicznej η zależy od gęstości ρ gazu, długości l_o drogi swobodnego przelotu i średniej prędkości cząsteczek $\bar{w}$. Prędkość $\bar{w}$ zależy tylko od temperatury gazu, nie zależy od ciśnienia. Gęstość ρ w stałej temperaturze jest wprost proporcjonalne do ciśnienia, l_o zaś (patrz wzór (a) s. 93) jest w stałej temperaturze odwrotnie proporcjonalne do ciśnienia. W danej temperaturze $\rho l_o \bar{w}$ nie zależy więc od ciśnienia, czyli współczynnik lepkości gazu także nie powinien zależeć od ciśnienia. Doświadczenie (patrz tab. 14.5) w dużej mierze potwierdza ten wniosek w dużym zakresie ciśnień. Jedynie wówczas, gdy ciśnienie jest bardzo małe, η zaczyna zależeć od ciśnienia.

Tabela 14.5

Współczynnik η lepkości dynamicznej gazowego dwutlenku węgla (CO_2)

$p, \text{ hPa}$ $\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$	1020	510	26,8	2,68	0,8
$10^5 \eta$	149	149	148	147	138

14.1.5.3. Współczynnik λ przewodzenia ciepła w gazach

W ośrodku gazowym o stałym lub niewiele zmieniającym się ciśnieniu, znajdującym się w polu grawitacyjnym, istniejące różnice temperatur powodują grawitacyjne siły wyporu intensyfikujące przekazywanie ciepła. Ruchy te, wynikające z sił grawitacyjnych, są makroskopowe i nazywamy je ruchami konwekcyjnymi. Chcąc badać przewodzenie ciepła w gazach, należy ruchy te wyeliminować. Można to uzyskać przez tzw. grzanie sufitowe (patrz [7] s. 14) lub przekazywanie ciepła w bardzo cienkich szczelinach, w których siły lepkości likwidują ruchy konwekcyjne do wymaganego minimum.

W przewodzeniu ciepła w gazach istotną rolę spełniają bezładne ruchy cząsteczek (opisane rozkładem Maxwella), tzw. ruchy termodyfuzyjne. Strumień $d\dot{Q}$ ciepła przewodzonego opisuje równanie Fouriera ([7] wzór 3.2), które w zapisie różniczkowym ma postać

$$d\dot{Q} = -\lambda \frac{dT}{dx} dF, \quad (14.53)$$

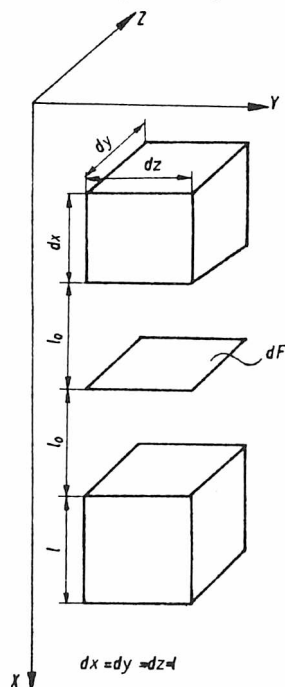
przy czym,

λ — współczynnik przewodzenia ciepła,

dT/dx — składowa gradientu temperatury w kierunku x .

Wyobraźmy sobie w grzanym sufitowo ośrodku gazowym dwa elementarne sześciany: I — o temperaturze T_1 i II o temperaturze T_2 , przy czym $T_1 > T_2$ (patrz rys. 14.14). Odległość między tymi sześcianami wynosi $2l_0$ — dwie drogi swobodnego przelotu cząsteczek. Przez przedstawioną na rysunku powierzchnię dF przebiegają cząsteczki z sześcianu I i sześcianu II w przeciwnych kierunkach, przy czym cząsteczki opuszczające oba sześciany docierają do dF bez zderzeń.

Zgodnie z poprzednimi rozważaniami, z sześcianu I w kierunku dF udaje się strumień $d\dot{N}$ cząsteczek



Rys. 14.14. Przewodzenie ciepła w gazie przez element dF (grzanie sufitowe)

$$d\dot{N}_1 = \frac{1}{6} N_{o1} \bar{w}_1 dF, \quad (14.54)$$

przy czym

N_{o1} — liczba cząsteczek w jednostce objętości sześcianu I,

$\bar{w}_1$ — średnia prędkość cząsteczek w sześcianie I.

Zależnie od liczby i stopni swobody ruchu, energia którą zawiera każda cząsteczka

$$E_{k1} = \frac{i}{2} k' T_1. \quad (14.55)$$

Energia strumienia cząsteczek, przenoszona w sposób nieuporządkowany (a więc jako ciepło) z sześcianu I do dF ,

$$d\dot{Q}_1 = \frac{1}{6} N_{o1} \bar{w}_1 \frac{i}{2} k' T_1 dF. \quad (14.56)$$

Podobnie z sześcianu II w kierunku dF jest przekazany elementarny strumień ciepła

$$d\dot{Q}_2 = \frac{1}{6} N_{o2} \bar{w}_2 \frac{i}{2} k' T dF. \quad (14.57)$$

Wynikowy strumień $d\dot{Q}$ ciepła przewodzony w kierunku osi x

$$d\dot{Q} = d\dot{Q}_1 - d\dot{Q}_2. \quad (14.58)$$

Po wstawieniu (14.56) i (14.57) do (14.58) i przekształceniu otrzymamy

$$d\dot{Q} = \frac{1}{6} (N_{o1} \bar{w}_1 T_1 - N_{o2} \bar{w}_2 T_2) \frac{i}{2} k' dF. \quad (14.59)$$

W ośrodku o stałym ciśnieniu liczba N_o cząsteczek w jednostce objętości jest odwrotnie proporcjonalna do T ; średnia $\bar{w}$ prędkość cząsteczek, zgodnie z równaniem (14.5), jest proporcjonalna do $\sqrt{T}$, czyli iloczyn $N_o \bar{w}$ jest odwrotnie proporcjonalny do $\sqrt{T}$. Ponieważ rozpatrywane sześciany leżą w bliskiej odległości $2 l_o$, więc przyrost temperatur $T_2 - T_1$ nie jest wielki, wobec czego można przyjąć, że

$$N_{o1} \bar{w}_1 \approx N_{o2} \bar{w}_2 = N_o \bar{w}. \quad (14.60)$$

Przyjmując zależność (14.60) można równanie (14.59) przekształcić do postaci

$$d\dot{Q} = \frac{1}{6} N_o \bar{w} (T_1 - T_2) \frac{i}{2} k' dF. \quad (14.61)$$

Wobec niedużej $2 l_o$ odległości między sześcianami, przyrost $T_2 - T_1$ temperatur można obliczyć używając składowej w kierunku osi x gradientu temperatury dT/dx , czyli

$$T_2 - T_1 = \frac{dT}{dx} 2 l_o. \quad (14.62)$$

Po wstawieniu (14.62) do (14.61) otrzymamy

$$d\dot{Q} = -\frac{1}{3} N_o \bar{w} l_o \frac{i}{2} k' \frac{dT}{dx} dF. \quad (14.63)$$

Porównując tożsamościowo (14.63) i (14.53) dochodzimy do zależności

$$\lambda = \frac{1}{3} N_o \bar{w} l_o \frac{i}{2} k'. \quad (14.64)$$

Ponieważ

$$\frac{i}{2} k' = \frac{i}{2} \frac{MR}{A} = \frac{Mc_v}{A} = \mu c_v, \quad (14.65)$$

przy czym A — liczba Avogadra, a μ masa jednej cząsteczki; wzór (14.64) przyjmuje postać

$$\lambda = \frac{1}{3} N_o \mu \bar{w} l_o c_v. \quad (14.66)$$

Iloczyn $N_o \mu$ jest gęstością ρ . Ostatecznie współczynnik λ przewodzenia ciepła

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho \bar{w} l_o c_v \quad (14.67)$$

zostaje wyrażony jako funkcja gęstości, średniej prędkości $\bar{w}$ cząsteczek, długości l_o swobodnego przelotu i ciepła właściwego c_v .

Jeżeli równanie (14.67) podzielimy stronami przez równanie (14.52), to otrzymamy

$$\frac{\lambda}{\eta} = c_v \quad (14.68)$$

czyli że stosunek współczynnika przewodzenia ciepła przez współczynnik η dynamicznej lepkości równa się ciepłu właściwemu c_v . Doświadczenie nie potwierdza zależności (14.68), co świadczy o przybliżonym charakterze omawianych teorii. Bardziej szczegółowe rozwiązania prowadzą do wzoru

$$\frac{\lambda}{\eta} = d c_v, \quad (14.69)$$

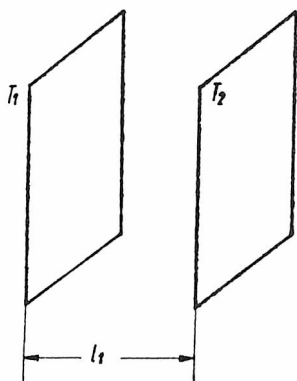
w którym współczynnik d dla gazów jednoatomowych wynosi 2,5, a dla dwuatomowych $d = 1,9$. Dane te w dużej mierze potwierdza doświadczenie.

Eucken dokonał doświadczalnej korekty współczynnika d do postaci wzoru $d = 0,29 (9k - 5)$ ([7], wzór (3.12)), przy czym k — wykładnik adiabaty.

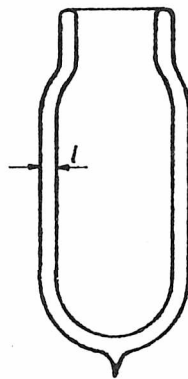
14.1.5.4. Przewodzenie ciepła i tarcie w gazach o bardzo niskich ciśnieniach

Wraz z obniżaniem ciśnienia maleje liczba N_o cząsteczek w jednostce objętości, co wydłuża drogę l_o ich swobodnego przelotu (patrz wzór (14.1)). Przez pojęcie ciśnienie niskie rozumiemy takie, gdy l_o jest większe niż odległość między ścianami naczynia, w którym znajduje się gaz.

Wyobraźmy sobie dwie płaskie ściany naczynia przedstawione na rys. 14.15, odległe o l , przy czym $l < l_o$. Zjawisko przenoszenia energii za pośrednictwem gazu przebiega wtedy inaczej niż omówione w p. 14.1.5.3. Cząsteczka gazu, zderzając się z powierzchnią o temperaturze T_1 , nabiera prędkości $\bar{w}_1$ odpowiadającej tej temperaturze (tj. cząsteczki przyjmują temperaturę płyty). Po odbiciu bez zderzeń dociera do ściany o temperaturze T_2 i przekazuje część swojej energii kinetycznej, i wraca z prędkością $\bar{w}_2$. Jeżeli przy tym mechanizmie przenoszenia energii obniżymy ciśnienie, to zmaleje liczba cząsteczek w jednostce objętości i liczba zderzeń w jednostce czasu przypadających na jednostkę powierzchni.



Rys. 14.15. Dwie ściany odległe o l_1 , położone bliżej niż droga l_o swobodnego przelotu cząsteczek ($l_1 < l_o$)



Rys. 14.16. Naczynie Dewara

Zmniejszy się również strumień przekazywanej energii, a więc strumień ciepła przewodzonego przez gaz rozrzedzony. Strumień ten maleje z obniżaniem ciśnienia i jest znacznie mniejszy od strumienia przenoszonego przez gaz o ciśnieniu np. otoczenia, gdy $l_o < l$. Zjawisko to wykorzystuje się podczas budowy naczyń Dewara. Ciśnienie między powierzchniami wewnętrzną i zewnętrzną obniża się tak, by droga l_o swobodnego przelotu cząsteczek była kilkakrotnie większa niż odległość l między powierzchniami (rys. 14.16).

Podobnie (dla niskich ciśnień) tłumaczy się zależność współczynnika η lepkości dynamicznej gazu od ciśnienia. Gdy odległość między powierzchniami w lepkim środowisku gazowym wynosi l_o lub jest mniejsza niż długość drogi swobodnego

przelotu cząsteczek znajdujących się między tymi powierzchniami, wówczas współczynnik η zaczyna zależeć od ciśnienia i maleje wraz z obniżeniem ciśnienia.

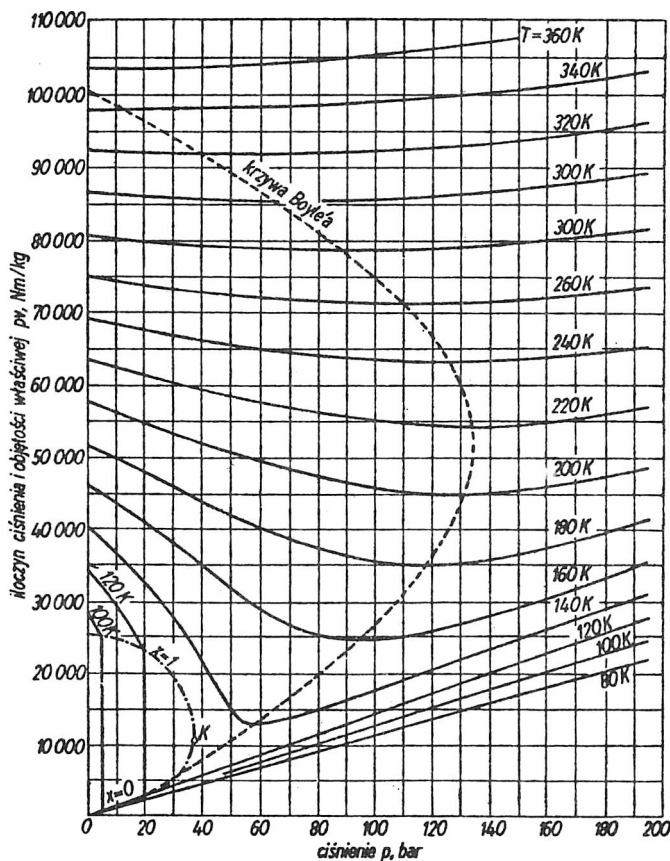
Mechanizm przenoszenia energii i pędu w bardzo niskich ciśnieniach zależy od odległości powierzchni, a więc wymiarów konstrukcyjnych przedmiotów, w których obserwujemy zjawisko przewodzenia ciepła lub tarcia.

14.2. Równanie van der Waalsa

Gazy rzeczywiste w wielu stanach zachowują się odmiennie niż gazy doskonałe lub półdoskonałe. Na przykład w stałej temperaturze iloczyn ciśnienia przez objętość właściwą jest stały dla gazów spełniających równanie stanu Clapeyrona, a więc gazów doskonałych i półdoskonałych.

Znaczy to, że przebieg izoterm w układzie $pv-p$ jest określony liniami poziomymi.

Na rysunku 14.17 pokazano przebieg izoterm dla gazu rzeczywistego i powietrza

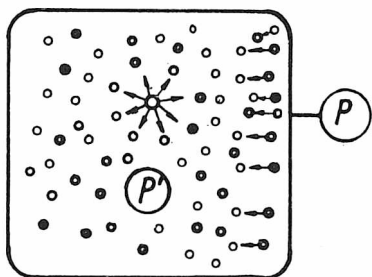


Rys. 14.17. Rzeczywisty przebieg izoterm gazu-powietrza

w omawianym układzie odniesienia. Widać znaczne odchylenia od przebiegu poziomego, zwłaszcza w obszarach bliskich przemianom fazowym (tzw. stanom przekroczenia) i wyższych ciśnieniach. Linia przerywana na rys. 14.17 łączy punkty, w których styczna do izoterm jest pozioma. W tych punktach iloczyn $pv = \text{const}$, z tego względu miejsce geometryczne tych punktów nazwano krzywą Boyle'a.

Van der Waals zbudował model gazu (tzw. gazu van der Waalsa), który wyjaśnia zachowanie się gazu rzeczywistego znacznie dokładniej niż model gazu półdoskonałego. Model ten ujmuje wpływ b objętości własnej cząsteczek tzw. covolumenu^{*)} i wewnętrznego ciśnienia gazu p . Gdy podnosimy ciśnienie gazu o stałą temperaturze, wówczas odległość między cząsteczkami zmniejsza się. To zmniejszanie, gdy $p \rightarrow \infty$, nie może zmierzać do zera, gdyż cząsteczek rzeczywistych nie można rozpatrywać jako materialnych punktów. Covolumen jest objętością wynikającą z wzajemnego oddziaływania cząsteczek.

Jeśli V jest objętością naczynia, w którym gaz się znajduje, to $V-b$ jest tzw. objętością czynną gazu. W modelu gazu van der Waalsa uwzględnia się, oprócz



Rys. 14.18. Siły wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami położonymi wewnątrz zbiornika i przy ścianie naczynia

energii potencjalnej atomów drgających w cząsteczce, także energię potencjalną wynikającą z wzajemnego oddziaływania sił między cząsteczkami. Uwzględnianie tego oddziaływania powoduje, że ciśnienie p' wewnętrzne w gazie różni się od ciśnienia p zewnętrznego, tj. ciśnienia wywieranego na ścianki naczynia. Na cząsteczki leżące wewnątrz objętości naczynia działa przyciąganie innych cząsteczek ze wszystkich stron, dlatego cząsteczki te zachowują się tak, jakby tych oddziaływań nie było. Na cząsteczki leżące tuż przy powierzchni działa natomiast siła przyciągania innych cząsteczek powodująca, że uderzenia o ściankę są mniej intensywne niż wynikałoby to ze średniej prędkości ogółu cząsteczek (patrz rys. 14.18).

Ciśnienie p' wewnętrzne możemy więc przedstawić jako

$$p' = p + \frac{a}{v^2}, \quad (14.70)$$

przy czym

p — ciśnienie zewnętrzne (mierzone)

a/v^2 — dodatek wynikający z działania między cząsteczkami,

a — stała zależna od rodzaju gazu.

^{*)} Z rozważań związanych ze zmniejszeniem w naczyniu o objętości V drogi swobodnego przelotu cząsteczek, wynikającego ze skończonej ich średnicy d (liczba zderzeń o ściankę nie równa się wtedy dokładnie $w/2a$ patrz wzór (14.8) wynika, że covolumen $b = \sqrt{2}/(2\pi d^3 N)$. Ponieważ objętość cząsteczki $v = 4\pi r^3/3 = \pi d^3/6$, więc $b = 3\sqrt{2}Nv \approx 4Nv$, czyli covolumen równa się około 4 objętościom cząsteczek.

Dodatek ten jest odwrotnie proporcjonalny do kwadratu objętości, gdyż zmniejszenie objętości określonej liczby cząsteczek zwiększa ilość cząsteczek w jednostce objętości (liczba zderzeń), a równocześnie zmniejsza odległości między cząsteczkami, co powoduje silniejsze odciąganie ich od powierzchni. Ostatecznie, uwzględniając covolumen i poprawkę na ciśnienie wewnętrzne gazu, równanie stanu gazu van der Waalsa możemy zapisać w postaci

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \quad (14.71)$$

Równanie to znacznie dokładniej oddaje zachowanie gazu rzeczywistego niż równanie stanu gazu Clapeyrona (tab. 14.6).

Tabela 14.6
Doświadczalne sprawdzenie iloczynu pv
i $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)$ dla azotu o temperaturze 0°C
(objętość początkowa 1 dm^3)

Ciśnienie	pv	$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)$
(MPa)	(MPa · dm ³)	
0,1	0,1000	0,1000
10,0	0,0994	0,1000
20,0	0,1048	0,1009
50,0	0,1390	0,1014
100,0	0,2068	0,0893

Iloczyn pv , zgodnie z równaniem Clapeyrona, w stałej temperaturze powinien być stały, a także $(p + a/v^2)(v - b)$, co wynika z równania van der Waalsa. Z tabeli 14.6 widać, że zarówno jedno, jak i drugie równanie ma charakter przybliżony, lecz równanie van der Waalsa lepiej przybliża, gdyż lepiej spełnia stałość iloczynu.

Jeżeli $v \gg b$ oraz $p \gg a/v^2$, to

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT = pv. \quad (14.72)$$

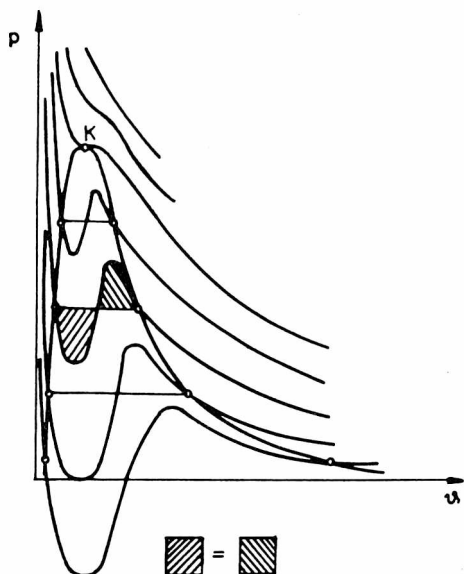
Równanie van der Waalsa przechodzi w równanie stanu Clapeyrona. Równanie (14.71) po rozwinięciu

$$v^3 - \frac{bp + RT}{p}v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0 \quad (14.73)$$

daje równanie trzeciego stopnia względem v . Równanie takie może mieć trzy pierwiastki v_1 , v_2 , v_3 rzeczywiste lub jeden rzeczywisty, a dwa urojone. Równanie (14.73) da się więc zapisać w postaci iloczynu

$$(v-v_1)(v-v_2)(v-v_3) = 0. \quad (14.74)$$

Jeżeli w równaniu (14.73) temperaturę T przyjmiemy za parametr mogący przyjmować różne wartości stałe, to w układzie $p-v$ otrzymamy przebieg tzw. izoterm van der Waalsa (patrz rys. 14.19).



Rys. 14.19. Izotermy van der Waalsa
w układzie $p-v$

Nie wszystkie odcinki linii izotermicznej mają sens realny, o czym będzie mowa dalej.

W punkcie krytycznym $p = p_k$, $T = T_k$ izoterma van der Waalsa ma punkt przebiegienia. Znaczy to, że wszystkie trzy pierwiastki równania (14.73) mają tę samą wartość $v_1 = v_2 = v_3 = v_k$, wobec czego, zgodnie z (14.74),

$$(v-v_k)^3 = v^3 - 3v_kv^2 + 3v_k^2v - v_k^3 = 0. \quad (14.75)$$

Z tożsamościowego porównania (14.73), gdy $p = p_k$ i $T = T_k$ z (14.75) wynika, że

$$3v_k = \frac{bp_k + RT_k}{p_k}, \quad 3v_k^2 = \frac{a}{p_k}, \quad v_k^3 = \frac{ab}{p_k}, \quad (14.76)$$

stad

$$v_k = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27bp} \quad (14.77)$$

lub

$$a = 3p_kv_k^2, \quad b = \frac{v_k}{3}, \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_kv_k}{T_k}. \quad (14.78)$$

Równanie (14.78) umożliwia eksperymentalne określenie współczynników a i b oraz korektę stałej gazowej przez pomiar p_k oraz T_k .

Tabela 14.7

Parametry krytyczne i współczynniki a i b do równania (14.71) dla różnych gazów

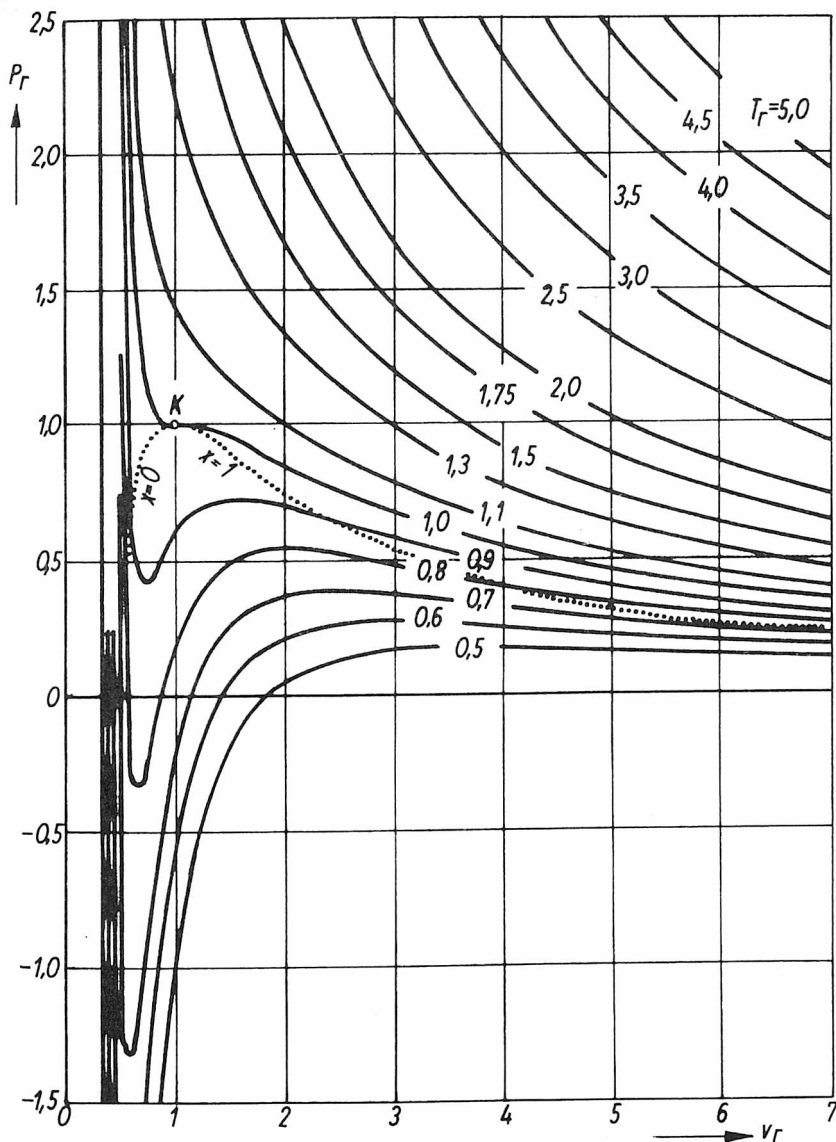
Czynnik	M	T_k K	p_k MPa	Φ_k (m ³ /kmol)	a (MPa $\frac{m^6}{kmol^2}$)	b (m ³ /kmol)
H ₂	2,02	33	1,294	0,065	0,190	0,022
He	4	265	0,229	0,058	0,0034	0,024
H ₂ O	18	647	22,06	0,055	0,554	0,031
N ₂	28	125	3,41	0,019	0,136	0,039
O ₂	32	154	5,04	0,075	0,137	0,032
CO ₂	44	304	7,35	0,096	0,365	0,043
SO ₂	64	430	7,84	0,096	0,683	0,056
Hg	200	ok. 1723	~107,9	ok. 0,040	0,082	0,017

14.2.1. Równanie stanów odpowiednich

Jeżeli wprowadzimy pojęcie bezwymiarowych parametrów zredukowanych

$$p_r = \frac{p}{p_{kr}}, \quad T_r = \frac{T}{T_{kr}}, \quad v_r = \frac{v}{v_{kr}}, \quad (14.79)$$

to równanie van der Waalsa możemy przekształcić następująco: otrzymane w (14.78) współczynniki wstawmy do (14.71)



Rys. 14.20. Izotermy zredukowane van der Waalsa w układzie zredukowanych parametrów $p_r - v_r$

$$\left(p + \frac{3p_k v_k^2}{v^2}\right) \left(v - \frac{v_k}{3}\right) = \frac{8}{3} \frac{p_k v_k}{T_k} T. \quad (14.80)$$

Jeżeli (14.80) obustronnie podzielimy przez $p_k v_k$, to otrzymamy

$$\left[\frac{p}{p_k} + 3\left(\frac{v_k}{v}\right)^2\right] \left(\frac{v}{v_k} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_k}. \quad (14.81)$$

Występujące w tym równaniu stosunki parametrów są parametrami zredukowanymi, przyjętymi zgodnie z założeniem (14.79). Równanie van der Waalsa przyjmuje więc postać

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2}\right) \left(v_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r, \quad (14.82)$$

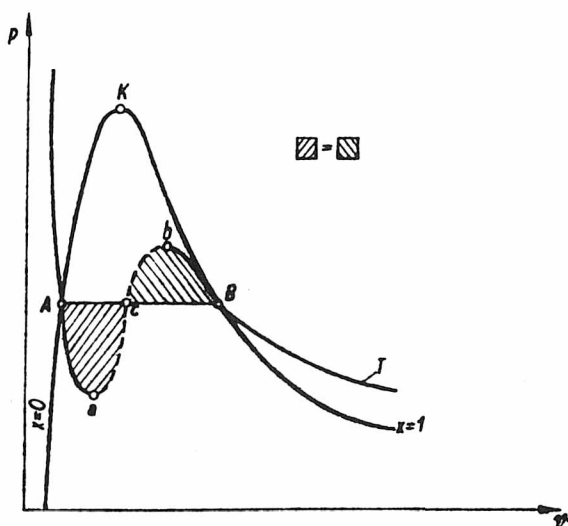
którą nazywamy równaniem stanów odpowiednich. Równanie to ma charakter uogólniony, słuszny dla wszystkich gazów. Nie występują w nim stałe indywidualne.

Traktując T_r jako parametr, równanie (14.82) możemy przedstawić w dwuosiowym układzie odniesienia $p_r - T_r$, co przedstawiono na rys. 14.20.

14.2.2. Analiza przebiegu izoterm van der Waalsa i porównanie z przebiegiem rzeczywistym

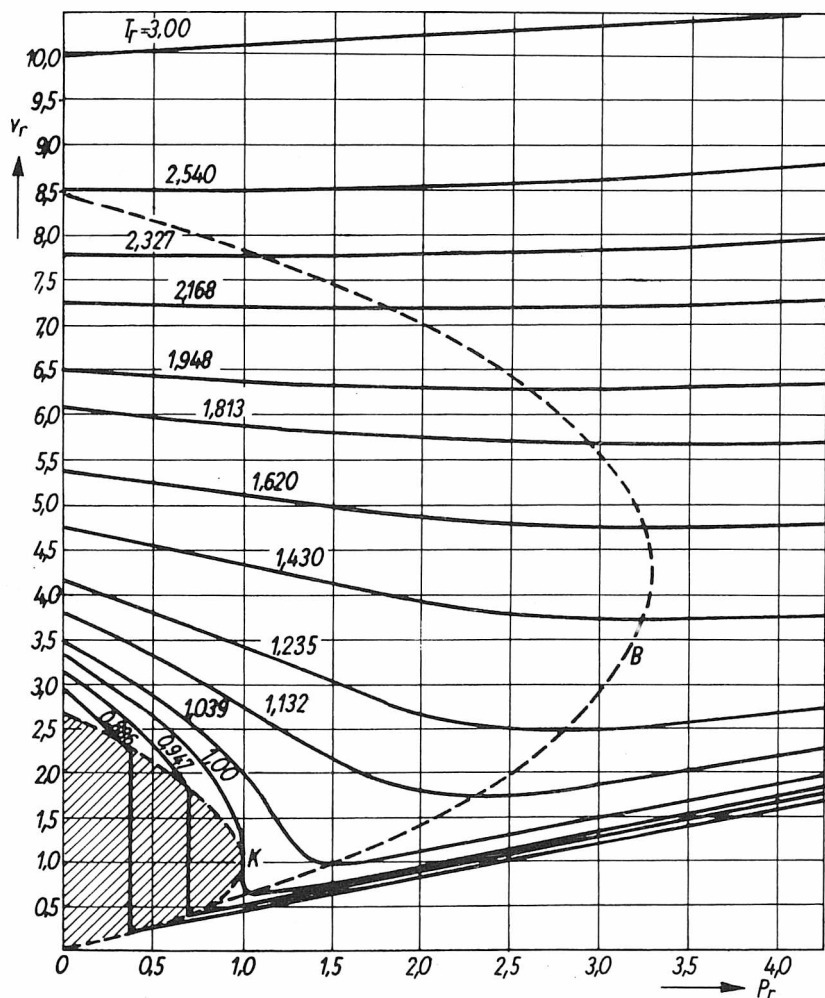
Na rysunku 14.19 przedstawiono przebieg izoterm wynikający z równania (14.71). Rzeczywisty przebieg izoterm różni się od przebiegu wymienionego, zwłaszcza w obszarze dwufazowym ciecz–para. W obszarze dwufazowym w stałej temperaturze w stanach zrównoważonych występuje stałe ciśnienie (patrz p. 13.1.3), co przedstawiono na rys. 14.21 linią ciągłą.

Przebieg odcinka izotermy rzeczywistej jest usytuowany w stosunku do izotermy



Rys. 14.21. Odcinki izotermy van der Waalsa

van der Waalsa w ten sposób, że łączy punkty A , B przecięcia tej izotermy z liniami stałego stopnia suchości $x = 0$ oraz $x = 1$. Wtedy pole $A-a-C$ jest równe polu $C-b-B$, tzn., że gdyby zrealizować obieg $A-B-b-C-a-A$, wówczas praca takiego obiegu byłaby równa zeru. Części odcinków izotermy van der Waalsa mają jednak sens fizyczny, jeśli uwzględnić tzw. stany niezrównoważone. Odcinek $A-a$ określa stany cieczy przegrzanej, odcinek $B-b$ zaś stany pary przechłodzonej. Część izotermy $b-C-a$ nie ma sensu fizycznego, nie jest realna. Już wspomnieliśmy, że równanie van der Waalsa ma charakter przybliżony. Przybliżone jest też wynikające z niego równanie stanów odpowiednich. Odchylenia od stanów rzeczywistych można zauważyć na rys. 14.22, przedstawiającym rzeczywisty przebieg izoterm zredukowanych.



Rys. 14.22. Wykres $p_r v_r = f(T_r, p_r)$ dla gazów rzeczywistych według Kamerlingha-Onnesa:
 B — punkty Boyle'a

Jest to wykres sporządzony w układzie $p_r v_r - p_r$ przez Kamerlingha-Onnesa na podstawie danych pomiarowych.

Wyniki te różnią się od wyników otrzymanych teoretycznie. Na przykład, dla zredukowanej temperatury Boyle'a $T_{rB} = 2,540$ w miejscu jej przecięcia z osią odciętych (tzw. punkt Boyle'a) iloczyn $p_r v_r = 8,5$, gdy z równania van der Waalsa wylicza się 9, a temperatura zredukowana Boyle'a $T_{rB} = 27/8 = 3,375$ (krzywa Boyle'a na rys. 14.22 jest przedstawiona linią przerywaną).

14.3. Inne równania stanu gazów

Ze względu na przybliżony charakter równania van der Waalsa do obliczeń używa się równań, które (choć stosowane w ograniczonych obszarach stanów, jednak oparte na wynikach doświadczeń) są w tych obszarach znacznie dokładniejsze.

Należy tu wymienić równanie stanu D. Berthelota (1903), które przedstawione za pomocą parametrów zredukowanych można podać w postaci

$$\left(p_r + \frac{16}{3} \frac{1}{T_r v_r^2}\right) \left(v_r - \frac{1}{4}\right) = \frac{32}{9} T_r. \quad (14.83)$$

Równanie to jest stosowane w stanach odległych od punktu krytycznego; w punkcie krytycznym nie jest ono spełnione.

Równanie Callendara

$$v = \frac{RT}{p} + b - c, \quad (14.84)$$

w którym b – covolumen,

c – C/T^n ,

C – stała charakterystyczna dla danego gazu,

n – wykładnik potęgowy różny dla różnych gazów.

Dla pary wodnej $b = 0,001$, $c = 0,075 (273/T)^{10/3}$.

Równanie Redlicha-Kwonga – spełnione w stanach oddalonych od punktu krytycznego, zapisane za pomocą parametrów zredukowanych

$$\left(p_r + \frac{3,8464}{T_r^{1/2} v_r (v_r + 0,26)}\right) (v_r - 0,26) = 2,999 T_r. \quad (14.85)$$

Największą dokładność otrzymuje się z równań otrzymanych przez wirialne rozwinięcie równania stanu, w którym współczynniki rozwinięcia wirialnego są określone metodą eksperymentalną. Równania te zwykle mają postać

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots \quad (14.86)$$

lub

$$\frac{pv}{RT} = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots, \quad (14.87)$$

$B(T), C(T) \dots B'(T); C'(T)$ – współczynniki wirialne.

Równanie Beattiego-Bridgema zapisane w postaci wirialnej

$$p(Mv) = (MR)T \left(1 + \frac{B}{Mv} + \frac{C}{(Mv)^2} + \frac{D}{(Mv)^3} \right), \quad (14.88)$$

przy czym

$$B = B_o - \frac{A_o}{MRT} - \frac{C_o}{(MR)T^3}; \quad C = \frac{aA_o}{MRT} - \frac{B_oC_o}{(MR)T^3} - bB_o; \quad D = \frac{bB_oC_o}{(MR)T^3}.$$

W równaniu (14.88) występują stałe a, b, A_o, B_o, C_o , które wyznacza się doświadczalnie.

Oprócz wymienionych równań o zastosowaniu dosyć ogólnym, opracowano dużo równań do określania stanów pary przegrzanej. Można tu wymienić równania: Moliera (1925) poprawione przez Eichelberga (1932), Keyesa, Smitha, Gerry'ego (1934), W. Kocha — opierając się na nich sporządzono tablice parowe VDI, Leiba i in. Obecnie tablice parowe i wykresy sporządza się na podstawie równań, których budowa jest oparta na wyznaczonych doświadczalnie tzw. wartościach szkieletowych, uzgodnionych na międzynarodowych konferencjach (patrz Dodatek).

14.3.1. Mieszaniny gazów, prawo Leduca, stałe zastępcze

Z przedstawionych rozważań wynika, że obliczenie np. objętości właściwej gazu jednorodnego, rzeczywistego w niskich temperaturach i dużych ciśnieniach (cząsteczki są wtedy położone blisko siebie i rzeczywiste siły wzajemnego oddziaływania mają duże znaczenie) naraża na trudności. Trudności te potęgują się, gdy mamy do czynienia z mieszaninami (roztworami) gazów rzeczywistych. Posługiwanie się wtedy zarówno formułami podanymi w p. 2.5 do obliczenia objętości właściwej mieszanin gazów doskonałych i półdoskonałych, jak też prawem Daltona, prowadzi do błędów.

Gdy ciśnienia rzeczywiste mieszanin gazowych są niezbyt wysokie, ich objętość właściwą należy liczyć zgodnie z prawem Leduca

$$v_{Tp} = \sum_{i=1}^n g_i (v_i)_{Tp}, \quad (14.89)$$

w którym g_i = udziały wagowe (substancjalne) składników mieszaniny.

Objętość właściwa mieszaniny gazów rzeczywistych jest równa sumie iloczynów udziałów wagowych przez objętości właściwe składników, mierzone w tym samym p i T .

Należy tu zauważyć, że gdy $\Sigma g_i = 1$, wówczas suma udziałów objętościowych mieszanin rzeczywistych o wysokich ciśnieniach nie jest równa jedności, a suma ciśnień cząstkowych nie równa się ciśnieniu całkowitemu. Odchylenia znanych nam zachowań modeli gazu zbliżonego do doskonałego i półdoskonałego od gazu rzeczywistego podano w tab. 14.8. Dla gazów doskonałych i półdoskonałych stosunek ten powinien być równy jedności.

Tabela 14.8

Stosunek $pv/p_n v_n$ dla wodoru, azotu oraz mieszaniny M wodoru i azotu o składzie
 $r_{H_2} = 0,75 \quad r_{N_2} = 0,25$ [14]

$t, ^\circ\text{C}$ p, MPa	Czynnik	-70	-50	-25	0	20	50	100	200	300
$p = 2$	H ₂	0,7536	0,8276	0,9378	1,0122	1,0856	1,1960	1,3793	1,7451	2,1109
	N ₂	0,7126	0,7948	0,8790	0,9924	1,0689	1,1842	1,3729	1,7470	2,1177
	M	0,7490	0,8234	0,9320	—	—	—	—	—	—
$p = 5$	H ₂	0,7699	0,8451	0,9382	1,0313	1,1055	1,2166	1,4005	1,7665	2,1324
	N ₂	0,6711	0,7668	0,8788	0,9848	1,0670	1,1886	1,3852	1,7699	2,1468
	M	0,7595	0,8367	0,9323	1,0273	1,1025	1,2148	1,4009	1,7721	—
$p = 10$	H ₂	0,8011	0,8762	0,9709	1,0648	1,1396	1,2520	1,4365	1,8052	2,1743
	N ₂	0,6368	0,7429	0,8682	0,9854	1,0756	1,2055	1,4122	1,8124	2,1988
	M	0,7817	0,8623	0,9609	1,0589	1,1358	1,2893	1,4372	1,8084	2,1775
$p = 20$	H ₂	0,8658	0,9429	1,0401	1,1354	1,2085	1,3290	1,5129	1,8864	2,2554
	N ₂	0,6855	0,7883	0,9178	1,0380	1,1335	1,2767	1,4991	1,9148	2,3157
	M	0,8449	0,9275	1,0284	1,1276	1,2057	1,3220	1,5140	1,8934	2,2650
$p = 30$	H ₂	0,9369	1,0140	1,1121	1,2074	1,2827	1,4015	1,5870	1,9625	2,3301
	N ₂	0,8109	0,9040	1,0231	1,1385	1,2342	1,3759	1,6025	2,0265	2,4336
	M	0,9214	1,0036	1,1056	1,2096	1,2846	1,4008	1,5942	1,9764	1,9764
$p = 50$	H ₂	1,0852	1,1615	1,2589	1,3548	1,4287	1,5487	1,7334	2,1098	2,4760
	N ₂	1,1005	1,1838	1,2888	1,3974	1,4870	1,6259	1,8474	2,2794	2,6859
	M	1,0954	1,1750	1,2736	—	—	—	—	—	—
$p = 100$	H ₂	1,4539	1,5281	1,6234	1,7196	1,8735	1,9100	2,0938	2,4703	2,8248
	N ₂	1,7964	1,8753	1,9780	2,0820	2,1658	2,3001	2,5121	2,9384	3,3373
	M	1,5379	1,6138	1,7101	—	—	—	—	—	—

Do obliczeń roztworów gazowych można się posłużyć równaniem (14.88), do którego zastępcze współczynniki stałe Beattie proponuje liczyć według wzorów

$$A_o = \left[\sum_{i=1}^n z_i A_{oi}^{1/2} \right]^2,$$

$$B_o = \sum_{i=1}^n z_i B_{oi}, \quad (14.90)$$

$$C_o = \sum_{i=1}^n z_i C_{oi},$$

$$a = \sum_{i=1}^n z_i a_i; \quad b = \sum_{i=1}^n z_i b_i,$$

przy czym $z_i = n_i/n$ udział molowy i -tego składnika w mieszaninie (n_i — ilość kilomoli składnika i -tego; n — ilość kilomoli mieszaniny).

Dla mieszanin gazowych w zasadzie nie ma punktu krytycznego — choć dla każdego oddzielnego składnika istnieje $T_{kr,i}$ i $P_{kr,i}$. Raya proponuje jednak posłużenie się uogólnionymi równaniami (14.83) i (14.85), jeśli wprowadzi się tzw. parametry zredukowane

$$T_r = \frac{T}{T_{psk}}; \quad p_r = \frac{p}{p_{psk}}, \quad (14.91)$$

przy czym T_{psk} i p_{psk} są to tzw. parametry pseudokrytyczne mieszaniny, obliczone z wzorów

$$T_{psk} = \sum_{i=1}^n z_i T_{kr,i}; \quad p_{psk} = \sum_{i=1}^n z_i p_{kr,i}. \quad (14.92)$$

14.4. Termodynamiczne zależności ogólne

Dla rzeczywistych jednorodnych czynników termodynamicznych właściwe funkcje u , s są określone jednoznacznie przez dwa niezależne parametry stanu. Na przykład $u = u(v, T)$; $i = i(p, T)$; $s = s(T, p)$. Różniczki (zupełne) tych funkcji można zgodnie z prawidłami matematyki zapisać

$$\begin{aligned} du &= \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT, \\ di &= \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p dT, \\ ds &= \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp. \end{aligned} \quad (14.93)$$

Ponieważ zgodnie z I z.t. — wzór (7.8) $(\partial u / \partial T)_v = c_v$; $(\partial i / \partial T)_p = c_p$; $(\partial s / \partial T)_p = (\partial q / T dT)_p = c_p / T$, więc układ równań (14.93) przyjmie postać

$$du = c_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv, \quad (14.94)$$

$$di = c_p dT + \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T dp, \quad (14.95)$$

$$ds = \frac{c_p}{T} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp. \quad (14.96)$$

W równaniach tych pierwsze wyrazy sumy prawej strony przedstawiają wpływ temperatury na przyrost odpowiednio u , i , s , drugie wyrazy zaś wpływ pozostałych parametrów, tj. odpowiednio v i p .

14.4.1. Entalpia gazu rzeczywistego

Aby obliczyć entalpię gazu rzeczywistego, należy (14.95) scałkować

$$i = \int_{T_o}^T c_p dT + \int_{p=o}^p \left(\frac{di}{dp} \right)_T dp + i_o, \quad (14.97)$$

przy czym i_o — stała, mająca fizyczne znaczenie entalpii właściwej gazu o temperaturze T_o i $p = 0$.

$(\partial i / \partial p)_T$ da się wyrazić jako funkcja T i v . Zgodnie z I z.t. możemy napisać, gdyż $\bar{d}q = Tds$:

$$ds = \frac{di - v dp}{T} = \frac{di}{T} - \frac{v}{T} dp, \quad (14.98)$$

różniczka ilorazu i/T ma postać

$$d\left(\frac{i}{T}\right) = \frac{di}{T} - i \frac{dT}{T^2}. \quad (14.99)$$

Jeśli odejmiemy stronami (14.99) od (14.98), to otrzymamy

$$d\left(s - \frac{i}{T}\right) = \frac{i}{T^2} dT - \frac{v}{T} dp. \quad (14.100)$$

Otrzymana z lewej strony funkcja $(s - i/T)$ ma charakter funkcji stanu, gdyż s , i , T są funkcjami tylko stanu. Oznaczmy ją przez $\psi = \psi(p, T)$, czyli

$$d\psi = \frac{i}{T^2} dT - \frac{v}{T} dp. \quad (14.101)$$

Zgodnie z prawidłami matematycznymi różniczka $\psi = \psi(p, T)$

$$d\psi = \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial \psi}{\partial p} \right)_T dp. \quad (14.102)$$

Z tożsamościowego porównania (14.101) i (14.102) wynika

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial T}\right)_p = \frac{i}{T^2}; \quad \left(\frac{\partial\psi}{\partial p}\right)_T = -\frac{v}{T}. \quad (14.103)$$

Ponieważ wynik różniczkowania nie zależy od kolejności zmiennej, według której prowadzimy różniczkowanie, więc pochodne mieszane

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial T\partial p} = \frac{\partial^2\psi}{\partial p\partial T}.$$

Wobec tego różniczkując odpowiednio równania (14.103), otrzymamy

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2\psi}{\partial T\partial p} &= \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T, \\ \frac{\partial^2\psi}{\partial p\partial T} &= -\left(\frac{\partial\left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T^2} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right], \end{aligned} \quad (14.104)$$

więc zgodnie z równaniem (14.103)

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (14.105)$$

Jeżeli wstawimy (14.105) do (14.97), to wzór określający entalpię jednorodnego gazu rzeczywistego przyjmie postać

$$i = \int_{T_o}^T c_p dT + \int_{p=0}^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dp + i_o. \quad (14.106)$$

W niskich ciśnieniach gaz rzeczywisty może być traktowany jak półdoskonały. Z tego względu pierwszą całkę prawej strony liczymy przyjmując c_p , gdy $p \approx 0$, co zapiszemy jako c_{p0} .

Wpływ ciśnienia uwzględnia całka druga, która przedstawia nadwyżkę entalpii gazu rzeczywistego nad entalpią i_o gazu półdoskonałego, spowodowaną wpływem ciśnienia. Nadwyżkę tę w sposób uogólniony przedstawiono na rys. 14.23 dla ciśnień podkrytycznych i na rys. 14.24 dla nadkrytycznych.

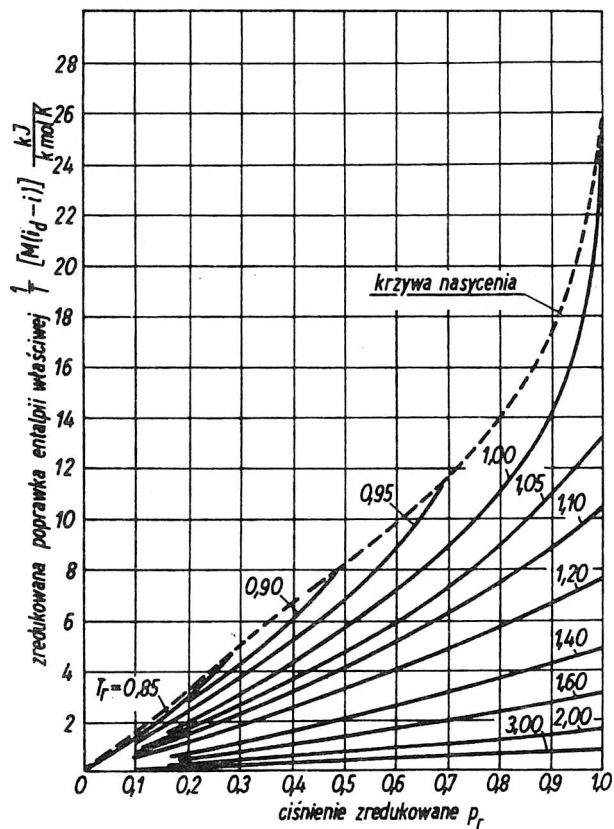
14.4.2. Energia wewnętrzna gazu rzeczywistego

Na podstawie I z.t. można napisać

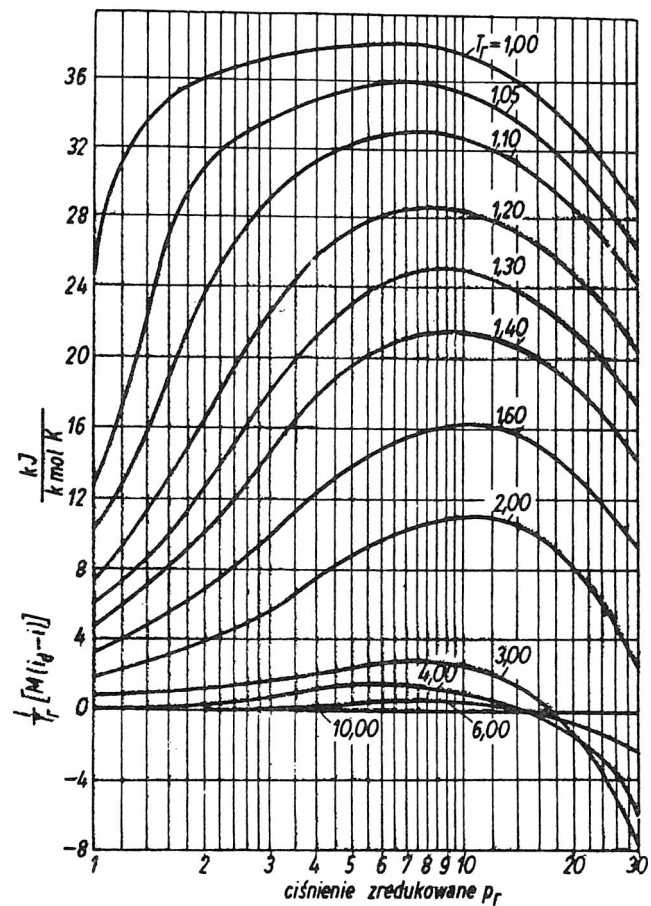
$$Tds = du + pdv, \quad (14.107)$$

czyli

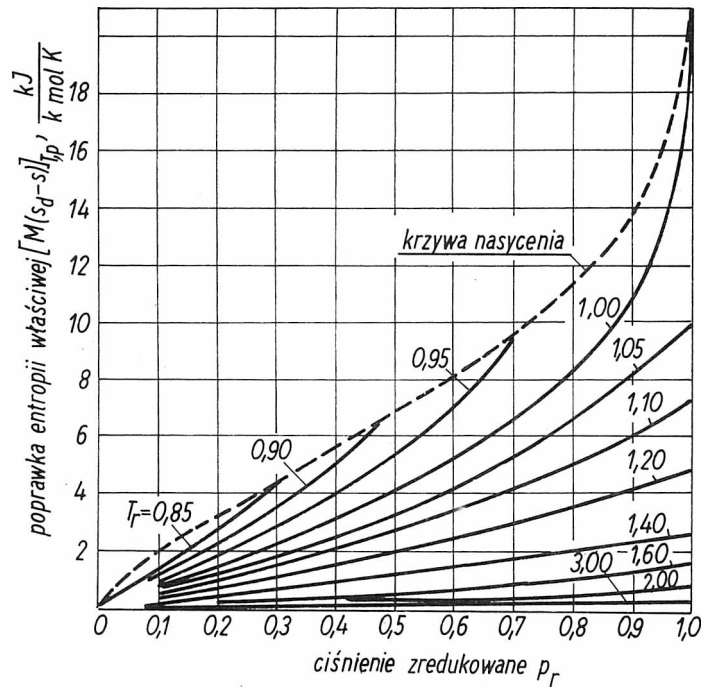
$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dv. \quad (14.108)$$



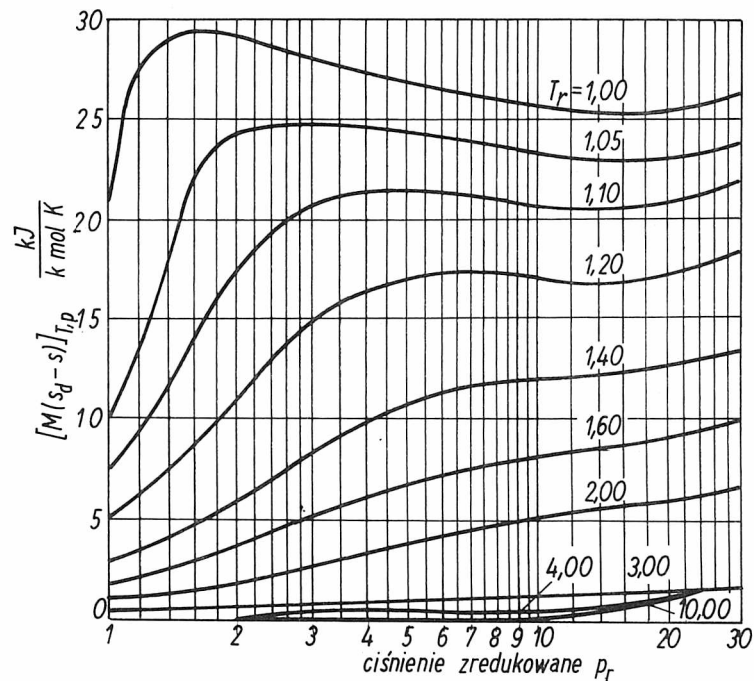
Rys. 14.23. Uogólniona poprawka do obliczenia entalpii gazu rzeczywistego o ciśnieniu podkrytycznym



Rys. 14.24. Uogólniona poprawka do obliczenia entalpii gazu rzeczywistego o ciśnieniu nadkrytycznym



Rys. 14.25. Uogólniona poprawka entropii gazów rzeczywistych dla ciśnień podkrytycznych



Rys. 14.26. Uogólniona poprawka entropii gazu rzeczywistego dla ciśnień nadkrytycznych

Różniczka ilorazu u/T ma postać

$$d\left(\frac{u}{T}\right) = \frac{du}{T} - u \frac{dT}{T^2}. \quad (14.109)$$

Jeśli od (14.108) odejmiemy stronami (14.109) i wyrażenie $s - u/T$ oznaczmy przez $w = w(T, v)$ (funkcja ta jest funkcją stanu), to

$$dw = d\left(s - \frac{u}{T}\right) = \frac{p}{T} dv + u \frac{dT}{T^2}. \quad (14.110)$$

Różniczka zupełna funkcji $w = w(T, v)$ ma postać

$$dw = \left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial w}{\partial v}\right)_T dv. \quad (14.111)$$

Równania (14.110) i (14.111) są tożsame, czyli

$$\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_v = \frac{u}{T^2}, \quad \text{zaś} \quad \frac{\partial^2 w}{\partial T \partial v} = \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T, \quad (14.112)$$

$$\left(\frac{\partial w}{\partial v}\right)_T = \frac{p}{T}, \quad \text{zaś} \quad \frac{\partial^2 w}{\partial v \partial T} = \frac{1}{T^2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right]. \quad (14.113)$$

Ponieważ pochodne mieszane (14.112) i (14.113) są sobie równe, więc otrzymamy

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p. \quad (14.114)$$

Jeśli wstawimy (14.114) do (14.94), to otrzymamy

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] dv, \quad (14.115)$$

z którego po scałkowaniu otrzymamy wzór do obliczania energii wewnętrznej gazu rzeczywistego

$$u = \int_{T_o}^T c_{v_o} dT + \int_{v=\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] dv + u_o, \quad (14.116)$$

przy czym u_o stała; ma ona sens energii wewnętrznej gazu w warunkach odniesienia $T = T_o$ i $v = \infty$. Gaz, którego $v = \infty$, jest gazem półdoskonałym. Wtedy $c_v = c_{v_o}$ i zależy tylko od temperatury. Z tego względu już we wzorze (14.116) zamiast c_v wstawiono wartość c_{v_o} .

Druga całka prawej strony równania (14.116) określa wpływ objętości gazu rzeczywistego na energię wewnętrzną. $(\partial p / \partial T)_v$ należy określić z równania stanu.

Przykład. Określić wzór do obliczania energii wewnętrznej gazu, dla którego jest słuszne równanie stanu van der Waalsa. Zgodnie z (14.71)

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}. \quad (a)$$

Różniczkując według T , gdy $v = \text{idem}$, otrzymamy

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}, \quad \text{zaś} \quad T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{RT}{v-b} = p + \frac{a}{v^2}. \quad (b)$$

Po wstawieniu równania (b) do (14.116)

$$u = \int_{T_0}^T c_{v0} dT + \int_{v=\infty}^v \frac{a}{v^2} dv + u_0. \quad (c)$$

Po wykonaniu całkowania według v , równanie do obliczenia energii wewnętrznej gazu van der Waalsa przyjmie postać

$$u = \int_{T_0}^T c_{v0} dT - \frac{a}{v} + u_0. \quad (14.117)$$

Z równania tego widać to, co poprzednio postulowaliśmy, że gdy $v = \infty$, $u = u(T)$, mamy więc wtedy do czynienia z gazem półdoskonałym.

14.4.3. Entropia gazu rzeczywistego

Jeżeli funkcję stanu $\varphi = i - Ts$, zwaną entalpią swobodną, zróżniczkujemy, to

$$d\varphi = di - Tds - sdT. \quad (14.118)$$

Zgodnie z drugą postacią I z.t. $di - Tds = vdp$, zatem

$$d\varphi = vdp - sdT. \quad (14.119)$$

Ponieważ φ jest funkcją stanu, więc dla rzeczywistego jednorodnego czynnika termodynamicznego jest ona jednoznacznie określona przez dwa parametry. Rozważmy $\varphi = \varphi(T, p)$.

Różniczka zupełna tej funkcji

$$d\varphi = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T dp; \quad (14.120)$$

równania (14.119) i (14.120) muszą być tożsamościowo spełnione, więc

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = -s, \quad \text{czyli} \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial p} = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T, \quad (14.121)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T = v, \quad \text{czyli} \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (14.122)$$

Pochodne mieszane (14.121) i (14.122) są sobie równe, przeto

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (14.122a)$$

Jeżeli (14.122a) wstawimy do (14.96), to

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp. \quad (14.123)$$

Po scałkowaniu (14.123) otrzymamy

$$s = \int_{T_o}^T \frac{c_{po}}{T} dT - \int_{p_o \rightarrow 0}^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \right] + s_o, \quad (14.124)$$

wzór służący do obliczenia właściwej entropii rzeczywistego jednorodnego czynnika termodynamicznego, przy czym s_o – stała mająca sens wartości entropii właściwej w warunkach T_o i $p \rightarrow 0$. Gdy $p \rightarrow 0$, wówczas gaz staje się półdoskonały. Dlatego w pierwszym składniku sumy prawej strony, ujmującym wpływ temperatury na energię, wstawiono c_{po} zamiast c_p . Gdy $p \rightarrow 0$, wówczas druga całka prawej strony (14.124) dąży do $-\infty$, a stała s_o do $+\infty$. Aby uniknąć tych trudności, a jednocześnie za dolną granicę całkowania móc przyjąć 0, postąpimy następująco: Dla gazu półdoskonałego $v = RT/p$, więc

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}, \quad (14.125)$$

co po wstawieniu do (14.124) daje wzór służący do obliczenia właściwej entropii s_d gazu półdoskonałego

$$s_d = \int_T^{T_o} \frac{c_{po}}{T} dT - R \int_{p \rightarrow 0}^p \frac{dp}{p} + s_o. \quad (14.126)$$

Po odjęciu stronami (14.124) od (14.125) otrzymamy wzór nadwyżki entropii gazu półdoskonałego nad entropią rzeczywistego czynnika termodynamicznego

$$(s_d - s)_{T_p} = \int_o^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \frac{R}{p} \right] dp. \quad (14.127)$$

Nadwyżka ta ma wartość wyraźną także, gdy $p_o = 0$ i w postaci zredukowanej jest przedstawiona na rys. 14.25 i 14.26, odpowiednio dla zredukowanych ciśnień podkrytycznych i nadkrytycznych.)

14.4.4. Ciepło właściwe (właściwa pojemność cieplna)

c_p , c_v i $(c_p - c_v)$ gazów rzeczywistych

Jeżeli równanie (14.96) zróżniczkujemy według T , gdy p jest stałe, to otrzymamy

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}. \quad (14.128)$$

Pochodne mieszane równania (14.128) i (14.122) mają postać

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial p} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T \quad \text{oraz} \quad \frac{\partial^2 s}{\partial p \partial T} = - \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p. \quad (14.129)$$

Z porównania otrzymamy

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \quad (14.130)$$

równanie podające wpływ ciśnienia na ciepło właściwe c_p . Z całkowania (14.130) według p (pamiętając, że lewa strona jest pochodną cząstkową gdy T jest stałe), otrzymamy wzór

$$c_p = - \int_0^p \left(T \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp + f(T), \quad (14.131)$$

w którym $f(T)$ ma sens $c_p(T) = c_{p0}$, gdy $p = 0$, czyli wzór ciepła właściwego gazu półdoskonałego. Ostatecznie wzór określający c_p gazu rzeczywistego przyjmie postać

$$c_p = c_{p0} - \int_0^p \left(T \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp. \quad (14.132)$$

Postępując podobnie można wykazać, że wzór (14.133) otrzymamy zamieniając we wzorze (14.128) indeksy p na v , czyli

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v. \quad (14.133)$$

Po scałkowaniu (14.133) otrzymamy wzór określający c_v gazu rzeczywistego

$$c_v = c_{v0} - \int_{v=0}^v \left(T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v dv, \quad (14.134)$$

przy czym c_{v0} – ciepło właściwe gazu półdoskonałego w stałej objętości $c_v = c_v(T) = c_{v0}$, gdy $v \rightarrow \infty$.

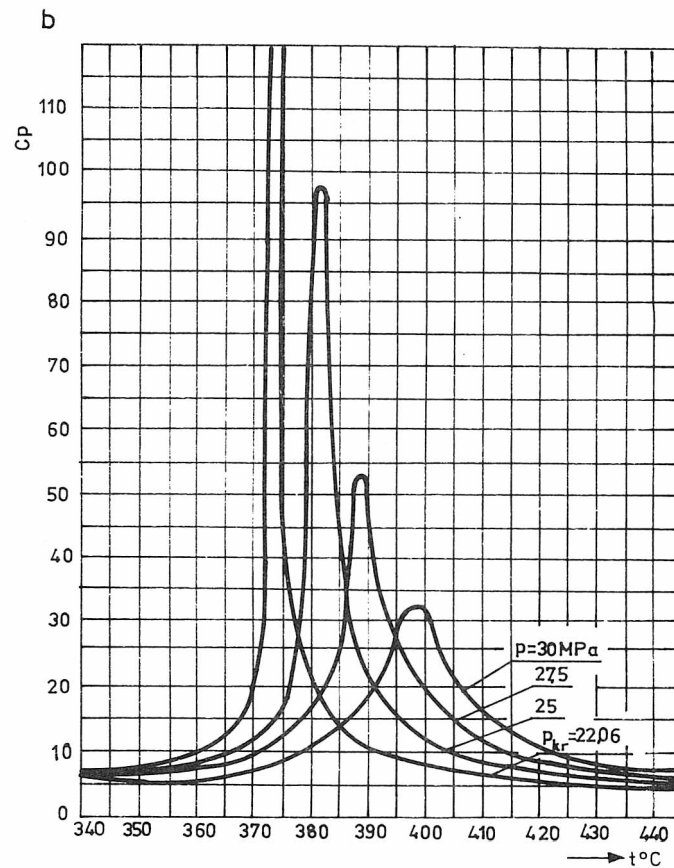
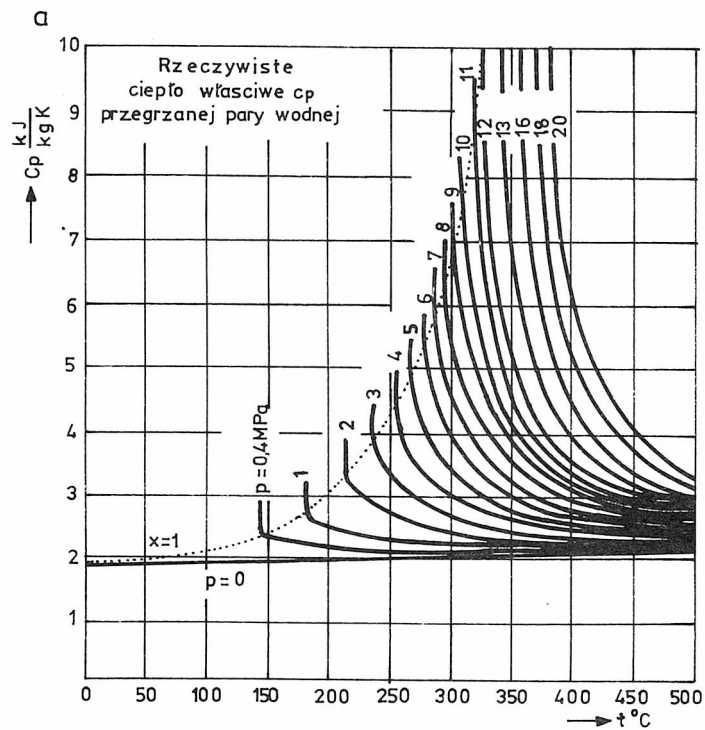
Wzór (7.13), słuszny dla gazów rzeczywistych, można przedstawić w postaci

$$c_p - c_v = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \quad (14.135)$$

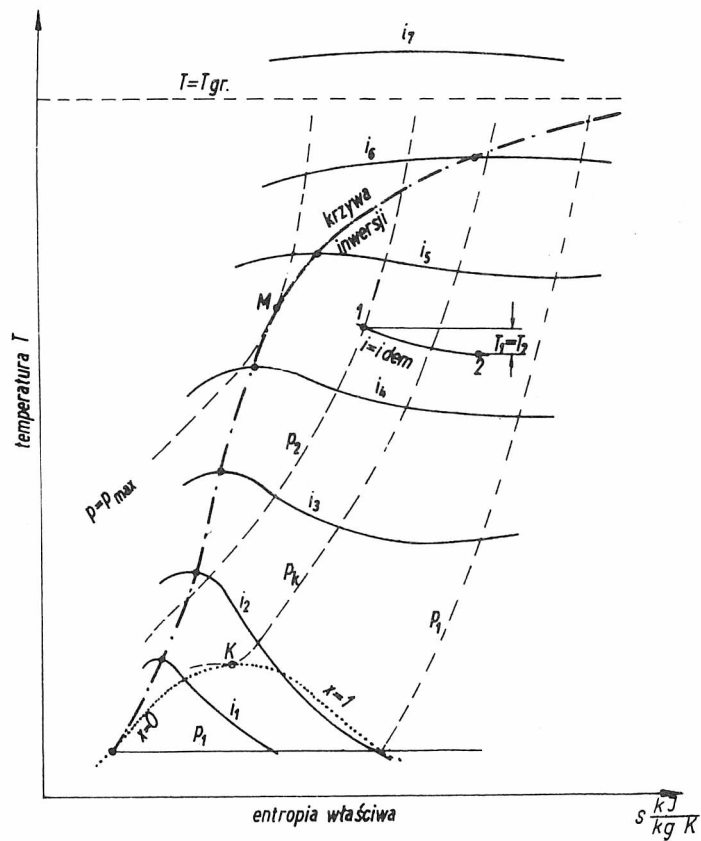
i po wstawieniu do niego (14.114) otrzymamy wzór różnicy $c_p - c_v$ dla gazów rzeczywistych

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2. \quad (14.136)$$

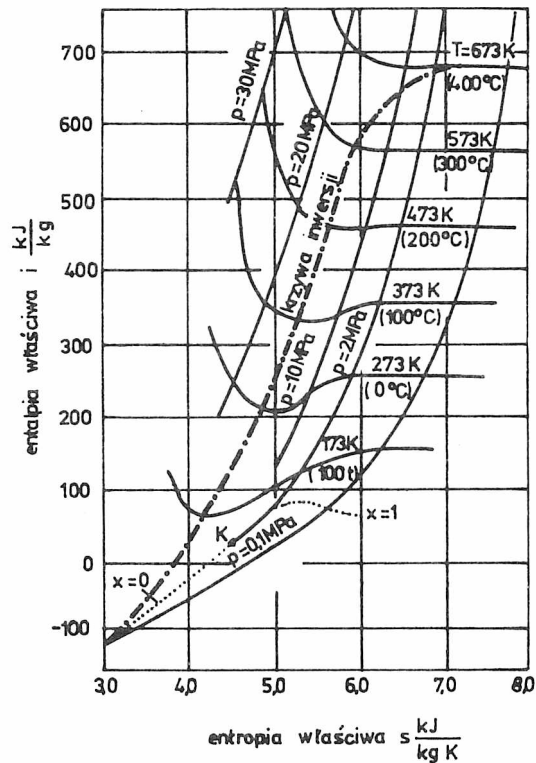
$(\partial p / \partial v)_T$ i $(\partial v / \partial T)_p$ należy wyliczyć z równania stanu gazu.



Rys. 14.27. Ciepło właściwe pary wodnej dla ciśnień: a – podkrytycznych, b – nadkrytycznych



Rys. 14.28. Krzywa inwersji w układzie $T-s$



Rys. 14.29. Krzywa inwersji w układzie $i-s$

Dla gazów rzeczywistych c_p w punkcie krytycznym przyjmuje wartość $c_p = c_{pkr} = \infty^*)$, (rys. 14.27).

14.5. Zjawisko Joule'a-Thomsona

Zmianę temperatury gazu podczas dławienia izentalpowego nazywamy zjawiskiem Joule'a-Thomsona. Zjawisko to może być dodatnie (tzn. temperatura gazu się obniża) lub ujemne.

Różniczkowym współczynnikiem σ zjawiska Joule'a-Thomsona nazywamy wyrażenie

$$\sigma = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_i. \quad (14.137)$$

Posługując się (14.95), gdy $i = \text{idem}$ ($di = 0$), możemy napisać

$$c_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_i = - \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T. \quad (14.138)$$

Jeżeli (14.105) wstawimy do (14.138) i przekształcimy, to otrzymamy wzór określający różniczkowy współczynnik zjawiska Joule'a-Thomsona

$$\sigma = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_i = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right], \quad (14.139)$$

w którym $(\partial v / \partial T)_p$ określa się z równania stanu.

Średnim współczynnikiem σ_{sr} zjawiska Joule'a-Thomsona nazywa się

$$\sigma_{sr} = \left(\frac{T_1 - T_2}{p_1 - p_2} \right)_i. \quad (14.140)$$

*) Zgodnie z I z.t. $cdT = du + pdv$, więc $c = (du + pdv)/dT$, dla przemiany izobarycznej

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Pamiętając, że $(\partial u / \partial T \partial v)_p = (u/T)_p$, możemy napisać

$$c_p = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_p + p}{\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p},$$

ponieważ w punkcie krytycznym $(\partial T / \partial v)_p = 0$, więc $c_{pkr} = \infty$.

Między (14.137) i (14.140) występuje związek

$$\sigma_{sr} = -(p_1 - p_2) \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_i dp. \quad (14.141)$$

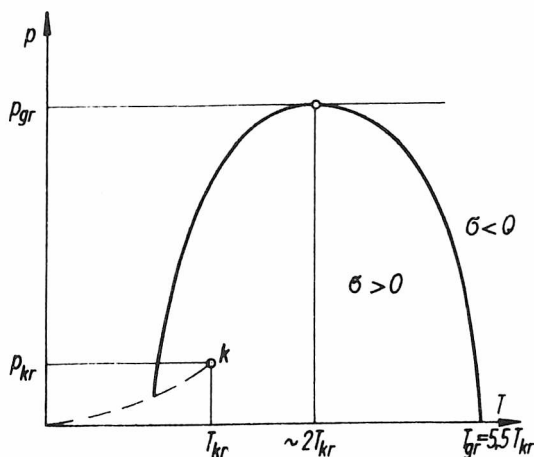
Jak wynika ze wzoru (14.139), dodatnie zjawisko Joule'a-Thomsona uzyskuje się, gdy $T(\partial v / \partial T)_p > v$, ujemne — gdy $T(\partial v / \partial T)_p < v$. Stany, w których $T(\partial v / \partial T)_p = v$, nazywamy punktami inwersji. W tych punktach zjawisko nie występuje, mówimy że współczynnik σ jest zerowy. Statystyczna interpretacja zjawiska Joule'a-Thomsona jest następująca: Energia wewnętrzna gazów rzeczywistych, gdy pominiemy energie pozamechaniczne,

$$U = E_k + E_p. \quad (14.141a)$$

Dławienie polega na zwiększeniu objętości bez wykonania pracy zewnętrznej (p. 13.1.1). Zwiększenie objętości powoduje zwiększenie r odległości między cząsteczkami, co zmienia E_p . Zgodnie z rys. 14.1, dla gazów znajdujących się w stanach, w których $r < r_o$, zwiększanie objętości prowadzi do zmniejszenia E_p , wtedy E_k rośnie i rośnie temperatura gazu — współczynnik σ jest ujemny. Stany takie w przeciętnych temperaturach spotyka się dla gazów o bardzo małych cząsteczkach (H_2 , He). Dalsze zwiększanie objętości powodujące, że $r > r_o$ zmienia znak współczynnika zjawiska Joule'a-Thomsona. Gdy $r = r_o$, wówczas występuje punkt inwersji.

Punkty inwersji dla danego gazu wyznaczają tzw. krzywą inwersji, przedstawioną w różnych układach odniesienia na rys. 14.28–14.30.

Z rysunku 14.30 wynika, że krzywa inwersji jest w układzie p – T ograniczona przez p_{gr} i T_{gr} (tab. 14.9). Linia ta rozgranicza dla danego czynnika obszary o dodatniej i ujemnej wartości współczynnika zjawiska Joule'a-Thomsona. Linia kreskowana przedstawia linię nasycenia. Na wykresie T – s krzywa inwersji przecho-



Rys. 14.30. Krzywa inwersji w układzie p – T

Graniczna temperatura inwersji

Gaz	Temperatura krytyczna T_{kr} K	Graniczna temperatura inwersji T_{gr}	$\frac{T_{gr}}{T_k}$
Powietrze	132,6	760	5,7
Wodór	33,2	200	6,0
Hel	5,19	40	7,5

dzi przez maksima izentalp. Izobara $p = p_{\max}$ i izoterma $T = T_{gr}$ są styczne do linii inwersji. W układzie $i-s$ linia ta przechodzi przez minima izoterm. Jeżeli $p < p_{gr}$, to na izobarze występują 2 punkty inwersji (patrz rys. 14.30). Na wykresie $i-s$ pierwszy punkt występuje w minimach izoterm (rys. 14.29), drugi występuje w maksimach.

14.6. Równanie Clapeyrona-Clausiusa

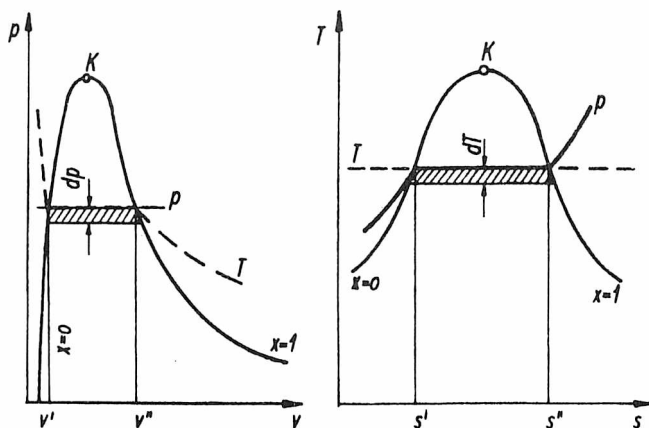
Rozpatrzmy ten sam obieg elementarny w układzie $p-v$ i $T-s$ przedstawiony na rys. 14.31. Zgodnie z równaniem (11.2) pola tych obiegów są równe. Możemy więc zapisać

$$(s'' - s') dT_n = (v'' - v') dp_n. \quad (14.142)$$

Ponieważ $s'' - s' = r/T$, więc wykorzystując to w równaniu (14.142) po przekształceniu otrzymamy,

$$\frac{dp_n}{dT_n} = \frac{r}{(v'' - v') T}, \quad (14.143)$$

równanie Clapeyrona-Clausiusa.

Rys. 14.31. Obieg elementarny w układzie $p-v$ i $T-s$

14.6.1. Równanie linii nasycenia, $p_n = p_n(T_n)$

Dla niezbyt wysokich ciśnień $v' \ll v''$, zaś $v'' \approx RT/p$, gdyż nasycona para sucha w zakresie małych ciśnień dość dokładnie spełnia równanie stanu Clapeyrona. Równanie (14.143) przyjmie postać

$$\frac{1}{p_n} \frac{dp_n}{dT_n} = \frac{r}{RT_n^2} = \frac{d(\ln p_n)}{dT_n}. \quad (14.144)$$

W omawianym zakresie ciśnień empiryczna zależność ciepła parowania od temperatury nasycenia da się przedstawić jako

$$r = a + bT_n. \quad (14.145)$$

Jeśli (14.145), wstawimy do (14.144), to otrzymamy

$$d(\ln p_n) = \left(\frac{a}{RT_n^2} + \frac{b}{RT_n} \right) dT_n. \quad (14.146)$$

Po scałkowaniu otrzymamy wzór

$$\ln p_n = -A \frac{1}{T_n} + B \ln T_n + C \quad (14.147)$$

podający przebieg linii nasycenia $p_n = p_n(T_n)$ w układzie p - T w zakresie niedużych ciśnień.

W równaniu (14.147)

$$A = \frac{a}{R}, \quad B = \frac{b}{R},$$

a C jest stałą całkowania.

14.6.2. Ciepło przemiany fazowej^{*)}

Ciepło r przemiany fazowej, traktowane ogólnie jako $r(p, T)$, ma różniczkę

$$dr = \left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial r}{\partial p} \right)_T dp, \quad (14.148)$$

co przedstawimy w postaci

$$\frac{dr}{dT} = \left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial r}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT}. \quad (14.149)$$

^{*)} Dla systemu jednoskładnikowego ciepło przemiany fazowej o stałym ciśnieniu od $x = 0$ do $x = 1$, równe r i nazywane ciepłem parowania, zależy tylko od p lub tylko od T . Tutaj r odnosi się także do innych przemian w obszarze dwufazowym, niekoniecznie jednoskładnikowych, więc rozważane $r = r(T, p)$.

Ciepło r parowania izobarycznego, zgodnie z I z.t., jest równe $r = i'' - i'$, a zgodnie z definicją ciepła właściwego dla przemiany izobarycznej $(dq/dT)_p = (di/dT)_p = c_p$ (rozdz. 6); można więc je przedstawić w postaci

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial(i'' - i')}{\partial T}\right]_p = c_p'' - c_p' \quad (14.150)$$

jako różnicę ciepł właściwych pary na liniach stałego stopnia suchości, $x = 0$ i $x = 1$.

Posługując się równaniem (14.105) można $(\partial r/\partial p)_T$ przekształcić do postaci

$$\left(\frac{\partial r}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial(i'' - i')}{\partial p}\right]_T = v'' - v' - T \left[\frac{\partial(v'' - v')}{\partial T}\right]_p, \quad (14.151)$$

w której $v'' - v'$ przyrost objętości w przemianie fazowej. Po wstawieniu (14.151) i (14.150) do równania (14.149) otrzymamy

$$\frac{dr}{dT} = c_p'' - c_p' + \left\{ v'' - v' - T \left[\frac{\partial(v'' - v')}{\partial T}\right]_p \right\} \frac{dp}{dT}. \quad (14.152)$$

Dla par nasyconych dp/dT wyraża równanie (14.143) Clapeyrona-Clausiusa. Ostatecznie

$$\frac{dr}{dT} = c_p'' - c_p' + \frac{r}{T} \left\{ 1 - \frac{T}{v'' - v'} \left[\frac{\partial(v'' - v')}{\partial T}\right]_p \right\}. \quad (14.153)$$

Jest to wzór, który po scałkowaniu według T daje zależność $r(T)$ w postaci uwikłanej.

Jeżeli rozpatrujemy przemiany fazowe między fazami stałymi lub ciekłymi (tzw. fazami skondensowanymi), to $[\partial(v'' - v')/\partial T]_p = 0$, czyli

$$\frac{dr}{dT} = c_p'' - c_p' + \frac{r}{T} \quad (14.154)$$

jest wzorem dla przemian między fazami skondensowanymi (przemiany alotropowe, zamarzanie, topnienie).

Dla sublimacji i resublimacji można przyjąć $v' \ll v''$. Posługując się równaniem stanu Clapeyrona dla pary nasyconej suchej można wykazać, że $T/v''(\partial v/\partial T)_p = 1$. Otrzymamy wówczas

$$\frac{dr}{dT} = c_p'' - c_p'. \quad (14.155)$$

Jest to wzór pochodnej ciepła r parowania według T dla przemiany fazowej między fazą stałą a gazową.

15. Ciecze i ciała stałe

15.1. Ciecze, gazy, ciała stałe

Stan ciekły substancji jest stanem pośrednim między stałym a gazowym. Ma cechy zarówno jednego, jak i drugiego. Równanie van der Waalsa, opisujące w sposób przybliżony stan gazowy, opisuje także stan ciekły. Dla ciał stałych energia wewnętrzna cząsteczek składa się z energii ruchów oscylacyjnych i energii potencjalnej. Cząsteczki nie mają możliwości opuszczania swoich położeń równowagi, w których są utrzymywane siłami międzycząsteczkowymi, przy czym przy idealnej budowie krystalicznej wszystkie tzw. miejsca obsadzeń są zajęte. W budowie bezpostaciowej nie jest to zazwyczaj spełnione. Ponieważ w ciałach stałych praktycznie nie ma przemieszczenia cząsteczek mimo istniejących ruchów oscylacyjnych, więc w ciałach tych dyfuzja praktycznie nie istnieje (może zachodzić sporadyczne przemieszczanie atomów lub cząsteczek w nieregularnych upakowaniach w kryształach i ciałach bezpostaciowych).

Na skutek ogrzewania ruch oscylacyjny wzrasta, co powoduje termiczną rozszerzalność objętościową ciał i opuszczanie ich przez poszczególne cząsteczki, mające odpowiednio dużą energię ruchu oscylacyjnego. Cząsteczki te stają się lotne i zachodzi zjawisko sublimacji (patrz rozdz. 13). Jeżeli w całej masie cząsteczki wykazują dużą energię oscylacji, to na skutek zwiększonych odległości między cząsteczkami siły międzycząsteczkowe maleją i cząsteczki zmieniają położenie równowagi. Ciało stałe ulega topnieniu i przechodzi w stan ciekły. W tym stanie, oprócz energii potencjalnej i ruchu oscylacyjnego, pojawia się energia kinetyczna cząsteczek, lecz prędkości nie są duże w porównaniu z prędkościami w gazach. Siły międzycząsteczkowe są znaczne i wobec małej energii kinetycznej uniemożliwiają rozbieganie się cząsteczek. Z tego względu gęstość cieczy niewiele się różni od gęstości ciała stałego — mówimy wtedy o tzw. fazach skondensowanych (cieczach i ciałach stałych). Przechodzenie ze stanu stałego w ciekły mniej zmienia właściwości substancji niż przejście w niskich ciśnieniach ze stanu ciekłego w stan gazowy (w wysokich ciśnieniach krytycznych i nadkrytycznych znika skokowa zmiana między stanem ciekłym i gazowym). Z tego względu ciecz w dużej mierze powinna wykazywać właściwości ciała stałego. Rozpatrując izotermie van der Waalsa o niskich temperaturach zauważamy ujemne ciśnienie (patrz rys. 14.19). Wskazuje to na istnienie stanu naprężeń rozciągających w cieczach, co stwierdzono doświadczalnie; są to cechy ciała stałego.

Badając strukturę cieczy promieniami Roentgena stwierdzono również rozmytą strukturę krystaliczną niektórych cieczy, zwłaszcza w stanach bliskich stanom przekroczenia. Świadczy to o tym, że mimo płynności istnieją przez pewien krótki czas stany tzw. życia osiadłego cząsteczek jak w ciele stałym, które następnie zmieniają swoje położenie.

Już Maxwell zwrócił uwagę na to, że stan napięcia wewnętrznego, wywartego na ciała stałe i płynne przez siły zewnętrzne nie znika od razu po zdjęciu działania sił, lecz trwa jakiś czas, zwany czasem relaksacji^{*)}. Jeśli na ciecz działają siły, których czas działania jest krótszy od czasu relaksacji, to ciecze zachowują się jak ciała stałe i mogą w nich wtedy występować naprężenia rozciągające. Równocześnie ciecze wykazują właściwości gazów. Częsteczki mają energię kinetyczną ruchu postępowego, co umożliwia zjawisko dyfuzji podobnie jak w gazach, choć o dużo mniejszej intensywności. W cieczach, podobnie jak w gazach, występują tzw. ciśnienie wewnętrzne, którego nadwyżkę nad ciśnieniem zewnętrznym liczy się podobnie jak w gazach jako a/v^2 . Ciśnienie wewnętrzne jest wywołane tzw. napięciem powierzchniowym. Także w cieczach można mówić o objętości b własnej cząsteczek i objętości $v-b$ swobodnej dla ruchu. Z tego względu dla cieczy można z przybliżeniem stosować równanie van der Waalsa.

Przejście od stanu ciekłego w gazowy można wyjaśnić następująco: Podczas ogrzewania cieczy rośnie energia kinetyczna ruchu postępowego i oscylacji, powodująca rozszerzalność objętościową cieczy. Siły przyciągania międzycząsteczkowego maleją, lecz rośnie energia kinetyczna powodująca ruch bezwładnościowy. Napięcie powierzchniowe, wspomagające utrzymanie cząsteczek cieczy w gęstym upakowaniu, maleje. Siły bezwładnościowe osiągają taką wartość, że dalsze dostarczanie ciepła powoduje, iż cząsteczki zaczynają licznie opuszczać ciecz w stałej objętości — wrzec i mając duże prędkości rozbiegają się wypełniając całe naczynie — przestrzeń nad cieczą. Stają się gazem. Pojawia się tzw. droga swobodnego przelotu, czego w cieczach w zasadzie nie ma.

Wrzenie powierzchniowe może występować w temperaturach niższych od temperatury wrzenia i polega na tym, że w zbiorowisku cząsteczek cieczy znajdują się takie cząsteczki, których energia wewnętrzna (kinetyczna i oscylacji) jest wystarczająca do pokonania sił przyciągania i wówczas mogą one odparować. W razie nasycenia przestrzeni nad cieczą parami (stan równowagi), ilość cząsteczek opuszczających ciecz jest równa ilości cząsteczek pary stających się cieczą.

15.2. Napięcie powierzchniowe

Siły działające na cząsteczki znajdujące się wewnątrz cieczy (siły spójności-międzcząsteczkowe) są równoważone działaniem cząsteczek położonych wokół danej cząsteczki. Siły działające natomiast na cząsteczki leżące na powierzchni cieczy i blisko powierzchni nie są równoważone i są dodatkowo przyciągane przez ciecz znajdującą się wewnątrz jej objętości (rys. 15.1). Powoduje to dodatkowe napięcie,

^{*)} $\sigma_\tau = \sigma_0 e^{-\tau/\tau_0}$, przy czym σ_τ — naprężenie po czasie τ , σ_0 — naprężenie w chwili początkowej, τ_0 — czas relaksacji.

zwane napięciem powierzchniowym. Działanie napięcia powierzchniowego jest podobne do działania jak gdyby cienkiej sprężystej błonki naciągniętej na czynnik znajdujący się wewnątrz błonki.

Wartość napięcia powierzchniowego można stwierdzić doświadczalnie, mierząc siłę K potrzebną do rozciągnięcia błonki długości l o przesunięcie ds (rys. 15.2). Współczynnik σ napięcia powierzchniowego jest równy K/l i mierzony w jednostkach siły na jednostkę długości.

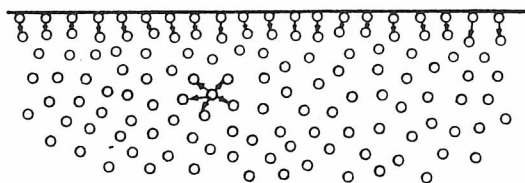
Wykonana praca

$$dL_p = Kds = l\sigma_p ds = \sigma_p dF, \quad (15.1)$$

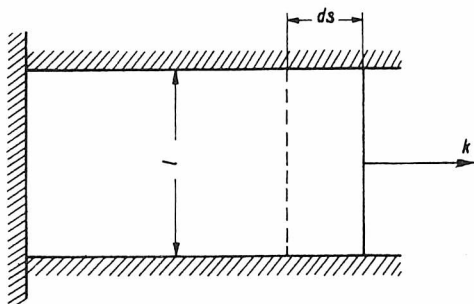
przy czym dF – wzrost powierzchni błonki, który powoduje wzrost dE_{pow} tzw. energii powierzchniowej

$$dE_{pow} = \sigma_p dF \quad \text{lub} \quad \sigma_p = \frac{dE_{pow}}{dF}. \quad (15.2)$$

Ciecz znajduje się w stanie równowagi w warunkach minimum energii powierzchniowej, tj. minimum powierzchni danej objętości. Naturalnym więc kształtem cieczy jest kształt kulisty. Kształt ten jest deformowany siłami ciężkości i jedynie drobne kropelki, w których siły ciężkości wobec sił napięcia powierzchniowego nie są znaczne, zachowują kształt kulisty. W specjalnych warunkach da się zachować kształt kulisty nawet większych objętości cieczy, np. krople oleju w wodnym roztworze alkoholu, tak dobranym, by siły ciężkości były zrównoważone siłami wyporu.



Rys. 15.1. Siły oddziaływania na cząsteczki leżące wewnątrz płynu i na powierzchni



Rys. 15.2. Rozciąganie błonki siłą K

Tabela 15.1

Współczynnik σ_p napięcia powierzchniowego cieczy

Ciecz	t °C	$10^3 \sigma_p$ N/m	Ciecz	t °C	$10^3 \sigma_p$ N/m
Rtęć	20	540	Oliwa	20	37
Ołów	20	430	Siarczek węgla	20	32
Woda	0	78	Nafta	20	31
Woda	20	75	Alkohol etylowy	20	26
Woda	100	59	Eter etylowy	20	17

15.2.1. Ciśnienie wywołane napięciem powierzchniowym

Rozpatrzmy ciśnienie spowodowane napięciem powierzchniowym wycinka kulistego powierzchni na ciecz, zawartą pod tą powierzchnią (rys. 15.3).

Siła K pochodząca od napięcia powierzchniowego, a działająca stycznie na cały obwód $2\pi r_k$ wycinka:

$$K = 2\pi r_k \sigma_p, \quad (15.3)$$

przy czym r_k promień (patrz rys. 15.3).

Składowa K' tej siły, wywierająca nacisk na ciecz:

$$K' = K \sin \varphi = \sigma_p 2\pi r_k \sin \varphi \quad (15.4)$$

Ciśnienie wywarte przez nacisk K' na powierzchnię πr_k^2 :

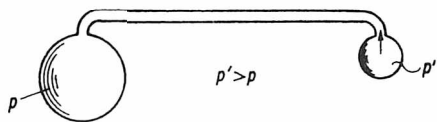
$$p_p = \frac{K'}{F} = \frac{\sigma_p 2\pi r_k}{\pi r_k^2} \sin \varphi = \frac{2\sigma_p}{r_k} \sin \varphi. \quad (15.5)$$

Ponieważ zgodnie z rys. 15.3, $\sin \varphi = r_k/R_k$, przy czym R_k – promień krzywizny, więc ciśnienie p_p wywarte na ciecz przez napięcie powierzchniowe

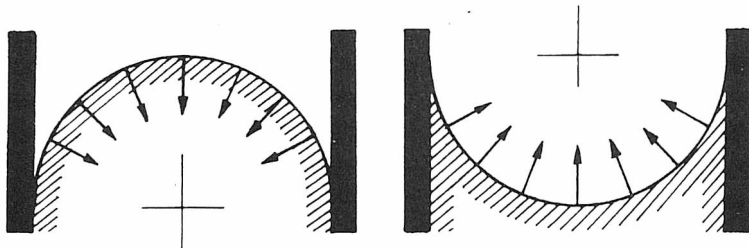
$$p_p = \frac{2\sigma_p}{R_k}. \quad (15.6)$$

Z (15.6) wynika, że ciśnienie wewnętrzne w cieczy jest tym większe, im mniejszy jest promień zakrzywienia powierzchni. To tłumaczy samoczynny proces przepływu cieczy od kropli mniejszej do większej przez rurkę łączącą krople o różnej średnicy (rys. 15.4).

Zakrzywienie wypukłe powierzchni cieczy powoduje wzrost ciśnienia wewnętrznego. Zakrzywienie wklęsłe – jego zmniejszenie (rys. 15.5).



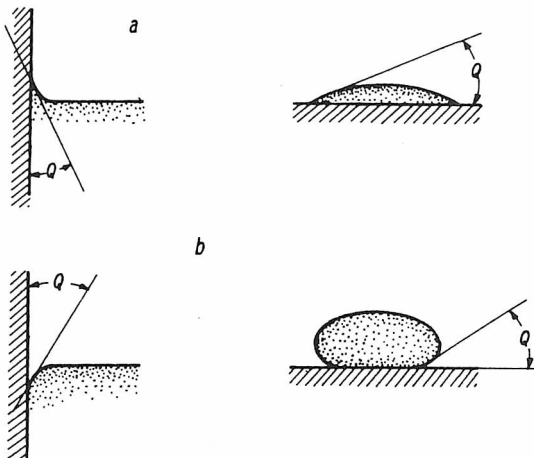
Rys. 15.4. Przepływ cieczy między kroplami



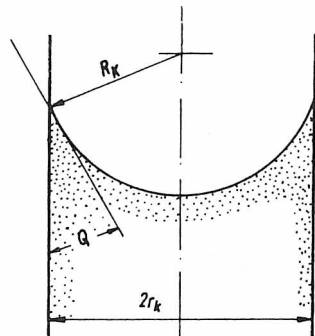
Rys. 15.5. Wpływ napięcia powierzchniowego na ciśnienie cieczy

15.2.2. Właskowatość

Zwilżalność powierzchni ciała stałego przez stykającą się ciecz określa tzw. kąt Θ graniczny (rys. 15.6). Zwilżalność ta powoduje zakrzywienie menisku cieczy w rurkach. Możemy wtedy mówić o promieniu R_k krzywizny (rys. 15.7), który



Rys. 15.6. Zwilżalność powierzchni ciał stałych przez ciecz: a – ciecz zwilżająca, b – ciecz niezwilżająca



Rys. 15.7. Zakrzywienie menisku w kapilarze

zależy od średnicy $d = 2r_k$ rurki i kąta Θ granicznego. Jeśli przyjąć menisk jako czaszę kulistą, to możemy podać związek między krzywizną R_k powierzchni a promieniem r_k rurki

$$r_k = R_k \cos \Theta \quad (15.7)$$

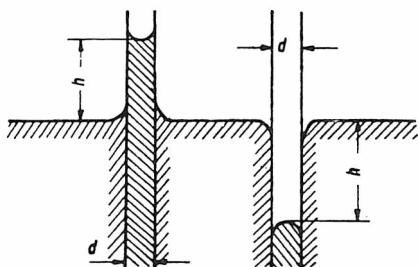
Ciśnienie wywarne przez zakrzywienie R_k powoduje ruch cieczy w rurce. W stanie równowagi ciśnienie $h\gamma$, wywarne przez słup cieczy o wysokości h i ciężarze właściwym γ cieczy w rurce, równa się ciśnieniu p_p pochodzącemu od napięcia powierzchniowego, czyli

$$h\gamma = p_p. \quad (15.8)$$

Ponieważ $\gamma = g\rho$, przy czym ρ – gęstość, g – przyspieszenie ziemskie, p_p zaś określa równanie (15.6), a $R_k = r_k / \cos \Theta$ z (15.7), więc

$$h = \frac{2\sigma_p \cos \Theta}{r_k \rho g} \quad (15.9)$$

(15.9) przedstawia tzw. wznios h kapilarny cieczy.



Rys. 15.8. Wznios kapilarny

Wobec całkowitej zwilżalności, gdy $\Theta = 0$, wzór (15.9) przyjmie postać

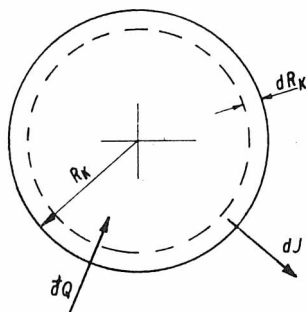
$$h_{\max} = \frac{2\sigma_p}{r_k \rho g}. \quad (15.10)$$

Jeżeli w rurce menisk jest wklęsły, to ciecz podnosi się do wysokości h ponad płaski poziom cieczy w naczyniu. Jeżeli menisk jest wypukły, to poziom w rurce obniża się o h (rys. 15.8).

15.3. Ciepło izotermicznego odparowania nad zakrzywionym meniskiem cieczy

Na skutek odparowania wymiar kropli cieczy o promieniu R_k zmniejsza się o dR_k (rys. 15.9). Powoduje to zmniejszenie objętości kropli o

$$dV = 4 \pi R_k^2 dR_k. \quad (15.11)$$



Rys. 15.9. Zmniejszenie wymiaru kropli z powodu odparowania

Ponieważ obserwujemy odparowanie, gęstość cieczy jest więc równa gęstości ρ' cieczy nasyconej; właściwa energia wewnętrzna jest równa u' . Ubytek objętości cieczy powoduje ubytek dm substancji

$$dm = 4 \pi R_k^2 \rho' dR_k \quad (15.12)$$

oraz ubytek energii wewnętrznej

$$du = -u' dm. \quad (15.13)$$

Ze względu na zmniejszenie o dF powierzchni zewnętrznej kropli zmniejszy się

o dE_{pow} energia powierzchniowa

$$dE_{pow} = \sigma_p dF = \sigma_p \{4 \pi R_k^2 - 4 \pi (R_k + dR_k)^2\}. \quad (15.14)$$

Po rozwinięciu (15.14) i pominięciu różniczek dR_k wyższego rzędu, ubytek energii powierzchniowej

$$dE_{pow} = -8 \sigma_p \pi R_k dR_k. \quad (15.15)$$

Z bilansu energii wynika, że przekazane z zewnątrz dQ ciepło

$$dQ = -u' dm + dE_p + dI, \quad (15.16)$$

przy czym dI – entalpia odparowanej o stanie pary nasyconej suchej cieczy z kropli, czyli

$$dI = i'' dm. \quad (15.17)$$

Jeśli (15.12), (15.13), (15.15) i (15.17) wstawimy do (15.16), to otrzymamy

$$r' dm = -u' dm - 8 \sigma_p \pi R_k dR_k + i'' dm, \quad (15.18)$$

przy czym r' – ciepło izotermicznego odparowania cieczy z kropli.

Jeśli obie strony (15.18) podzielimy przez dm , to otrzymamy

$$r' = -u' - \frac{8 \sigma_p \pi R_k dR_k}{dm} + i''. \quad (15.19)$$

Ponieważ dm jest przedstawione równaniem (15.12), więc po podzieleniu i uporządkowaniu

$$r' = i'' - u' - \frac{2 \sigma_p}{\rho' R_k}, \quad (15.20)$$

$u' \approx i'$, więc $i'' - u' \cong i'' - i' \approx r$ ciepłu parowania cieczy, gdy menisk jest płaski, czyli

$$r' = r - \frac{2 \sigma_p}{\rho' R_k}. \quad (15.21)$$

Ciepło izotermicznego odparowania cieczy z powierzchni cieczy o promieniu R_k zakrzywienia jest mniejsze niż ciepło parowania nad powierzchnią płaską. Dzieje się tak, gdyż energia powierzchniowa jest użyta na odparowanie i z zewnątrz trzeba przekazać mniej ciepła. Z tego względu każda kropla cieczy może mieć taką średnicę, przy której nie może ona istnieć w sposób trwały, gdyż sama energia powierzchniowa wystarczy do jej odparowania.

Średnicę $R_{k \min}$ znajdziemy z (15.21) przyrównując r' do zera

$$R_k \geq \frac{2 \sigma_p}{\rho' r} = R_{k \min}. \quad (15.22)$$

Kropla może istnieć trwale, gdy jej promień jest większy niż $R_{k \min}$.

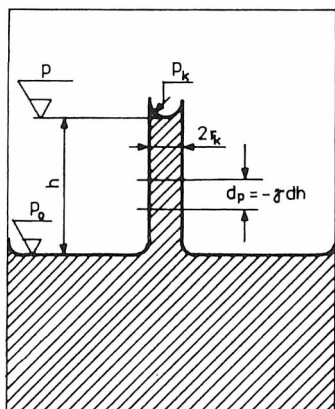
Jeśli mamy do czynienia z meniskiem wklęsłym, to ciepło izotermicznego odparowania będzie większe niż ciepło parowania nad meniskiem płaskim. W równaniu (15.21) należy zmienić znak promienia R_k krzywizny. Dla menisków wklęsłych obowiązują

$$r' = r + \frac{2 \sigma_p}{\rho' R_k}, \quad (15.23)$$

wzór ciepła r' odparowania izotermicznego.

15.4. Ciśnienie pary nasyconej nad zakrzywionym meniskiem

W naczyniu przedstawionym na rys. 15.10, nad meniskiem cieczy znajduje się para danej cieczy. Całość znajduje się w polu grawitacyjnym o stałym przyspieszeniu g . Wskutek napięcia powierzchniowego ciecz w rurce o promieniu r_k podniesie się na wysokość h , zgodnie ze wzorem (2.9), jeśli promień zakrzywienia wklęsłego menisku wynosi R_k . Na wysokości h ciśnienie pary wynosi p i jest mniejsze niż ciśnienie p_o na poziomie menisku płaskiego, gdyż w polu grawitacyjnym ciśnienie gazu o stałej temperaturze zmienia się z wysokością, zgodnie z wzorem barometrycznym^{*)}.



Rys. 15.10. Ciśnienie par nasyconych nad zakrzywioną powierzchnią cieczy

Wynika z tego, że ciśnienie pary nad meniskiem w rurce nie może być równe p_o jak nad meniskiem płaskim, gdyż wtedy – wykorzystując na wysokości h różnicę ciśnień $p_o - p$ – można by zrealizować obieg motoryczny i uzyskać pracę mając jedno tylko źródło ciepła o temperaturze T . Jest to, zgodnie z II z.t., niemożliwe, czyli nad meniskiem ciśnienie musi wynosić p .

Wzór barometryczny

$$p = p_o e^{-gh/RT}, \quad (15.24)$$

w którym R – indywidualna stała gazowa, można przedstawić w postaci

$$\ln \frac{p}{p_o} = -\frac{gh}{RT}. \quad (15.25)$$

^{*)} Ciśnienie spada wraz ze wzrostem h' (rys. 15.10), więc

$$dp = -\gamma dh' = -g\rho dh', \quad (a)$$

przy czym $\gamma = g\rho$ jest ciężarem właściwym pary na dowolnej wysokości h' . Ponieważ zgodnie z równaniem stanu Clapeyrona $\rho = p/RT$, więc otrzymamy

$$dp = -g \frac{p}{RT} dh', \quad (b)$$

stąd

$$\frac{dp}{p} = -\frac{g}{RT} dh'; \quad (c)$$

po scałkowaniu w granicach od p_o do p (wtedy wysokość h' zmienia się od 0 do h), otrzymamy wzór barometryczny

$$\ln \frac{p}{p_o} = -\frac{gh}{RT}. \quad (d)$$

Jeśli za h wstawimy wzór (15.9), to otrzymamy

$$\ln \frac{p}{p_o} = -\frac{2 \sigma_p \cos \Theta}{R_k \rho' RT} \quad (15.26)$$

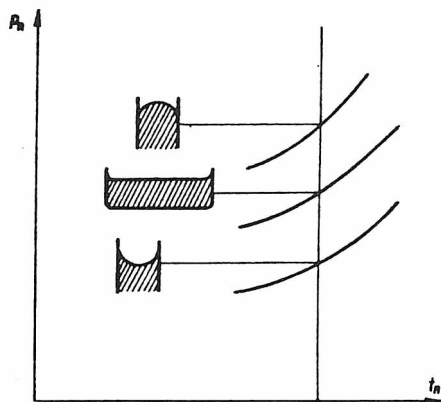
wzór określający zmniejszenie ciśnienia par nasyconych (rys. 15.11) nad meniskiem wklęsłym o promieniu R_k krzywizny. Jeśli mamy do czynienia z całkowitą zwilżalnością ($\Theta = 0$), to promień krzywizny R_k menisku równa się promieniowi r_k rurki (15.7), czyli

$$\ln \frac{p}{p_o} = -\frac{2 \sigma_p}{r_k \rho' RT}. \quad (15.27)$$

Wzór (15.26) i (15.27) przyjmuje postać dla menisków wypukłych, jeśli zmienimy znak krzywizny. Wtedy

$$\ln \frac{p}{p_o} = \frac{2 \sigma_p \cos \Theta}{R_k \rho' RT}, \quad (15.28)$$

$$\ln \frac{p}{p_o} = \frac{2 \sigma_p}{r_k \rho' RT} \quad (15.29)$$



są wzorami określającymi zwiększenie ciśnienia par nasyconych nad meniskiem wypukłym.

Z rozważań wynika, że w równowadze termicznej z parą nie mogą istnieć krople o różnej średnicy. Ciśnienie nasycenia nad kroplami mniejszymi musiałoby być większe (tab. 15.2). W związku z tym krople te muszą odparować, a powstała para skroplić się na kroplach większych, aż do wyrównania średnic (tab. 15.2).

Rys. 15.11. Krzywa nasycenia dla zakrzywionych powierzchni ciecży

Tabela 15.2

Ciśnienie p par nasyconych wody nad powierzchnią kropli o $t = 283$ K i średnicy d , w stosunku do ciśnienia p_o nad meniskiem płaskim

$d, m\mu$	100	50	10	5	2	1
p/p_o	1,02	1,05	1,26	1,59	3,2	10,2

16. Gazy wilgotne

Roztwór gazów, w którym jeden ze składników w obszarze rozpatrywanych stanów może przechodzić przemiany fazowe, nazywamy gazem wilgotnym. Gazy w roztworze, które nie przechodzą przemian fazowych, nazywamy gazem suchym.

Składnik roztworu przechodzący przemiany fazowe nazywamy parą. Najczęściej w roztworze występuje para wodna, lecz może być także dowolna inna para, np. amoniaku.

Do najczęściej spotykanych gazów zaliczamy powietrze wilgotne i spaliny wilgotne.

W zakresie niewysokich ciśnień, w których dla gazów rzeczywistych można stosować prawo Daltona obowiązuje wzór

$$p = p_g + p_p, \quad (16.1)$$

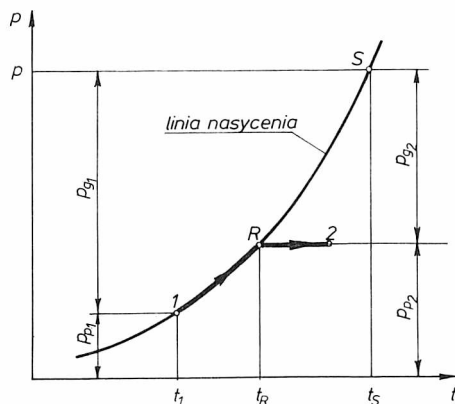
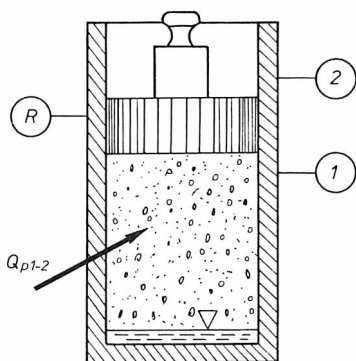
gdzie

p — ciśnienie gazu wilgotnego,

p_g — ciśnienie składnikowe gazu suchego,

p_p — ciśnienie składnikowe pary.

Gdy na skutek podgrzania przy stałym ciśnieniu gazu wilgotnego rośnie jego zawilżenie przez odparowanie cieczy (patrz rys. 16.1), wtedy rośnie ciśnienie p_p



Rys. 16.1. Izobaryczne nawilżanie gazu

pery i musi spadać ciśnienie p_g gazu suchego. W temperaturze T_R ciecz całkowicie odparowała i dalsze grzanie nie powoduje wzrostu ciśnienia składnikowego pary. Utrzymuje się ono na wysokości p_{p2} . Para się przegrzewa. Jeżeli proces odwrócimy, tzn. będziemy chłodzić, to w punkcie R w temperaturze T_R pojawią się pierwsze kropelki cieczy. Punkt R nazywamy punktem rosy. Temperatura T_R punktu rosy jest temperaturą nasycenia pary dla ciśnienia p_{p2} składnikowego pary w gazie wilgotnym.

Maksymalne ciśnienie $p_{p \max}$ pary w gazie wilgotnym o temperaturze T jest równe ciśnieniu p_n nasycenia pary dla tej temperatury.

$$p_{p \max} = p_n. \quad (16.2)$$

Równanie (16.2) obowiązuje wtedy, gdy ciśnienie p gazu wilgotnego nie jest mniejsze od ciśnienia p_p , tzn. dla temperatur T niższych lub równych T_s , gdzie T_s jest temperaturą nasycenia dla ciśnienia p gazu wilgotnego (patrz rys. 16.1).

16.1. Wilgotność gazu, stopień zawilżenia

◌ **Wilgotnością (wilgotnością bezwzględną)** ρ_p gazu nazywamy ilość pary w jednostce objętości gazu. Wilgoć jest więc gęstością pary znajdującej się w gazie wilgotnym

$$\rho_p = \frac{G_p}{V}, \quad (16.3)$$

gdzie

G_p — ilość pary w gazie wilgotnym,

V — objętość gazu.

Maksymalna wilgoć gazu

$$\rho_{p \max} = \rho'' \quad (16.4)$$

jest równa gęstości pary nasyconej suchej o temperaturze gazu.

◌ **Wilgotnością (wilgotnością względną)** φ gazu nazywamy stosunek gęstości ρ_p pary w gazie do maksymalnej wilgoci danego gazu.

$$\varphi = \left(\frac{\rho_p}{\rho''} \right)_T. \quad (16.5)^*)$$

Wilgotność często wyraża się w procentach. Para o niskich ciśnieniach składnikowych (cząstkowych) spełnia równanie Clapeyrona, czyli

$$\rho_p = \frac{p_p}{R_p T}, \quad (16.6)$$

gdzie R_p — indywidualna stała gazowa dla pary,

$$\rho'' = \frac{p_{p \max}}{R_p T} = \frac{p_n}{R_p T}. \quad (16.7)$$

Wilgotność φ można więc wyrazić dzieląc (16.7) przez (16.6)

$$\varphi = \left(\frac{p_p}{p_n} \right)_T. \quad (16.8)$$

*) Nieraz interpretuje się gazy zamglone (mgłę), tj. gazy wilgotne zawierające zawiesinę cieczy w postaci drobnych kropelek jako gaz o $\varphi > 1$. Należy wtedy pamiętać, że nie obowiązuje przy takiej interpretacji wzór (16.8).

Stopniem zawilżenia gazu X nazywamy stosunek ilości pary G_p zawartej w gazie do ilości gazu suchego G_g

$$X = \frac{G_p}{G_g} \frac{\text{kg pary}}{\text{kg gazu suchego}}. \quad (16.9)$$

Stopniem molowym zawilżenia gazu X_n będzie odpowiednio

$$X_n = \frac{n_p}{n_g} \frac{\text{kmol pary}}{\text{kmol gazu suchego}}, \quad (16.10)$$

Stopień molowy zawilżenia gazu wyraża również stosunek ilości um^3 pary/ um^3 gazu suchego.

Stosując równanie Clapeyrona do składników gazu wilgotnego, tj. dla pary i gazu suchego, można napisać

$$p_p V = G_p R_p T \quad (16.11)$$

oraz

$$p_g V = G_g R_g T, \quad (16.12)$$

czyli

$$X = \frac{R_g}{R_p} \frac{p_p}{p_g} = \frac{M_p}{M_g} \frac{p_p}{p - p_p}. \quad (16.13)$$

Zgodnie z (16.8) $p_p = \varphi p_n$ można więc (16.13) wyrazić wzorem

$$X = \frac{M_p}{M_g} \frac{\varphi p_n}{p - \varphi p_n}. \quad (16.14)$$

Jeżeli rozpatrywany gaz wilgotny jest powietrzem zawilżonym parą wodną, to liczby molowe pary i gazu są $M_p = 28,016 \text{ kg/kmol}$, $M_g = 28,96 \text{ kg pow/kmol}$, czyli

$$X = 0,622 \frac{\varphi p_n}{p - \varphi p_n} \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg powietrza suchego}}. \quad (16.15)$$

16.2. Wpływ wysokich ciśnień

Jeżeli gaz wilgotny jest pod wysokim ciśnieniem, to występuje zjawisko, w którym wysokość ciśnienia maksymalnego pary jest określone prawem Pointinga (16.16). Ciśnienie to zależy nie tylko od temperatury, ale i od objętości

$$\left(\frac{\partial p_n}{\partial p} \right)_T = \frac{v'}{v_p}, \quad (16.16)$$

przy czym

v' – objętość właściwa cieczy w stanie nasycenia,

v_p – objętość właściwa pary,

Po przybliżonym rozwiązaniu (16.16) można napisać

$$p_{p \max w} - p_n = (p - p_n) \frac{v'}{v''}, \quad (16.17)$$

gdzie p_n – ciśnienie nasycenia dla temperatury gazu,

$p_{p \max w}$ – ciśnienie maksymalne pary nasyconej w gazie wilgotnym o wysokim ciśnieniu,

v'' – objętość właściwa pary nasyconej suchej o temperaturze gazu.

W tabeli 16.1 zestawiono dla amoniaku (NH_3) ciśnienia maksymalne pary nasyconej w gazie wilgotnym o wysokim ciśnieniu, obliczone ze wzoru (16.17) i pomierzone (liczby podane niżej w tabeli).

Tabela 16.1

Obliczone i pomierzone wartości $p_{p \max w}$ dla amoniaku ([14], t. I)

p	$p_{p \max w}$			
	$t = -40^\circ\text{C}$ $p_n = 718 \text{ hPa}$	$t = -20^\circ\text{C}$ $p_n = 1768 \text{ hPa}$	$t = 0^\circ\text{C}$ $p_n = 4312 \text{ hPa}$	$t = 20^\circ\text{C}$ $p_n = 8572 \text{ hPa}$
10	0,827	2,182	4,901	9,762
	0,810	2,125	4,828	9,476
30	1,017	2,674	6,007	12,015
	1,048	2,450	5,470	12,131
60	1,304	3,409	7,659	15,376
	1,547	4,010	9,100	18,912

Dla gazów o wysokim ciśnieniu, posługując się równaniem (16.8), należy wilgotność liczyć za pomocą wzoru

$$\varphi = \frac{p_p}{p_{p \max w}}. \quad (16.18)$$

16.3. Równanie stanu, entalpia i energia wewnętrzna

16.3.1. Równanie Clapeyrona dla powietrza wilgotnego

Dla niezbyt wysokich ciśnień gaz wilgotny spełnia dość dobrze równanie Clapeyrona. Jeżeli ilość G gazu wilgotnego wyrazimy za pomocą ilości gazu suchego G_g , to możemy napisać

$$G = G_g(1 + X). \quad (16.19)$$

Równanie Clapeyrona przyjmuje więc postać

$$pV = G_g(1+X)RT, \quad (16.20)$$

gdzie, zgodnie z (2.23)

$$R = \frac{R_g + X R_p}{1+X}. \quad (16.21)$$

Dla powietrza zawilżonego parą wodną wzór (16.21) przyjmuje postać

$$R = R_p \frac{0,622 + X}{1+X} = 461,6 \frac{0,622 + X}{1+X}. \quad (16.22)$$

Obliczenia gęstości ρ gazu wilgotnego można dokonać za pomocą równania Clapeyrona, bądź korzystając z zasady addytywności

$$\rho = \rho_p + \rho_g, \quad (16.23)$$

gdzie

$$\rho_p = \varphi \rho_n,$$

ρ_p i ρ_g – gęstość pary i gazu liczone dla składnikowych ciśnień i temperatury gazu wilgotnego.

16.3.2. Entalpia i energia wewnętrzna gazu wilgotnego

W obliczeniach addytywnych znamion stanu (entalpia, energia wewnętrzna i in.) za jednostkę ilości gazu wilgotnego przyjmuje się $1+X$ kg, tzn. 1 kg gazu suchego z przynależną do tej ilości parą. Entalpię tak pomyślanej jednostki masy gazu wilgotnego oznaczamy jako i_{1+X} kJ/kg.

$$i_{1+X} = i_g + X i_p. \quad (16.24)^*)$$

Jednostkową entalpię molową gazu wilgotnego obliczymy za pomocą wzoru

$$(Mi)_{1+X_m} = M_g i_g + X_m (M_p i_p). \quad (16.25)$$

Dla powietrza wilgotnego w przypadku niewielkich zmian temperatury, co występuje w procesach zachodzących w wilgotnym powietrzu, można przyjąć ciepło właściwe c_p o stałym ciśnieniu zarówno dla gazu c_{pg} , jak i pary c_{pp} , jako stałe. Wobec niewielkich wysokości ciśnienia składnikowego pary w gazie p_p ciepło parowania r_o można przyjąć jako zbliżone do $r_{tr} = 2501$ kJ/kg w punkcie potrójnym; $c_{pg} = 1,005$ kJ/(kg·K), $c_{pp} = 1,88$ kJ/(kg·K). Entalpię powietrza wilgotnego można wyrazić wzorem

$$i_{1+X} = c_{pg} t + X(r_o + c_{pp} t), \quad (16.26)^{**})$$

*) Należy zwrócić uwagę, że zarówno i_g , jak i_p należy przyjmować dla tego samego poziomu odniesienia względnej entalpii gazu i pary. To samo dotyczy energii wewnętrznej.

**) Jeżeli mamy do czynienia z procesem spalania w gazach wilgotnych, bilansowanych za pomocą wartości opałowej (p. 19.2.2), to poziom odniesienia względnej entalpii pary należy zmienić. We wzorze (16.26) i dalszych należy opuścić r_o .

a za pomocą wartości liczbowych

$$i_{1+X} = 1,005 t + X(2501 + 1,88 t). \quad (16.27)$$

Po uporządkowaniu wzór określający entalpię niezamglonego powietrza wilgotnego przyjmuje postać

$$i_{1+X} = (1,005 + 1,88 X)t + 2501 X \text{ kJ}/(1 + X) \text{ kg}. \quad (16.28)$$

Entalpię i_w kropeł wody w wilgotnym powietrzu zamglonym liczy się za pomocą wzoru

$$i_w = c_{pw}t = 4,19 t \text{ kJ/kg}, \quad (16.29)$$

gdzie c_{pw} — ciepło właściwe ciekłej wody.

Jeżeli przez X_n oznaczymy stopień zawilżenia gazu samą parą nasyconą suchą (bez kropeł cieczy), a X z uwzględnieniem kropeł, to wzór entalpii powietrza zamglonego można wyrazić wzorem

$$i_{1+X} = i_{1+X_n} + (X - X_n)c_{pw}t, \quad (16.30)$$

lub w zapisie szczegółowym

$$i_{1+X} = 1,005 t + X_n 4,19 t + X(6,07 t + 2501) \text{ kJ}/(1 + X) \text{ kg}. \quad (16.31)$$

Jeżeli do zamglenia dochodzi w temperaturach niższych od temperatury zamarzania cieczy dla ciśnienia składnikowego pary w powietrzu (praktycznie poniżej 0°C), to kropelki cieczy zamarzają; wtedy entalpia i_l kryształków lodu

$$i_l = -r_z + c_l t = -334,1 + 2,09 t, \quad (16.32)$$

gdzie

$r_z = 334,1 \text{ kJ/kg}$ ciepło zamarzania wody,

$c_l = 2,09 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ciepło właściwe lodu.

Entalpię powietrza zamglonego z kryształkami lodu można obliczyć ze wzoru

$$i_{1+X} = i_{1+X_n} + (X - X_n)(c_l t - r_z), \quad (16.33)$$

co po podstawieniu wartości szczegółowych daje

$$i_{1+X} = 1,005 t + X_n(2835,1 + 3,97 t) + X(-334,1 + 2,09 t). \quad (16.34)$$

Entalpię I gazu wilgotnego, znając i_{1+X} , można określić wzorem

$$I = G_g i_{1+X}. \quad (16.35)$$

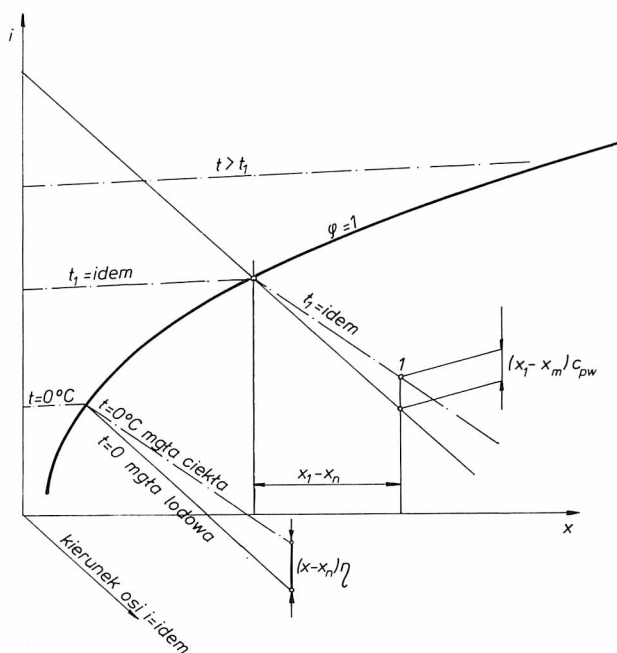
Energię wewnętrzną u_{1+X} gazu wilgotnego oraz energię wewnętrzną całkowitą U liczymy posługując się wzorami (4.7), które w zastosowaniu do tego przypadku przyjmują postać

$$u_{1+X} = i_{1+X} - pv(1 + X); \quad U = G_g u_{1+X}. \quad (16.36)$$

16.4. Wykres i - X powietrza wilgotnego

Dla stałego ciśnienia gazu wilgotnego można sporządzić wykres $i_{1+X} - X$, który po naniesieniu linii $t = \text{idem}$ oraz $\varphi = \text{idem}$ jest bardzo przydatny w rozpatrywaniu procesów zachodzących w wilgotnym powietrzu. Wykresy są najczęściej sporządzone dla ciśnienia 1000 hPa i do praktycznych celów można je stosować wówczas, gdy odchyłki od całkowitego ciśnienia nie przekraczają $\pm 3\%$. Entalpia i_{1+X} na wykresie jest oznaczona przez i .

Aby zwiększyć dokładność odczytów na wykresie, wygodnie jest zastosować ukośnokątny układ i - X odniesienia (patrz rys. 16.2).



Rys. 16.2. Budowa wykresu i - X

Wykreślenie przebiegu izoterm w układzie i - X wymaga określenia zależności $i(X)$ dla $t = \text{idem}$. W tym celu rozpatrzmy kąt nachylenia izoterm, czyli $(\partial i / \partial X)_t$. Jeżeli obliczymy pochodną cząstkową z (16.26), zakładając $t = \text{idem}$, to otrzymamy

$$\left(\frac{\partial i}{\partial X} \right)_t = r_o + c_{pp} t. \quad (16.37)$$

Widać, że dla $t = \text{idem}$ $(\partial i / \partial X)_t = \text{idem}$; czyli izotermy w obszarze niezamglonym są w układzie i - X liniami prostymi. Dla powietrza zamglonego (w obszarze mgły) z (5.30)

$$\left(\frac{\partial i}{\partial X}\right)_t = c_{pw} t. \quad (16.38)$$

Izotermy są także liniami prostymi, lecz o innym nachyleniu. Na linii $\varphi = 1$, rozgraniczającej obszar zamglony od niezamglonego, izoterma ulega załamaniu. Izoterma w obszarze mgły przebiega nieco mniej stromo od linii $i = \text{idem}$.

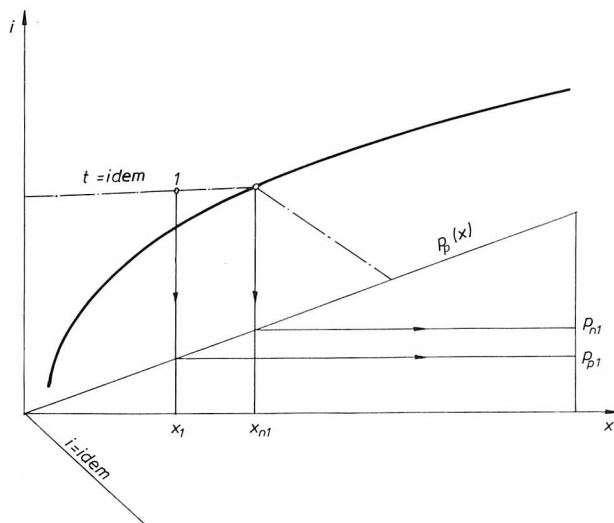
W obszarze zamglenia z kryształkami lodu z (16.32) otrzymamy

$$\left(\frac{\partial i}{\partial X}\right)_t = -r_z + c_p t < 0, \quad (16.39)$$

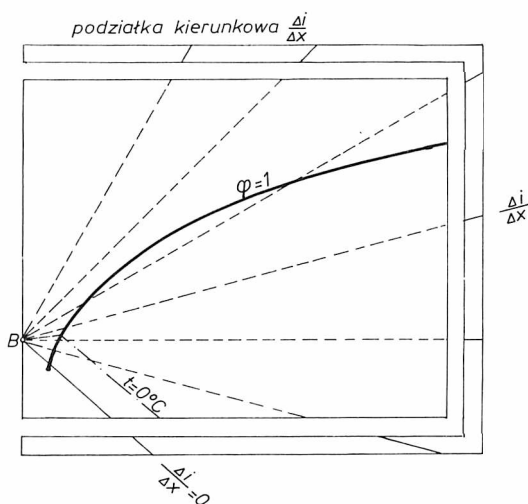
czyli izoterma jest nieco bardziej stroma niż izentalpa. Izoterma 0°C powietrza zamglonego pokrywa się z izentalpą.

Wykreślenia linii stałej wilgotności względnej φ można dokonać po wykreśleniu izoterm posługując się równaniem (16.15). Dla założonej wartości φ można znaleźć zależność $X(t)$, gdyż dla danej temperatury t jest określone p_n (z tablic parowych). Łącząc odpowiednie punkty wyznaczone przez wartość X na izoterme otrzymamy przebieg linii $\varphi = \text{idem}$.

U dołu wykresu $i-X$ jest wykreślona linia wyznaczająca wielkość ciśnienia składnikowego pary w powietrzu wilgotnym w zależności od stopnia zawilżenia X . Jeżeli z tej linii chcemy odczytać p_{n1} dla t_1 , to należy dla t_1 znaleźć X_{n1} , co odczytujemy pod punktem przecięcia linii $t_1 = \text{idem}$ z linią $\varphi = 1$ (patrz rys. 16.3).



Rys. 16.3. Wyznaczenie składnikowego ciśnienia pary w gazie na wykresie $i-X$



Wokół wykresu i - X jest naniesiona podziałka kierunkowa $\Delta i/\Delta X$ lub $\partial i/\partial X$ z biegunem B w początku ukośnokątnego układu i - X (patrz rys. 16.4). Podziałka ta jest m.in. stosowana w procesach nawilżania powietrza wodą lub parą wodną. Kierunek $\Delta i/\Delta X = 0$ pokrywa się z kierunkiem izentalpy.

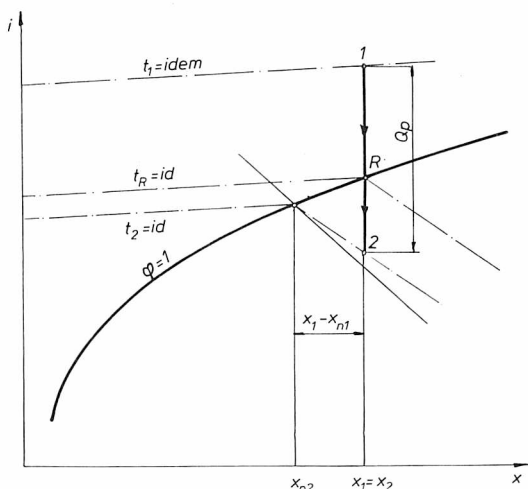
16.5. Przemiany izobaryczne powietrza wilgotnego

Rys. 16.4. Wyznaczenie podziałki kierunkowej $\Delta i/\Delta X$

Na wykresie i - X podano związek między parametrami i , X , φ oraz T . Gdy jest stałe ciśnienie p , dwa z wymienionych parametrów są niezależne i wyznaczają stan. Można więc zrealizować wiele różnych przemian izobarycznych powietrza wilgotnego, np. przemianę izobaryczno-izotermiczną, czego nie można dokonać z samym tylko gazem suchym; przemianę izobaryczną ze stałym stopniem zawilżenia gazu X .

Przemiany, których przebieg odwzorowujemy na wykresie i - X powinny być równowagowe, tzn. że wartości parametrów intensywnych w całej ilości gazu

wilgotnego jest określony przez trzy parametry stanu, mogą to być np. p , T , X . Na wykresie mogą to być np. p , T , X . Na wykresie mogą to być np. p , T , X . W rzeczywistych przemianach gazu wilgotnego często zachodzi odstępstwo od warunków równowagowych, np. podczas przepływu gazu wilgotnego niezamglonego (z parą przegrzaną) w pobliżu zimnej ściany następuje spadek temperatury tuż przy ścianie, przekroczenie punktu rosy i wykraplanie wody, choć jądro strugi jest niezamglone.



Rys. 16.5. Izobaryczne ochładzanie powietrza wilgotnego

16.5.1. Izobaryczne ochładzanie powietrza przy stałym X

Jeżeli ochładzamy wilgotne powietrze o wilgotności $\varphi < 1$, nie zmieniając ilości wody, tzn. gdy jest stałe $X = X_1$, to do czasu osiągnięcia punktu R rosy

składnikowe ciśnienie pary (przegrzanej) jest stałe. Dalsze ochładzanie powoduje wykraplanie wody, z pary powstaje mgła. Ciśnienie pary spada i przez cały czas dalszego wychładzania jest równe ciśnieniu nasycenia dla danej temperatury. Jeżeli wychłodzenie przebiega do temperatury t_2 , tj. do stanu 2 (patrz rys. 16.5), to ciśnienie pary spada do wysokości p_{n2} , a stopień X zawilżenia do wartości X_{n2} nasyconej pary suchej, tj. bez uwzględnienia skroplin.

Ilość wykroplonej wody G_w wyliczamy ze wzoru (kg skroplin)

$$G_w = G_g(X_1 - X_{n2}), \quad (16.40)$$

a ciepło Q_p izobarycznego ochłodzenia

$$Q_p = G_g(i_1 - i_2); \quad (16.41)$$

X_1 , X_{n2} , i_1 oraz i_2 możemy odczytać z wykresu i - X .

16.5.2. Izobaryczne dowilżanie powietrza wilgotnego wodą lub parą wodną

Jeżeli w sposób adiabatyczny doprowadzamy do strumienia wilgotnego powietrza wodę lub parę wodną o entalpii właściwej i_w (patrz rys. 16.6) i woda po odparowaniu lub para zostaną wymieszane ze strumieniem powietrza tworząc jednorodny roztwór, to dla ustalonych warunków termicznych są słuszne równania

– bilansu energii

$$G_g i_1 + G_w i_w - G_g i_2 = 0, \quad (16.42)$$

$$\frac{G_w}{G_g} = \frac{i_2 - i_1}{i_w}, \quad (16.43)$$

– bilansu wody

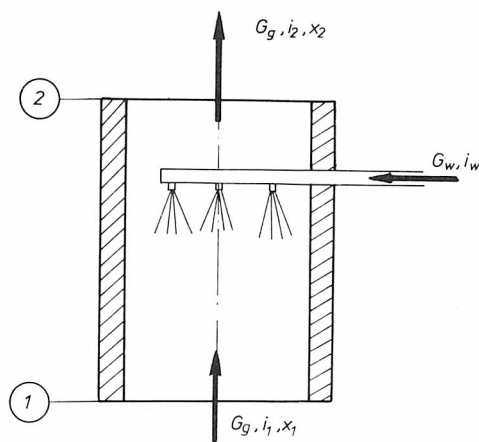
$$G_g X_1 + G_w = G_g X_2 \quad (16.44)$$

$$\frac{G_w}{G_g} = X_2 - X_1. \quad (16.45)$$

Po porównaniu (16.43) i (16.45) i przekształceniu otrzymamy

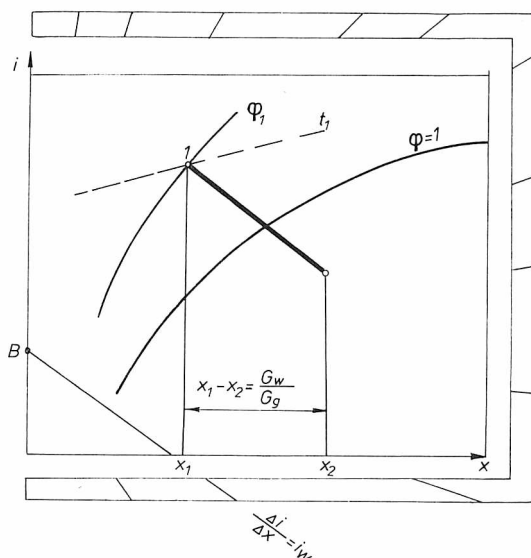
$$\frac{i_2 - i_1}{X_2 - X_1} = \frac{\Delta i}{\Delta X} = i_w, \quad (16.46)$$

równanie określające na wykresie i - X kierunek procesu dowilżania powietrza za pomocą wody lub pary wodnej. Ze wzoru (16.46) wynika, że dla stałej wartości



Rys. 16.6. Dowilżanie gazu wilgotnego wodą lub parą wodną o entalpii i_w

entalpii właściwej doprowadzanej wody lub pary proces dowilżania leży na linii prostej, której kierunek można wyznaczyć posługując się podziałką kierunkową na wykresie i - X (patrz rys. 16.7).



Rys. 16.7. Proces dowilżania gazu wodą lub parą wodną przy stałej entalpii i_w w układzie i - X

Należy zauważyć, że kierunek $\Delta i/\Delta X$ dowilżania powietrza wilgotnego za pomocą ciekłej wody (możemy wtedy wejść w obszar powietrza zamglonego) leży na izotermie powietrza zamglonego, co wynika z (16.38).

16.5.3. Mieszanie dwu strumieni powietrza wilgotnego

Rozpatrywane tu mieszanie jest adiabatyczne. Z dwu strumieni, których parametry G_g , i , X są oznaczone odpowiednio odnośnikami 1 i 2 (patrz rys. 16.8), po zmieszaniu otrzymujemy jednorodną mieszaninę, której parametry są oznaczone odnośnikiem m .

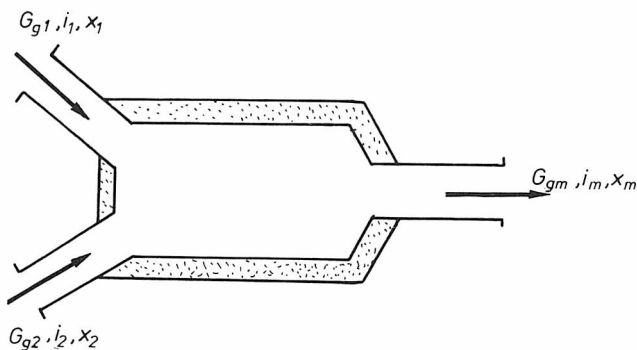
Jeżeli w mieszalniku jest stan ustalony, możemy napisać równania:

— bilansu ilości substancji gazu suchego

$$G_{gm} = G_{g1} + G_{g2} \quad (16.47)$$

— bilansu energii

$$G_{g1}i_1 + G_{g2}i_2 = G_{gm}i_m \quad (16.48)$$



Rys. 16.8. Mieszanie dwu strumieni powietrza wilgotnego

– bilansu wody

$$G_{g1}X_1 + G_{g2}X_2 = G_{gm}X_m. \quad (16.49)$$

Posługując się (16.47) i (16.48) otrzymujemy

$$\frac{G_{g1}}{G_{g2}} = \frac{i_m - i_2}{i_1 - i_m}. \quad (16.50)$$

Z równań (16.47) i (16.49) natomiast

$$\frac{G_{g1}}{G_{g2}} = \frac{X_m - X_2}{X_1 - X_m}. \quad (16.51)$$

Porównując (16.50) i (16.51) dostajemy

$$\frac{i_m - i_2}{i_1 - i_m} = \frac{X_m - X_2}{X_1 - X_m}, \quad (16.52)$$

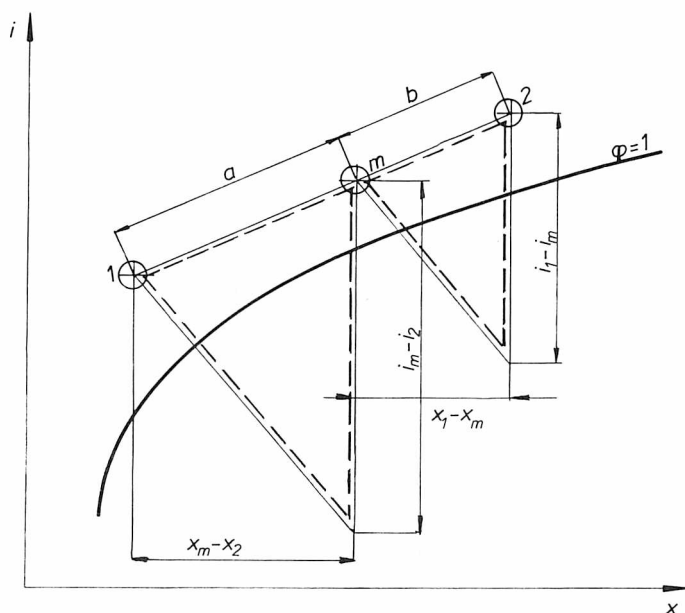
równanie linii prostej w układzie i – X , tzn. że stan mieszaniny gazów wilgotnych leży na prostej łączącej stan 1 powietrza ze stanem 2. Ze wzoru (16.52) wynika również, że stan m dzieli odcinek 1 i 2 na dwie części (a i b) w ten sposób, że słuszny jest związek (patrz rys. 16.9)

$$\frac{i_m - i_2}{i_1 - i_m} = \frac{a}{b} = \frac{G_{g1}}{G_{g2}}, \quad (16.53)$$

z którego wynika

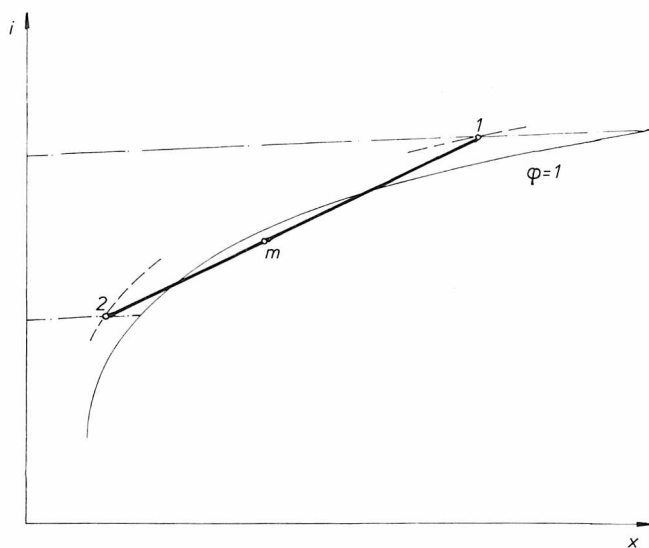
$$G_{g1}b = G_{g2}a, \quad (16.54)$$

jest to tzw. reguła dźwigni.



Rys. 16.9. Mieszanie dwu strumieni powietrza wilgotnego w układzie i - X

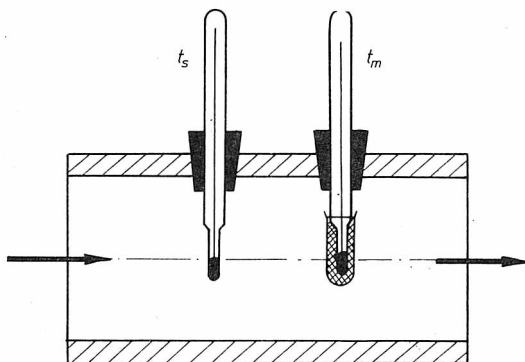
Na rysunku 16.10 pokazano sytuację, gdzie zmieszanie dwu strumieni wilgotnego powietrza niezamglonego powoduje wykraplanie pary i powstanie mgły, np. powstawanie mgły podczas wydechu powietrza z płuc w zimne otoczenie.



Rys. 16.10. Powstawanie mgły podczas mieszania dwu strumieni o stanach 1 i 2 gazu niezamglonego

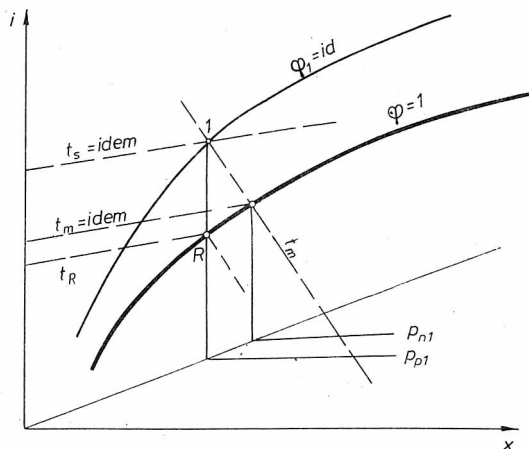
16.5.4. Psychrometr Augusta

Jeżeli w strumieniu powietrza wilgotnego umieścimy dwa termometry, z których jeden ma czujnik owinięty namoczoną porowatą tkaniną, to stwierdzimy, że termometr owinięty tkaniną pokaże temperaturę niższą (tym niższą, im bardziej suche jest powietrze). Różnica temperatur odczytana po ustaleniu się temperatur jest podstawą do wyznaczenia ciśnienia składnikowego pary w powietrzu. Przyrząd zaopatrzony w dwa termometry (rys. 16.11) nazywamy psychrometrem Augusta. Znając temperatury t_s termometru suchego i t_m mokrego możemy na wykresie i - X wyznaczyć stan powietrza opływającego termometry.



Rys. 16.11. Psychrometr Augusta

Proces nawilżania powietrza ciekłą wodą po ustaleniu się temperatury leży na izotermie powietrza zamglonego (patrz p. 16.5.2). Należy na rys. 16.12 izotermę

Rys. 16.12. Określenie w układzie i - X stanu 1 gazu za pomocą temperatur t_s i t_m

o wartości temperatury t_m odczytanej z termometru mokrego przedłużyć aż do przecięcia się z izotermą o wartości t_s termometru suchego.

Punkt przecięcia określa stan 1 powietrza przepływającego przez psychrometr. Znając ten stan można także z wykresu $i-X$ wyznaczyć ciśnienie p_p składnikowe pary. Ciśnienie to można wyliczyć także ze wzoru Sprunga w hPa

$$p_p \cong p_{n,t_m} - \frac{c_{pp} p \Delta t}{0,622 - r_o} = p_{n,t_m} - 0,65 p \Delta t \quad (16.55)$$

gdzie

p_{n,t_m} — ciśnienie pary nasyconej dla temperatury t_m ,

p — ciśnienie całkowite powietrza,

$\Delta t = t_s - t_m$ — psychrometryczna różnica temperatur.

16.5.5. Suszenie

Proces suszenia materiałów jest ważnym elementem wielu przemysłowych procesów technologicznych. Na skalę przemysłową suszenie przeprowadza się w suszarniach. Czynnikiem suszącym jest niewysycony parą gaz. Proces suszenia jest tym szybszy, im bardziej suchy (im mniejsze ϕ) i o wyższej temperaturze jest czynnik suszący. Najczęściej suszy się za pomocą powietrza lub spalin.

Proces suszenia można podzielić na trzy etapy:

Etap 1 — materiał mokry podgrzewa się i woda z powierzchni materiału wnika do gazu suszącego. Temperatura powierzchni dochodzi do wysokości temperatury termometru mokrego. Tuż przy powierzchni gaz wysyca się nasyconą parą wodną, która za pomocą dyfuzji jest przekazywana do środka strugi powietrza opływającego suszony przedmiot.

Etap 2 — nie ma wody powierzchniowej i do powierzchni dyfunduje woda z wnętrza materiału za pomocą sił kapilarnych.

W etapie 1 i 2 mamy przypadek, że gaz jest zawilżany za pomocą doprowadzonej z materiału cieczy. Proces ten będzie więc przebiegał (patrz p. 16.5.2) na prostej o kierunku izotermi t_m gazu zamglonego.

Etap 3 — rozpoczyna się wtedy, gdy do powierzchni materiału dociera nie ciecz, lecz para. Powierzchnia odparowania cieczy przesuwa się w głąb materiału i powstała para przez przestwory kapilarne w suszonym materiale przepływa do powierzchni i w postaci pary dostaje się do strugi suszącego powietrza. Temperatura powierzchni materiału jest wtedy tym wyższa od temperatury termometru mokrego, im głębiej w materiale znajduje się powierzchnia odparowania, a temperatura pary wydostającej się z porów materiału też jest wyższa od temperatury nasycenia. Para ta jest coraz bardziej przegrzana.

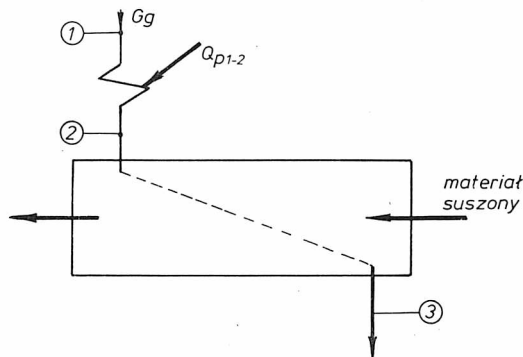
Opisywany dalej proces suszenia będzie dotyczył etapu 1 od chwili osiągnięcia temperatury powierzchni materiału t_m do końca etapu 2. Jeżeli gazem suszącym jest brane z otoczenia powietrze, to trzeba je przed wprowadzeniem do suszarni podgrzać (przy stałym X), aby uzyskać podwyższenie temperatury i zmniejszenie φ oraz polepszyć właściwości suszące gazu. Następnie powietrze to nawilża się wodą o stałej temperaturze t_m , pochodzącą z suszonego materiału. Schemat suszarni jest przedstawiony na rys. 16.13.

Zapotrzebowanie ciepła Q_{p1-2} do izobarycznego podgrzania gazu suszącego można wyrazić wzorem

$$Q_{p1-2} = G_g(i_2 - i_1). \quad (16.56)$$

Przebieg izotermi gazu zamglonego niewiele odbiega od izentalpy (dokładnie izentalpa pokrywa się z izotermą $t = 0^\circ\text{C}$ gazu zamglonego).

Z tego względu nieraz proces nawilżania gazu ciekłą wodą jest przedstawiany jako izentalpowy. Można więc przyjąć, że $i_2 \approx i_3$, czyli



Rys. 16.13. Schemat suszarni

$$Q_{p1-2} = G_g(i_3 - i_1). \quad (16.57)$$

Z bilansu wody wynika, że ilość odparowanej z materiału wody

$$G_w = G_g(X_3 - X_2). \quad (16.58)$$

Ponieważ $X_2 = X_1$ (patrz rys. 16.14), więc

$$G_w = G_g(X_3 - X_1). \quad (16.59)$$

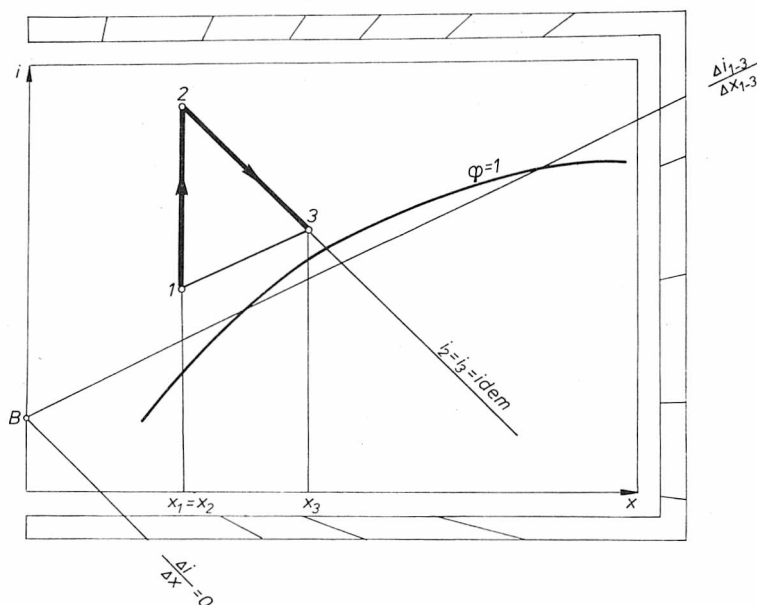
Jednostkowe zapotrzebowanie ciepła na odparowanie 1 kg cieczy z materiału mokrego

$$q_j = \frac{Q_{p1-2}}{G_w}, \quad (16.60)$$

co po wykorzystaniu (16.57) i (16.59) daje

$$q_j = \frac{i_3 - i_1}{X_3 - X_1} = \frac{\Delta i}{\Delta X} \quad (16.61)$$

kierunek prostej, na której leżą stany początkowy powietrza na wejściu do grzejnika i końcowy na wyjściu do suszarni. Pozwala to na odczytanie q_j z wykresu $i-X$ za pomocą podziałki kierunkowej $\Delta i/\Delta X$ (patrz rys. 16.14).

Rys. 16.14. Proces suszenia w układzie i - X

Obliczone z (16.61) lub z wykresu i - X jednostkowe zapotrzebowanie ciepła q_j dotyczy samego procesu nawilżania. Nie uwzględnia ono zarówno strat ciepła do otoczenia, jak i innych strat w suszarni.

17. Termodynamika przepływów

17.1. Bilans energii

Jeżeli rozpatrujemy przepływ płynu w niezależnym od czasu (ustalonym) polu gęstości, co wymaga ustalonych pól temperatury i ciśnień w jednorodnym polu grawitacyjnym, to bilansując układ określony na rys. 17.1 otrzymamy

$$d\left(\frac{w^2}{2}\right) = dq_z - di - gdH, \quad (17.1)$$

przy czym dq_z – ciepło przekazane z zewnątrz między przekrojami F i $F + dF$, (różniczkowe równanie energetyczne przepływu (por. wzór (17.92)). Przyrost energii kinetycznej płynu jest spowodowany dostarczoną z zewnątrz ciepłem, spadkiem entalpii i energii potencjalnej. Wiemy, że praca sił tarcia równa się ciepłu tarcia

$$dl_r = dq_r. \quad (17.2)$$

Jeśli dodamy do prawej strony $\dot{d}q_t - dl_r = 0$, to

$$d\left(\frac{w^2}{2}\right) = \dot{d}q_z + dq_r - di - gdH - dl_r, \quad (17.3)$$

$\dot{d}q_z + \dot{d}q_r$ jest równe $\dot{d}q$ wyrażeniu różniczkowemu ciepła przemiany. Jeśli użyjemy tego zapisu w (17.3), to otrzymamy

$$d\left(\frac{w^2}{2}\right) = \dot{d}q - di - qdH - dl_r, \quad (17.4)$$

czyli że przyrost właściwej energii kinetycznej płynu przepływającego przez kanał na przesunięciu od F do $F + dF$ można liczyć jako infinitezymalną sumę $\dot{d}q$ ciepła przemiany, spadku di entalpii, spadku gdH energii potencjalnej, pomniejszonej o pracę dl_r sił tarcia. Zgodnie z równaniem I z.t. $\dot{d}q - di = vdp$. Wykorzystując to w (17.4), otrzymamy

$$d\left(\frac{w^2}{2}\right) = -vdp - dl_r - gdH \quad (17.5)$$

równanie de Saint-Venanta.

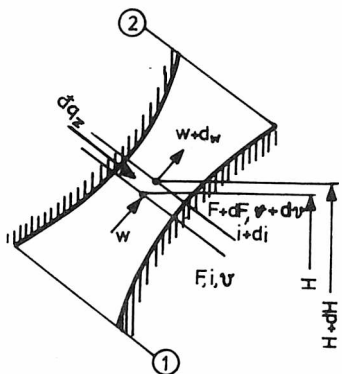
Jeśli rozpatrujemy przepływ gazów, to wobec ich niewielkiej gęstości w porównaniu z cieczami, można pominąć wpływ zmiany energii potencjalnej na przyrost energii kinetycznej. Wtedy otrzymamy

$$d\left(\frac{w^2}{2}\right) = \dot{d}q_z - di \quad (17.6)$$

oraz

$$d\left(\frac{w^2}{2}\right) = -vdp - dl_r; \quad (17.7)$$

dla gazów przyrost energii kinetycznej w kanale jest spowodowany przekazaniem z zewnątrz $\dot{d}q_z$ ciepłem i spadkiem entalpii lub infinitezymalną pracą techniczną $-vdp$ przemiany, jaką gaz realizuje, pomniejszoną o pracę dl_r tarcia.



Rys. 17.1. Przepływ płynu przez kanał o zmiennym przekroju

17.2. Prędkość przepływu

Ze scałkowania (17.6) od przekroju 1 do 2 (rys. 17.1) otrzymamy

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} = q_{z1-2} - (i_2 - i_1), \quad (17.8)$$

stąd

$$w_2 = \sqrt{2\left(q_{z1-2} + i_1 - i_2 + \frac{w_1^2}{2}\right)}. \quad (17.9)$$

Jeśli użyjemy określenia entalpii i_o spoczynkowej

$$i_o = i + \frac{w^2}{2}, \quad (17.10)$$

przy czym i_o jest entalpią czynnika, jaką by on uzyskał po izentropowym wyhamowaniu do zera prędkości, (17.9) można zapisać jako

$$w_2 = \sqrt{2(q_{z1-2} + i_{o1} - i_2)}. \quad (17.11)$$

Dla przepływu adiabatycznego (z tarcie lub bez)

$$w_{2ad} = \sqrt{2(i_{o1} - i_2)}. \quad (17.12)$$

Dla wypływu adiabatycznego tj. gdy $w_1 = 0$, $i_{o1} = i_1$, wtedy prędkość w w rozważanym przekroju dowolnym kanału, w którym entalpia ma wartość i

$$w_{ad} = \sqrt{2(i_1 - i)}. \quad (17.12a)$$

Dla przepływu izentropowego

$$w_{2s} = \sqrt{2(i_{o1} - i_{2s})}, \quad (17.13)$$

przy czym i_{2s} jest entalpią, jaką gaz uzyska w przekroju 2, gdy czynnik podczas przepływu realizuje przemianę izentropową.

Dla przepływu izentropowego $i_{o1} - i_2 = l_{t,1-2}$ (wzory (8.35) oraz (8.41)), czyli

$$w_{2s} = \sqrt{2\left\{\frac{k}{k-1} p_{o1} v_{o1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_{o1}}\right)^{(k-1)/k}\right]\right\}}. \quad (17.14)$$

17.3. Wpływ tarcia

Wzór (17.12) obowiązuje dla przepływów adiabatycznych. Na rysunku (17.2) widać, że tarcie powodujące wzrost entropii czynnika wpływa na podwyższenie temperatury w stanie 2_{ad} końcowym w porównaniu z przepływem beztarcio-

wym (izentropowym), w którym uzyskujemy stan 2_s . Tarcie powoduje więc wzrost entalpii w przekroju 2, a przez to – zgodnie z (17.12) – zmniejszenie prędkości w_{2ad} .

Jak wynika z rys. 17.3 i 17.4, zmniejszenie przyrostu energii kinetycznej płynu w porównaniu z przepływem izentropowym nie jest spowodowane całym ciepłem tarcia, lecz tylko jego częścią. Dzieje się tak dlatego, że ciepło tarcia, uzyskane na części drogi przepływu, polepsza zdolność gazu (jego stanu) do przyspieszania na drodze dalszej.

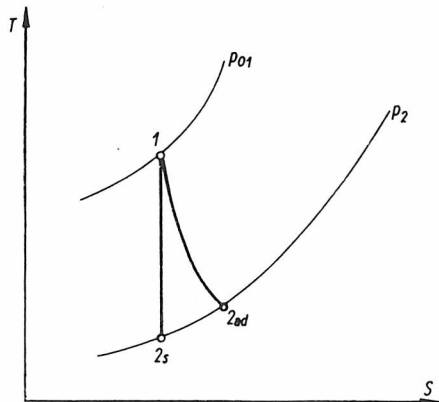
Analitycznie wpływ tarcia ujmuje się wprowadzając współczynnik prędkości φ

$$\varphi = \frac{w_2}{w_{2s}} \quad (17.15)$$

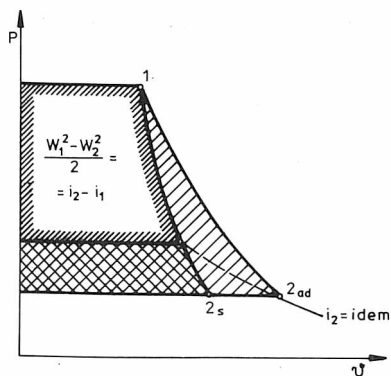
oraz współczynnik ξ strat energii kinetycznej

$$\xi = \frac{w_{2s}^2 - w_2^2}{w_{2s}^2} = 1 - \varphi^2, \quad (17.16)$$

który, zależnie od konstrukcji kanału, wynosi 3–15%.

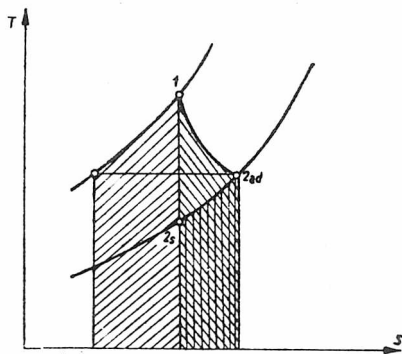


Rys. 17.2. Odwzorowanie stanów płynu podczas przepływu adiabatyicznego i izentropowego



Rys. 17.3. Straty energii kinetycznej płynu spowodowane tarcie w przepływie adiabatyicznym; odwzorowanie w układzie $p-v$;

– praca tarcia, – strata na energii kinetycznej $(w_{2s}^2 - w_2^2)/2$, – $(w_1^2 - w_2^2)/2$



Rys. 17.4. Straty energii kinetycznej płynu spowodowane tarcie w przepływie adiabatyicznym; odwzorowanie w układzie $T-s$

– $i_1 - i_2 = (w_1 - w_2)/2$, – ciepło tarcia, – $i_{2ad} - i_{2s} = (w_{2s}^2 - w_2^2)/2$ strata na energii kinetycznej

17.4. Kształt kanału

Rozpatrzmy adiabatyczny^{*)} beztarciowy przepływ gazu. Zgodnie z (17.7)

$$d\left(\frac{w^2}{2}\right) = -vdp. \quad (17.17)$$

Przepływ adiabatyczny ma największe znaczenie praktyczne, gdyż wobec dużych prędkości nawet brak izolacji na kanale nie wymaga zazwyczaj uwzględniania odchyień od przepływu adiabatycznego (ciepło przekazywane, przypadające na jednostkę substancji przepływającego płynu, jest tak małe, że można je pominąć).

Dla przepływu izentropowego obowiązuje równanie Poissona

$$pv^k = \text{idem}. \quad (17.18)$$

Dla przepływu określonego w p. 17.1 obowiązuje równanie ciągłości

$$\frac{Fw}{v} = \text{idem}. \quad (17.19)$$

Po zlogarytmowaniu i zróżniczkowaniu (17.19) otrzymamy

$$\frac{dF}{F} + \frac{dw}{w} - \frac{dv}{v} = 0, \quad (17.20)$$

co można zapisać

$$dF = F\left(\frac{dv}{v} - \frac{dw}{w}\right). \quad (17.21)$$

Występujące w (17.21) wyrażenie dv/v określimy na podstawie (17.18). Po zlogarytmowaniu i zróżniczkowaniu

$$\frac{dp}{p} + k \frac{dv}{v} = 0, \quad (17.22)$$

stąd

$$\frac{dv}{v} = -\frac{1}{k} \frac{dp}{p} \quad (17.23)$$

dw/w określimy na podstawie (17.17);

$$wdw = -vdp, \quad (17.24)$$

stąd

$$\frac{dw}{w} = -\frac{v}{w^2} dp. \quad (17.25)$$

^{*)} W podobny sposób można rozpatrywać przepływ politropowy. Wtedy zamiast wykładnika k adiabaty należy wstawić wykładnik n politropy.

Jeśli (17.23) i (17.25) wstawimy do (17.21), wyłączymy dp za nawias, otrzymamy

$$dF = F \left(\frac{v}{w^2} - \frac{1}{kp} \right) dp \quad (17.26)$$

wzór, który posłuży do dyskusji nad wpływem kształtu kanału na przepływ płynu. F jest wielkością zawsze dodatnią, więc o znaku dF będzie decydował znak iloczynu wyrażenia w nawiasie pomnożony przez dp . dF może być dodatnie lub ujemne. Może też więc być równe zero. Jeśli przepływ odbywa się ze zmianą prędkości $dp \neq 0$ (wzór 17.17), to tylko wtedy $dF=0$, gdy wyrażenie w nawiasie (17.26), które oznaczmy przez A , jest równe zero

$$A = \frac{v}{w^2} - \frac{1}{kp} = 0, \quad (17.27)$$

stąd otrzymamy

$$w = w_{kr} = \sqrt{kp v} \quad (17.28)^*$$

wzór określający wartość krytyczną prędkości w_{kr} . Jeśli płyn przepływa z taką prędkością, to mimo że $dF = 0$, przepływ może być przyspieszony lub opóźniony.

Wartość krytyczna prędkości wyraża się identycznym wzorem jak prędkość głosu**) w ośrodku o parametrach p , v i jest prędkością głosu. Jeśli mamy do czynienia z gazem doskonałym lub półdoskonałym $pv = RT$, czyli

$$w_{kr} = \sqrt{kRT}; \quad (17.29)$$

prędkość głosu (tab. 17.1) w danym gazie zależy tylko od temperatury tego gazu.

Tabela 17.1

Prędkość głosu w gazie o temperaturze 0°C

Gaz	Prędkość głosu m/s	Gaz	Prędkość głosu m/s
Powietrze	331	Wodór	1263
Tlen	315	Dwutlenek węgla	258

*) Jeśli rozpatrujemy przepływ politropowy, to

$$w_{kr} = \sqrt{npv}, \quad (a)$$

lecz wtedy wartość krytyczna prędkości oprócz przepływu adiabatycznego nie równa się prędkości głosu.

**) Z teorii sprężystości wynika, że prędkość rozchodzenia się fal podłużnych $w = \sqrt{E_y/\rho}$, przy czym E_y – moduł sprężystości podłużnej (Younga), a ρ jest gęstością ośrodka. Traktując gaz jako ośrodek sprężysty $E_y = \sigma/l = -v dp/dv$, gdyż podczas wzrostu ciśnienia o dp , objętość maleje o dv . Ponieważ fala podłużna powstała na skutek zadziałania sprężenia dp rozchodzi się szybko, więc możemy przyjąć, że zagęszczenia i rozrzedzenia zachodzą adiabatycznie; zgodnie z (17.23) $dp/dv = -kp/v$.

Ponieważ $\rho = 1/v$, więc prędkość rozchodzenia głosu

$$w = \sqrt{v \frac{kp}{v}} = \sqrt{kp v}. \quad (b)$$

Jeśli prędkość w przepływie płynu jest mniejsza od w_{kr} (przepływ podkrytyczny), to $A > 0$, odwrotnie $A < 0$, gdy $w > w_{kr}$ (przepływ nadkrytyczny – rys. 17.5).

	<i>ruch podkrytyczny</i>	<i>ruch nadkrytyczny</i>	
<i>ruch przyspieszony</i>			<i>dysze</i>
<i>ruch opóźniony</i>			<i>dyfuzory</i>
	$w < w_{kr}$	$w > w_{kr}$	

Rys. 17.5. Ruch przyspieszony i opóźniony płynu w kanale o zmiennym przekroju

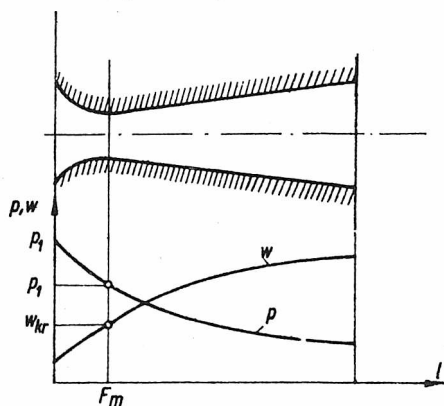
Rozpatrzmy ruch przyspieszony płynu. Wtedy zgodnie z (17.17) $dp < 0$, czyli dla:

- przepływu podkrytycznego $dF < 0$,
- przepływu nadkrytycznego $dF > 0$.

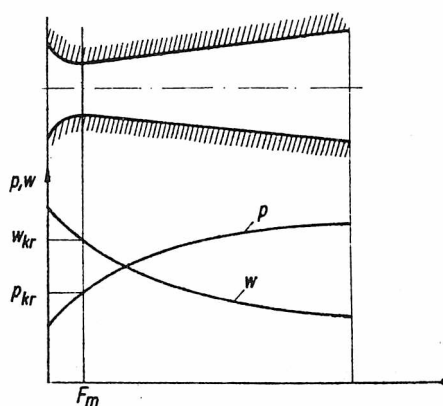
Jeśli mamy do czynienia z ruchem opóźnionym, to $dp > 0$, dla

- przepływu podkrytycznego $dF > 0$,
- przepływu nadkrytycznego $dF < 0$.

Możliwy więc jest ruch stale przyspieszony w kanale o zmiennym znaku dF , kanale zwężającym się, a następnie rozszerzającym, jeśli w najwęższym przekroju zostanie osiągnięta wartość krytyczna prędkości. Kanał taki nazywa się dyszą de Laval'a (rys. 17.6).



Rys. 17.6. Dysza de Laval'a



Rys. 17.7. Przebieg prędkości i ciśnienia w dyfuzorze

Możliwy jest także w kanale takiego kształtu ruch stale opóźniony, jeśli prędkość wlotowa $w_1 > w_{kr}$, a w przekroju największym prędkość płynu zostanie wyhamowana do w_{kr} . Kanał nazywa się wtedy dyfuzorem (rys. 17.7). W tym samym kanale o zmiennym przekroju, zależnie od tego czy prędkość wlotowa jest nad- lub podkrytyczna, może zachodzić sprężanie (dyfuzor) lub rozprężanie (dysza).

Część zwiężającą się dyszy de Laval'a nazywa się dyszą Bendemanna lub dyszą skróconą.

W przepływach rzeczywistych krytyczna wartość prędkości bywa nieraz osiągana przez płyn w pewnej odległości za największym przekrojem.

We wzorze (17.28) prędkość w największym przekroju jest wyrażona przez objętość i ciśnienie w tymże przekroju. Jeśli parametry przed kanałem wynoszą p_o, v_o i założymy, że gaz odbywa przemianę izentropową, to parametry w przekroju największym dadzą się wyrazić jako funkcje parametrów p_o, v_o przed kanałem. Zgodnie z wzorem (8.77) i (8.80), gdy $n = k$ i $p_{kr}/p_o = \beta(2/(k+1))^{k/(k-1)}$, na podstawie (17.41),

$$T = T_o \frac{2}{k+1}, \quad (17.30)$$

$$v = v_o \left(\frac{k+1}{2} \right)^{1/k-1}. \quad (17.31)$$

Jeśli (17.30) i (17.31) wstawimy do (17.29), to otrzymamy

$$w_{kr} = \sqrt{2 \frac{k}{k+1} p_o v_o} = \alpha \sqrt{p_o v_o} = \alpha \sqrt{RT_o}, \quad (17.32)$$

przy czym $\alpha = \text{const}$ zależy tylko od rodzaju gazu i wyraża się wzorem

$$\alpha = \sqrt{2 \frac{k}{k+1}}. \quad (17.33)$$

17.5. Strumień substancji (natężenie przepływu)

Zgodnie z równaniem ciągłości strumień $\dot{G}$ substancji

$$\dot{G} = F \frac{w}{v}. \quad (17.34)$$

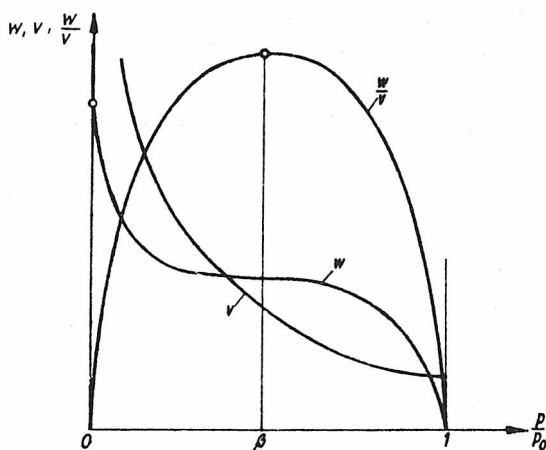
Dla przepływu izentropowego

$$\frac{w}{v} = \left(\frac{w}{v} \right)_s = \frac{w_s}{v_o} \left(\frac{p}{p_o} \right)^{1/k}. \quad (17.35)$$

Jeśli za w_s wstawimy (17.14), w dowolnym przekroju, w którym ciśnienie $p_2 = p$, otrzymamy

$$\left(\frac{w}{v}\right)_s = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} \frac{p_o}{v_o} \left[\left(\frac{p}{p_o}\right)^{2/k} - \left(\frac{p}{p_o}\right)^{(k+1)/k} \right]}. \quad (17.36)$$

Dla przepływu izentropowego na rysunku 17.8 przedstawiono zależność w , v , w/v od stosunku ciśnień p/p_o .



Rys. 17.8. Zależność w , v i w/v w kanale, gdy p/p_o jest zmienne

Strumień $\dot{G}_s$ substancji

$$\dot{G}_s = F \sqrt{2 \frac{k}{k-1} \frac{p_o}{v_o} \left[\left(\frac{p}{p_o}\right)^{2/k} - \left(\frac{p}{p_o}\right)^{(k+1)/k} \right]} = F \psi_s \sqrt{\frac{p_o}{v_o}}, \quad (17.37)$$

przy czym ψ_s — liczba przepływu izentropowego. Ze wzoru (17.37) wynika, że dla danego gazu liczba ψ_s przepływu izentropowego zależy tylko od stosunku p/p_o .

$$\psi_s = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} \left[\left(\frac{p}{p_o}\right)^{2/k} - \left(\frac{p}{p_o}\right)^{(k+1)/k} \right]} = \psi_s \left(\frac{p}{p_o}\right). \quad (17.38)$$

Maksymalne natężenie przepływu przy zadanym p_o , v_o uzyskuje się, gdy $\psi(p/p_o) = \psi_{s \max}$, wtedy

$$\dot{G}_s = \dot{G}_{s \max} = F \psi_{s \max} \sqrt{\frac{p_o}{v_o}}. \quad (17.39)$$

Wartość stosunku $p/p_o = \beta$, przy którym $\psi = \psi_{s \max}$ znajdziemy, jeżeli (17.38) zróżniczkujemy według p/p_o i pochodną przyrównamy do zera

$$\frac{d\psi}{d(p/p_o)} = 0.$$

Z warunku tego otrzymamy

$$\frac{2}{k} \left(\frac{p}{p_o} \right)^{2/(k-1)} - \frac{k+1}{k} \left(\frac{p}{p_o} \right)^{(k+1)/k-1} = 0, \quad (17.40)$$

stąd

$$\frac{p}{p_o} = \beta = \left(\frac{2}{k+1} \right)^{k/(k-1)}, \quad (17.41)$$

β nazywa się krytycznym stosunkiem ciśnień i zależy tylko od rodzaju gazu.

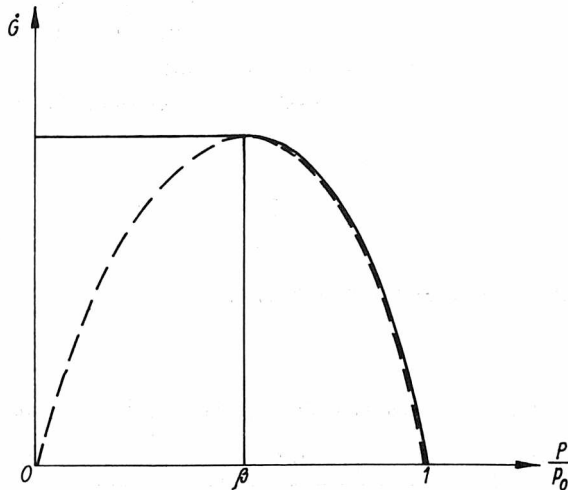
Jeżeli do (17.39) za $p/p_o = \beta$ wstawimy wyrażenie (17.41), to

$$\psi_{s \max} = \sqrt{k \left(\frac{2}{k+1} \right)^{(k+1)/(k-1)}} \quad (17.42)$$

Maksymalna wartość liczby $\psi_{s \max}$ przepływu także zależy tylko od rodzaju gazu.

Zgodnie z równaniem (3.37) dla danego p_o , v_o strumień $\dot{G}$ substancji, gdy $p/p_o = \beta$, osiąga $\dot{G}_{\max}$, a dla $p/p_o = 0$ oraz $p/p_o = 1$ przyjmuje wartość $\dot{G} = 0$.

Zmierzony strumień rzeczywisty na rys. 17.9 przedstawiono linią ciągłą. Przepływ ten utrzymuje się na wartości $\dot{G}_{\max}$, nawet gdy $p/p_o < \beta$. Znaczy to, że mimo



Rys. 17.9. Teoretyczny i rzeczywisty przebieg natężenia przepływu przez kanał w zależności od p/p_o ;
 — — — przebieg teoretyczny, ——— przebieg rzeczywisty

obniżania ciśnienia za dyszą, w przekroju najwyższym parametry nie zmieniają się (tzn. $w = w_{kr}$, $p = p_{kr}$, $v = v_{kr}$).

Wyprowadzone w tym rozdziale wzory odnoszą się do przepływu izentropowego. Adiatyczny przepływ rzeczywisty o strumieniu $\dot{G}$ substancji jest obciążony tarciami.

Z tego względu współczynnik μ substancjalny przepływu

$$\frac{\dot{G}}{\dot{G}_s} = \mu \quad (17.43)$$

jest różny od jedności. Ponieważ zgodnie z (17.34) $\dot{G}_s \sim w_{2s}/v_{2s}$ a $\dot{G} \sim w_2/v_2$, więc

$$\mu = \frac{w_2}{w_{2s}} \frac{v_{2s}}{v_2} = \varphi \frac{v_{2s}}{v_2}, \quad (17.44)$$

przy czym φ — współczynnik prędkości (17.15).

Jeśli rozpatrujemy ekspansję adiatyczną izentropową i rzeczywistą do tego samego ciśnienia p_2 , to między v_{2s} i v_2 istnieją zależności, że $v_{2s}/v_2 = T_{2s}/T_2$, czyli

$$\mu = \varphi \frac{T_{2s}}{T_2}. \quad (17.45)$$

Współczynnik substancjalny przepływu jest równy iloczynowi współczynnika prędkości przez stosunek T_{2s}/T_2 temperatur czynnika na wylocie podczas przepływu adiatycznego izentropowego i rzeczywistego. Jeśli przepływy te rozpatrujemy przy tym samym ciśnieniu p_o i temperaturze T_o na wlocie i tym samym p na wylocie (tab. 17.2) to można powiedzieć, że $\dot{G} \sim \psi$, a $\dot{G}_s \sim \psi_s$, czyli

$$\mu = \frac{\psi}{\psi_s}, \quad (17.46)$$

przy czym ψ — liczba przepływu rzeczywistego.

Tabela 17.2

Wartości teoretyczne ψ_s i doświadczalne ψ_B dla pary wodnej przegrzanej [14]

p/p_o	$\beta = 0,546$	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
ψ_s	0,6695	0,6634	0,6286	0,5562	0,4211	0,00
ψ_B	0,6481	0,6622	0,6274	0,5527	0,4176	0,00

Z badań prowadzonych przez Bendemanna i Loschgego dla przepływów podkrytycznych pary wodnej nasyconej suchej i przegrzanej wynika ta sama wartość $\psi = 0,648$. Zgodnie więc z tabelą 17.3 dla pary nasyconej suchej $\mu = 1,02$, dla pary przegrzanej zaś $\mu = 0,97$. Wartość $k = 1,135$ odnosi się do nasyconej pary wodnej.

Tabela 17.3

Liczby β i $\psi_{s\max}$ i α dla różnych wykładników k gazów odpowiednio na podstawie wzorów (17.41), (17.42) i (17.33)

k	1,667	1,40	1,333	1,30	1,2	1,135
β	0,4895	0,5283	0,5401	0,5457	0,5640	0,5774
$\psi_{s\max}$	0,72375	0,68474	0,67384	0,66708	0,64879	0,63592
α	1,114	1,079	1,069	1,063	1,044	1,031

17.6. Adiatyczny przepływ z tarcie w rurociągu o stałym przekroju — krzywa Fanno

Dla przepływu adiatycznego z tarcie, zgodnie z (17.6), obowiązuje równanie

$$d\left(\frac{w^2}{2}\right) = -di, \quad (17.47)$$

czyli

$$\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} = i_1 - i_2. \quad (17.48)$$

Używając entalpii i_o spoczynkowej równanie (17.48) można zapisać dla dowolnego przekroju, w którym $w_2 = w$ oraz $i_2 = i$

$$\frac{w^2}{2} = i_o - i. \quad (17.49)$$

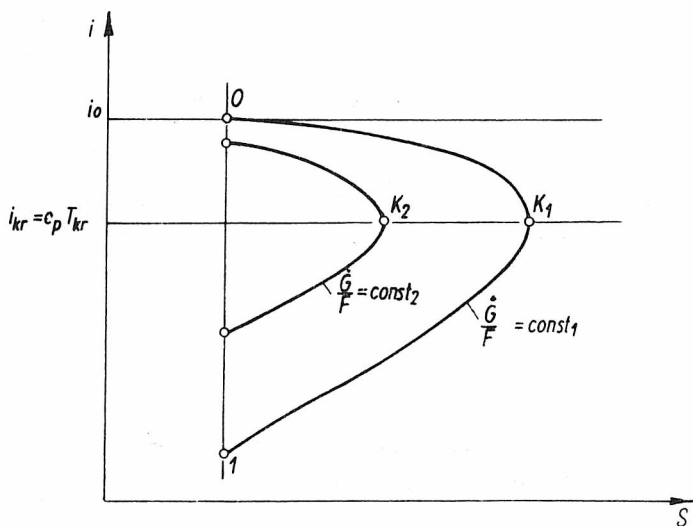
Z równania ciągłości

$$w^2 = \left(\frac{\dot{G}}{F}\right)^2 v^2. \quad (17.50)$$

Po wstawieniu (17.50) do (17.49) otrzymamy równanie

$$i_o - i = \frac{1}{2} v^2 \left(\frac{\dot{G}}{F}\right)^2, \quad (17.51)$$

które podaje związek między entalpią a objętością właściwą, gdy $\dot{G}/F = \text{const}$. Linia łącząca stany czynnika przemieszczającego się adiabaticznie z tarcim w rurociągu o stałym przekroju nazywa się krzywą Fanno (rys. 17.10).



Rys. 17.10. Krzywa Fanno

Przepływ adiabaticzny z tarcim jest połączony ze wzrostem entropii. Górna część krzywej Fanno odnosi się więc do ruchu przyspieszonego, ekspansji w rurociągu, dolna do ruchu opóźnionego. Niemożliwe jest przejście ciągłe (po linii Fanno) z jednej części na drugą.

Przejście takie jest możliwe jedynie w postaci fali uderzeniowej (patrz p. 17.6.2) wobec równoczesnego wzrostu entropii.

Dla gazu doskonałego $i = c_p T$, więc równanie (17.51) przekształcone względem v i zlogarytmowane daje

$$\ln v = \ln \sqrt{\left(\frac{F}{\dot{G}}\right)^2 2(i_0 - i)} = \frac{1}{2} \ln (T_0 - T) + \text{const.} \quad (17.52)$$

Jeśli do wzoru (9.9) określającego właściwą entropię gazu doskonałego wstawimy (17.52), to otrzymamy

$$s = c_v \ln T + R \ln v + \text{const} = c_v \ln T + \frac{1}{2} R \ln c_p (T - T_0) + \text{const.} \quad (17.53)$$

Po zróżniczkowaniu według T

$$\frac{ds}{dT} = \frac{c_v}{T} - \frac{1}{2} \frac{R}{T_0 - T}. \quad (17.54)$$

W punkcie K , gdzie schodzą się dolna i górna część krzywej Fanno, $ds/dT = 0$. Przyrównując (17.54) do zera, otrzymamy

$$T_K = 2 \frac{k}{k+1} T_o, \quad (17.55)$$

co jest identyczne ze wzorem (17.30). Znaczący to, że temperatura w punkcie K jest równa T_K temperaturze^{*)} w największym przekroju, gdy płyn ma tam prędkość dźwięku. Można wykazać, że $p_K = p_{kr}$. Znaczący to, że w tym punkcie krzywej Fanno gaz ma parametry jak w przepływie krytycznym, a więc prędkość $w_K = w_{kr}$ jest równa prędkości dźwięku. Dalsze obniżanie ciśnienia za ruropięgiem poniżej βp_o nie spowoduje ani wzrostu prędkości w przekroju wylotowym, ani zmiany parametrów. Znaczący to, że przez dany ruropięgi przepływa wtedy maksymalny strumień substancji, zwany maksymalną przepustowością ruropięgiu.

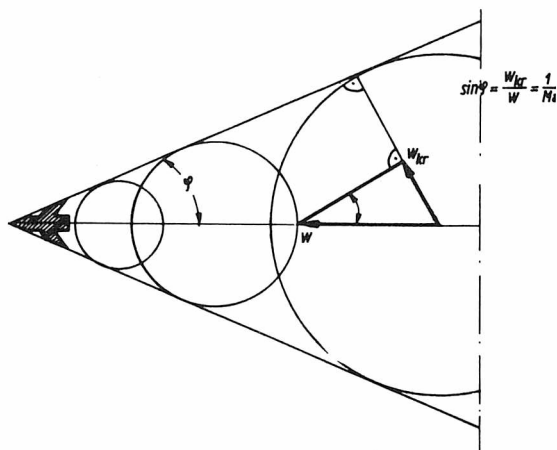
17.7. Fale ciśnienia

Wymuszone zaburzenie ciśnienia jest źródłem fali ciśnienia. Źródło zaburzenia może się przemieszczać z prędkością większą lub mniejszą niż prędkość dźwięku. Lokalne (nieruchome) źródło zaburzenia powoduje rozchodzenie się sferycznej fali ciśnienia przemieszczającej się z prędkością dźwięku. Można powiedzieć, że dźwięk jest wywołany podłużną falą ciśnienia. Jeśli źródło zaburzeń przemieszcza się z prędkością mniejszą niż prędkość dźwięku, to rozchodzi się on we wszystkich kierunkach względem źródła zaburzenia. Jeśli z prędkością większą, to powstaje tzw. fala czołowa.

17.7.1. Fala czołowa

Gdy źródło zaburzenia ciśnienia, np. pocisk, przemieszcza się z liczbą $Ma > 1$, wtedy każde nowe lokalne zaburzenie ciśnienia jest źródłem nowej sferycznej fali ciśnienia. Jako wynik złożenia fal sferycznych otrzymujemy czoło fali w postaci tzw. stożka Macha (patrz rys. 17.11) o kącie wierzchołkowym 2φ , przy czym $\sin \varphi = w_{kr}/w$.

^{*)} Popularnie używa się terminów p_k i t_k na określenie ciśnienia i temperatury krytycznej, co oznacza, że wtedy prędkość jest krytyczna. Nie należy tych wielkości p_k i t_k mylić z temperaturą i ciśnieniem krytycznym, jako stanu kończącego linię nasycenia.



Rys. 17.11. Stożek Macha

17.7.2. Fala uderzeniowa prosta

Prędkość ponaddźwiękowej strugi może zmniejszyć się gwałtownie. Zjawisko takie zachodzi w kanale rurowym, gdy prędkość wlotowa $w > w_{kr}$. W pewnej odległości od wlotu, na bardzo krótkim odcinku drogi, zachodzi gwałtowny spadek prędkości do podkrytycznej, połączony ze skokowym wzrostem ciśnienia i gęstości strugi. Następnie płyn porusza się zgodnie z przebiegiem górnej gałęzi krzywej Fanno.

Podczas skokowej zmiany gęstości i ciśnienia między przekrojami 1 i 2 (patrz rys. 17.12) obowiązuje równanie ciągłości

$$\frac{F_1 w_1}{v_1} = \frac{F_2 w_2}{v_2} = \dot{G}. \quad (17.56)$$

Z zasady zachowania pędu wynika

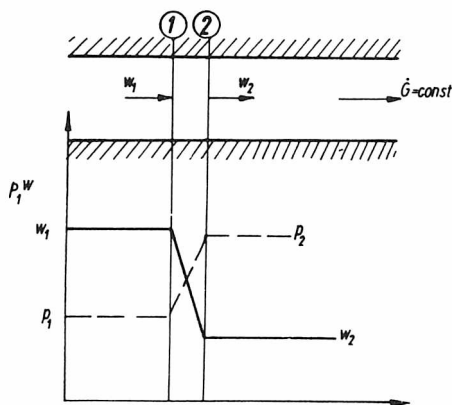
$$m(w_1 - w_2) = F(p_2 - p_1)\tau, \quad (17.57)$$

przy czym τ jest czasem przepływu masy m między przekrojami 1 i 2. Zgodnie z tym, że $m = G$ (rozdz. 1), otrzymamy

$$\dot{G}(w_1 - w_2) = F(p_2 - p_1). \quad (17.58)$$

Na podstawie bilansu energii, pomijając dla gazów zmianę energii potencjalnej, otrzymamy

$$\frac{w_1^2 - w_2^2}{2} = i_1 - i_2. \quad (17.59)$$



Rys. 17.12. Sprężenie dynamiczne w kanale po wlocie z prędkością nadkrytyczną

Po podzieleniu (17.58) przez F i podstawieniu za $\dot{G}/F = w_1/v_1 = w_2/v_2$, otrzymamy

$$\frac{w_1^2}{v_1} - \frac{w_2^2}{v_2} = p_2 - p_1. \quad (17.60)$$

Równanie (17.60) można przedstawić w postaci

$$\frac{w_1^2}{v_1^2} v_1 - \frac{w_2^2}{v_2^2} v_2 = p_2 - p_1, \quad (17.61)$$

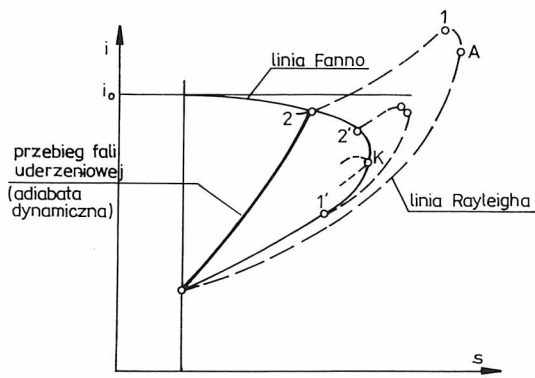
co po podstawieniu za $w_1^2/v_1^2 = (G/F)^2 = w_2^2/v_2^2 = w^2/v^2$ daje

$$\left(\frac{\dot{G}}{F}\right)^2 v_1 + p_1 = \left(\frac{\dot{G}}{F}\right)^2 v_2 + p_2 = \left(\frac{\dot{G}}{F}\right)^2 v + p. \quad (17.62)$$

Zapisane ogólnie, dla każdego przekroju między 1 i 2,

$$\left(\frac{\dot{G}}{F}\right) v + p = \text{const} \quad (17.63)$$

daje równanie przedstawiające linię Rayleigha (rys. 17.13–17.14).



Rys. 17.13. Linia Rayleigha w i - s

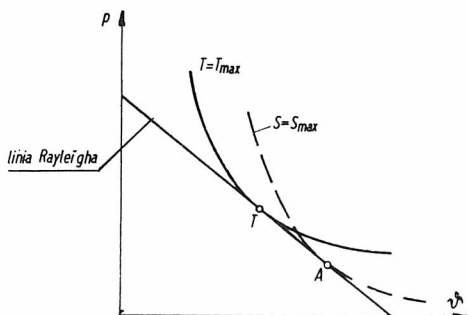
Na podstawie (17.59) można napisać

$$w_1 - w_2 = 2(i_1 - i_2) \quad (17.64)$$

a to z kolei daje

$$\frac{w_1^2}{v_1^2} v_1^2 - \frac{w_2^2}{v_2^2} v_2^2 = 2(i_1 - i_2). \quad (17.65)$$

We wzorach (17.61) i (17.65) $(w_1/v_1)^2 = (w_2/v_2)^2 = (\dot{G}/F)^2$. Jeżeli w równaniach tych weźmiemy $(\dot{G}/F)^2$ z lewych



Rys. 17.14. Linia Rayleigha w p - v

stron przed nawias i podzielimy (17.65) stronami przez (17.61), to otrzymamy

$$\frac{v_1^2 - v_2^2}{v_1 - v_2} = \frac{2(i_1 - i_2)}{p_2 - p_1}. \quad (17.66)$$

Lewa strona (17.66) przedstawia $v_1 + v_2$, więc

$$\frac{1}{2}(p_2 - p_1)(v_1 + v_2) = i_1 - i_2 \quad (17.67)$$

przedstawia równanie adiabaty dynamicznej Hugoniota^{*)} – rys. 17.15.

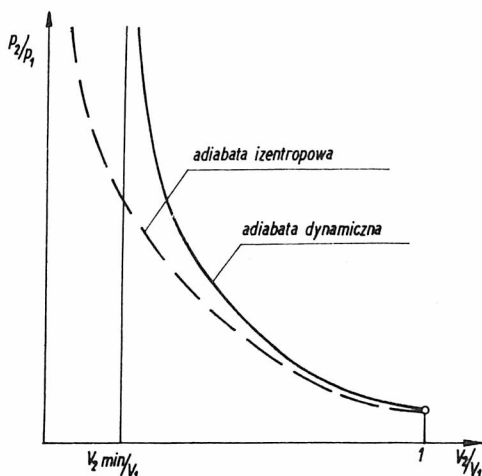
Dla adiabaty $i_2 - i_1 = l_{1-2}$. Zgodnie ze wzorem (8.40)

$$(p_2 - p_1)(v_1 + v_2) = 2 \frac{k}{k-1} (p_2 v_2 - p_1 v_1), \quad (17.68)$$

co po podzieleniu obu stron przez $1/p_1 v_1$ prowadzi do postaci

$$\left(\frac{p_2}{p_1} - 1\right) \left(\frac{v_2}{v_1} + 1\right) = \frac{2k}{k-1} \left(\frac{p_2 v_2}{p_1 v_1} - 1\right) \quad (17.69)^{**})$$

równanie adiabaty dynamicznej dla gazu doskonałego.



Rys. 17.15. Adiabata dynamiczna i izentropowa

^{*)} Adiabata dynamiczna, gdy $p \rightarrow \infty$, dąży do asymptoty danej równaniem $v_{2\min} = \text{const}$, przy czym

$$v_{2\min} = \lim_{p_2 \rightarrow \infty} v_2 = v_1 \frac{k-1}{k+1}. \quad (a)$$

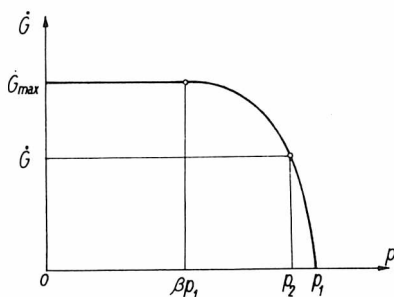
^{**)} Posiłkując się równaniem (17.69) i innymi zależnościami (17.59) i (17.28) można wykazać, że

$$w_1 w_2 = w_{kr}^2. \quad (b)$$

Gdy położenie miejsca uderzenia w rurociągu nie zmienia się, prędkość dopływu w_1 strugi do miejsca uderzenia jest prędkością przemieszczania się fali uderzeniowej. Dla gazów doskonałych da się ją obliczyć jako

$$w_1 = w_{kr} \sqrt{1 + \frac{k+1}{2k} \frac{p_2 - p_1}{p_1}}. \quad (c)$$

Prędkość w_1 jest większa niż prędkość głosu. Prędkość ta wzrasta ze wzrostem $p_2 - p_1$.



Rys. 17.18. Elipsa Bendemanna

$$\left(\frac{\dot{G}}{\dot{G}_{\max}}\right)^2 + \left(\frac{p_2 - \beta p_1}{p_1 - \beta p_1}\right)^2 = 1, \quad (17.70)$$

stąd znając p_1 i p_2 oraz $\dot{G}_{\max}$ dla danej dyszy i rodzaj gazu możemy wyliczyć strumień $\dot{G}$ substancji.

Jeśli do obliczenia strumienia $\dot{G}$ substancji chcemy użyć wzoru

$$\dot{G} = F_2 \psi \sqrt{\frac{p_1}{v_1}}. \quad (17.71)$$

to z równania (17.70) wynika, że

$$\psi = \frac{\psi_{\max}}{1 - \beta} \sqrt{1 - 2\beta [1 - p_2/p_1] - (p_2/p_1)^2}. \quad (17.72)$$

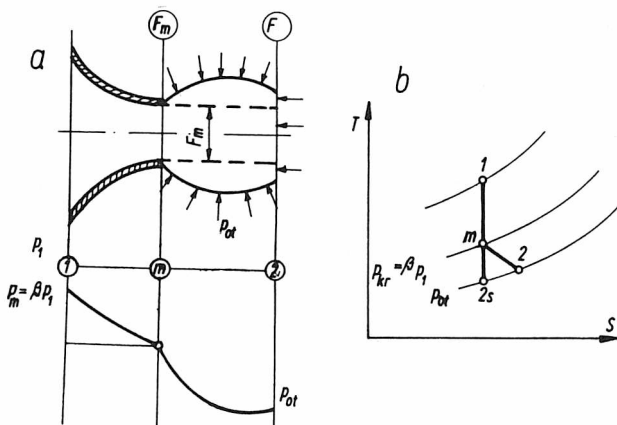
Projektowanie dyszy Bendemanna polega na określeniu największego przekroju F_2 .

17.8.1.1. Ekspansja swobodna za dyszą

Ekspansję swobodną strugi za dyszą oraz jej dalsze przyspieszenie można wyliczyć stosując zasadę zachowania pędu. W tym celu rozważymy przekrój F , w którym struga osiągnęła ciśnienie p_2 .

Na strugę przedstawioną na rys. 17.19 działa siła

$$K = F_m(\beta p_1 - p_2), \quad (17.73)$$



Rys. 17.19. Wyływ swobodny z dyszy Bendemanna z ekspansją wtórną: a — ilustracja do obliczeń, b — odwzorowanie $T-s$

gdyż różnice ciśnień, działające poza kreskowanym wycinkiem strugi (rys. 17.19), znoszą się i nie dają wkładu do siły K . Siła ta powoduje przyspieszenie strugi o strumieniu $\dot{G}_{\max}$ substancji, gdyż swobodna ekspansja zachodzi gdy $p_2 < \beta p_1$. W największym przekroju są wtedy osiągnięte parametry krytyczne. Niech prędkość strugi osiągnięta w przekroju F ma wartość w . Zachodzi wówczas równość

$$F_m(\beta p_1 - p_2) = \dot{G}_{\max}(w - w_{kr}), \quad (17.74)$$

stąd

$$w_2 = w_{kr} + \frac{F}{\dot{G}_{\max}}(\beta p_1 - p_2). \quad (17.75)$$

Nie popełnimy dużego błędu, jeśli przyjmiemy, że w dyszy ekspansja jest izentropowa, wtedy zgodnie z (17.14)

$$w_{kr} = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left(1 - \beta^{(k-1)/k}\right)}, \quad (17.76)$$

gdyż w największym przekroju F_m ciśnienie $p_{kr} = \beta p_1$.

Opierając się na (17.39) możemy napisać

$$\frac{F}{\dot{G}_{\max}} = \frac{1}{\psi_{s\max}} \sqrt{\frac{v_1}{p_1}}, \quad (17.77)$$

zaś $\psi_{s\max}$ określa (17.42).

Jeśli (17.76), (17.77) i (17.42) wstawimy do (17.75) i przekształcimy, to wzór określający prędkość w_2 , osiągniętą przez strugę po swobodnej ekspansji do ciśnienia p_{ot} za dyszą, będzie miał postać

$$w_2 = \frac{k+1}{K} \sqrt{2 \frac{k}{k+1} p_1 v_1 \left(1 - \frac{1}{k+1} \frac{p_{ot}}{\beta p_1}\right)}. \quad (17.78)$$

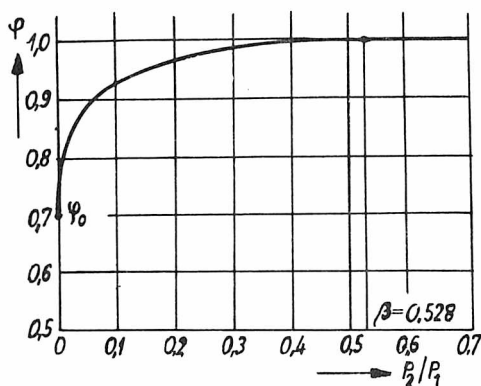
Gdyby ekspansja do ciśnienia p_2 odbywała się w sposób izentropowy, wtedy osiągnięta zostałaby prędkość

$$w_{2s} = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_{ot}}{p_1}\right)^{(k-1)/k}\right]}. \quad (17.79)$$

Stąd współczynnik φ prędkości

$$\varphi = \frac{w_2}{w_{2s}} \quad (17.80)$$

obliczymy dzieląc wynik z równania (17.78) przez wynik otrzymany z równania (17.79).



Rys. 17.20. Współczynnik φ prędkości dla ekspansji wtórnej podczas wypływu adiabaticznego z dyszy

Jeśli wypływ odbywa się do ciśnienia $p_2 = 0$, czyli do absolutnej próżni, wtedy $p_2/p_1 = 0$. Z podzielenia (17.78) przez (17.79) otrzymamy

$$\varphi_o = \frac{w_{2\max}}{w_{s\max}} = \sqrt{1 - \frac{1}{k^2}} \quad (17.81)$$

(patrz tab. 17.4).

Na rysunku 17.20 przedstawiono współczynnik φ prędkości dla swobodnego wypływu strugi powietrza ($k = 1,4$) z dyszy Bendemanna do otoczenia, gdy parametry powietrza przed dyszą $p = 0,98$ MPa i temperatura 700°C .

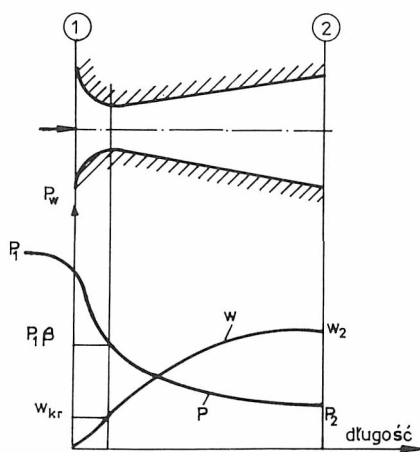
Tabela 17.4

Współczynnik φ_o prędkości podczas swobodnego wypływu z dyszy Bendemanna do próżni [14]

k	1,66	1,4	1,3	1,135
φ_o	0,795	0,700	0,639	0,473
$\xi, \%$	36,79	51,0	59,17	77,63

17.8.2. Dysza de Laval

Dysza ta składa się z części zwężającej się kanału i rozszerzającej (rys. 17.21).



Rys. 17.21. Dysza de Laval — przebieg ciśnienia i prędkości

Jeśli w kanale chcemy przyspieszyć czynnik ponad w_{kr} bez strat spowodowanych wtórną ekspansją za dyszą, tj. gdy ciśnienie za dyszą jest mniejsze niż βp_1 , wtedy stosujemy dyszę de Laval. Każda dysza tego typu jest przystosowana do pracy w danym zakresie ciśnień p_1 i p_2 oraz dla danego strumienia $\dot{G}$ substancji. Jest to praca normalna dyszy.

Gdy $p_2 < \beta p_1$, wówczas w największym przekroju F_m dyszy są osiągnięte parametry krytyczne, a przez dyszę przepływa maksymalny strumień $\dot{G}_{\max}$ substancji. Jeśli chcemy przyspieszyć bardziej czynnik przy tym samym $\dot{G}$ strumienia, tzn. że chcemy przeprowadzić ekspansję do niższego ciśnienia, to należy zwiększyć przekrój F_2 wylotowy dy-

szy. W przekroju największym parametry gazu się nie zmieniają, tylko w części rozszerzającej odbywa się dalsze przyspieszanie czynnika. Znaczący to, że stosunek F_2/F_m , zwany stosunkiem otwarcia dyszy, zależy dla danego gazu od stosunku ciśnień p_2/p_m . Na podstawie równania ciągłości, przystosowanego do przekroju F_m największego i F_2 wylotowego, możemy napisać

$$\frac{F_m}{F_2} = \frac{w_2}{w_m} \frac{v_m}{v_2}. \quad (17.82)$$

Jeśli przyjmiemy przepływ izentropowy (tzn., że $w_2 = w_{2s}$ i $v_2 = v_{2s}$), to posługując się równaniem (17.14), zastosowanym do przekroju największego i wylotowego (zakresy ekspansji od p_1 do p_m i od p_1 do p_2), otrzymamy

$$\frac{F_m}{F_2} = \frac{w_{2s}}{w_m} \frac{v_m}{v_{2s}} = \frac{v_m}{v_{2s}} \sqrt{2 \frac{1}{k-1} \frac{p_1 v_1}{p_m v_m} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(k-1)/k} \right]}, \quad (17.83)$$

ponieważ dla izentropy

$$\frac{v_m}{v_{2s}} = \left(\frac{p_2}{p_m} \right)^{1/k} = \left(\frac{k+1}{2} \right)^{1/(k-1)} \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{1/k}, \quad (17.84)$$

zaś

$$\frac{p_1 v_1}{p_m v_m} = \frac{T_1}{T_m} = \frac{1}{\beta} \frac{v_1}{v_m} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{p_m}{p_1} \right)^{1/k} = \frac{1}{\beta} \beta^{1/k} = \frac{k+1}{2}, \quad (17.85)$$

więc stosunek przekrojów

$$\frac{F_m}{F_2} = \left(\frac{k+1}{2} \right)^{1/(k-1)} \left(\frac{p_2}{p} \right)^{1/k} \sqrt{\frac{k+1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(k-1)/k} \right]}, \quad (17.86)$$

przedstawia odwrotność stosunku otwarcia dyszy (tab. 17.5).

Tabela 17.5

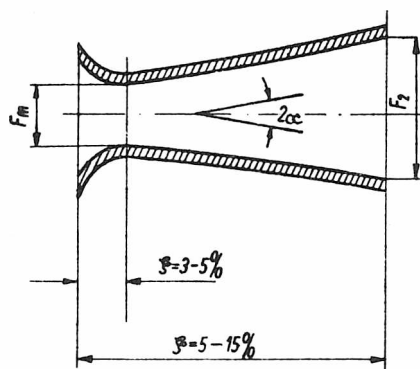
Stosunek F_2/F_m otwarcia dyszy i stosunek w_2/w_m prędkości dla gazu
o $k = 1,4$ i $k = 1,3$ [14]

p_1/p_2	$k = 1,4$		$k = 1,3$	
	F_2/F_m	w_{2s}/w_m	F_2/F_m	w_{2s}/w_m
∞	∞	2,45	∞	2,77
100	8,13	2,10	9,71	2,24
80	7,04	2,07	8,26	2,21
60	5,82	2,03	6,76	2,17
50	5,16	2,01	5,97	2,14
40	4,46	1,98	5,12	2,10
30	3,72	1,93	4,20	2,04
20	2,90	1,86	3,22	1,96
10	1,94	1,72	2,08	1,78
8	1,70	1,64	1,82	1,71
6	1,47	1,55	1,55	1,61
4	1,21	1,40	1,26	1,45
2	1,02	1,04	1,03	1,07

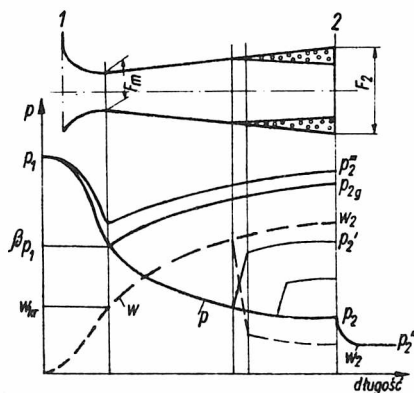
Jeśli porównamy (17.86) i (17.83), to otrzymamy

$$\frac{w_{2s}}{w_2} = \sqrt{\frac{k+1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(k-1)/k} \right]}. \quad (17.87)$$

Projektowanie dyszy de Laval'a polega na określeniu przekroju F_m największego i przekroju F_2 wylotowego dla założonych parametrów gazu przed dyszą i ciśnienia za dyszą oraz żądanego strumienia $\dot{G}$ substancji. Aby uniknąć w części rozszerzającej się, gdzie występują największe prędkości przepływu, oderwania strugi od ścian kanału, należy zbieżność tej części utrzymać w granicach $2\alpha = 8^\circ \div 12^\circ$ kąta wierzchołkowego. Wtedy współczynnik strat energii kinetycznej mieści się w granicach 5–15% (rys. 17.22).



Rys. 17.22. Kształt dyszy de Laval'a



Rys. 17.23. Przebieg ciśnienia i prędkości w dyszy de Laval'a z zaburzeniami spowodowanymi zmianami ciśnienia za dyszą

Jeżeli za dyszą, zaprojektowaną dla danego ciśnienia p_1 przed dyszą i ciśnienia p_2 za dyszą, obniżymy ciśnienie do $p'_2 < p_2$, to ekspansja od ciśnienia p_2 do p'_2 odbywa się poza dyszą swobodnie — jak za dyszą Bendemanna. Jeżeli ciśnienie to będziemy podnosić, to zaobserwujemy w części rozszerzającej dyszy przy pewnym ciśnieniu $p'_2 > p_2$ gwałtowny wzrost ciśnienia w postaci fali uderzeniowej, po czym dalsza część dyszy (za falą uderzeniową) działa jak dyfuzor. Prędkość gwałtownie spada i na wylocie osiąga wartość w_2 . Przez cały czas, mimo fali uderzeniowej, strumień $\dot{G}$ substancji jest maksymalny. Dopiero gdy ciśnienie $p'_2 > p_{2g}$, wówczas fala uderzeniowa dociera do największego przekroju. Przedtem parametry w przekroju największym nie były zaburzone, a więc i strumień substancji był nie zmieniony (rys. 17.23). Należy zwrócić uwagę, że ciśnienie $p_{2g} > \beta p_1$ zależy od stopnia otwarcia dyszy (tab. 17.6). Graniczny stosunek p_{2g}/p_1 ciśnień oznaczamy przez β_g , przy czym $\beta_g > \beta$.

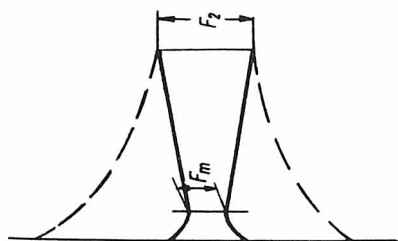
Tabela 17.6

Graniczny stosunek β_g ciśnień dla pary przegrzanej o wykładniku $k = 1,3$, przepływającej przez dyszę de Lavalą

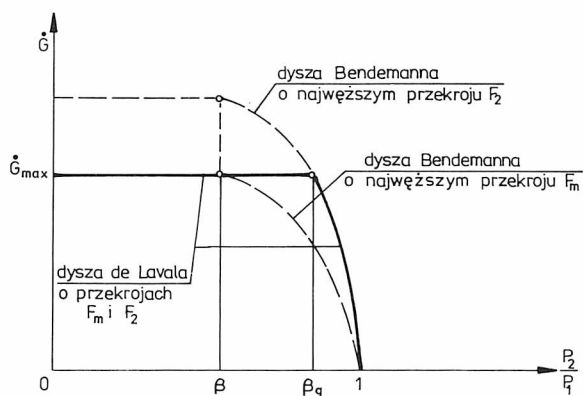
p_2/p_1	0,546	0,50	0,25	0,10	0,05	0,02
F_2/F_m	1,00	1,03	1,26	2,08	3,22	5,97
β_g	0,546	0,60	0,828	0,946	0,978	0,992

Gdy podwyższamy ciśnienie za dyszą, wówczas przesuwanie fali uderzeniowej w dyszy ułatwia niewielka prędkość płynu tuż przy ściankach kanału, wynikająca z lepkości. Wówczas przy ściankach brak działań powstrzymujących wpływ zwiększonego ciśnienia za dyszą. W miarę podnoszenia tego ciśnienia zaburzenie wdziera się coraz głębiej i fala uderzeniowa zbliża się do największego przekroju. Swobodna struga po uderzeniu, przedstawiona na rys. 17.23 w postaci niezaciemnionej, zmniejsza swój przekrój. Struga zachowuje się zatem jak w kanale zwężającym się, który przy $w < w_{kr}$ działa jak dyfuzor.

Na rysunkach 17.24 i 17.25 podano związki między liniami określającymi przebieg strumienia substancji w zależności od stosunku p_2/p_1 dla dyszy Bendemanna i de Lavalą o tym samym F .



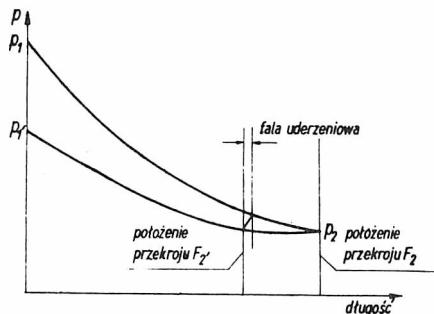
Rys. 17.24. Dysza de Lavalą i Bendemanna o tym samym przekroju F_2



Rys. 17.25. Strumień substancji w dyszy de Lavalą — porównanie z przepływem w dyszy Bendemanna

Gdy obniżymy do p'_1 ciśnienie czynnika przed dyszą zaprojektowaną dla danych ciśnień p_1 i p_2 , wtedy dysza staje się za długa i ciśnienie p_2 zostanie osiągnięte przed otworem wylotowym F_2 w części F'_2 rozszerzającej się dyszy de Lavalą. Przebieg przepływu od miejsca, w którym ciśnienie p_2 zostało osiągnięte, do otworu wylotowego F_2 następuje przez powstanie fali uderzeniowej i dalszą ekspansję do

ciśnienia p_2 , jak gdyby ciśnienie przed dyszą było p_1 (rys. 17.26). Dyszę de Lavalą, pracującą w stanach podkrytycznych, zastosowaną jako przyrząd do pomiaru strumienia substancji, zwie się zwężką Venturiego. Inne zwężki miernicze, dysze i kryzy, omówiono w p. 17.9.3.

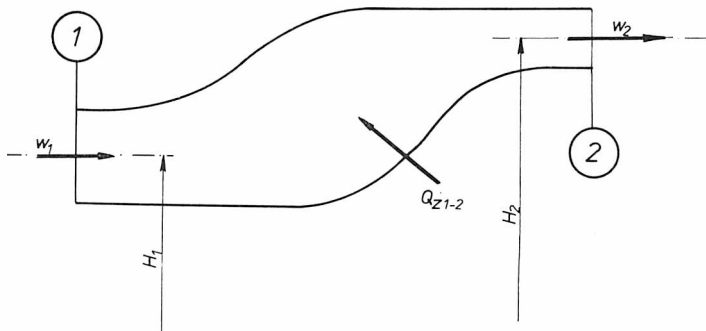


Rys. 17.26. Przepływ przez dyszę de Lavalę z zaburzeniem przepływu spowodowanym zmianą ciśnienia przed dyszą

17.9. Równanie energetyczne przepływu^{*)}

Przeprowadzając bilans energii kanału (rys. 17.27), w którym przepływa płyn elastyczny, możemy zgodnie z równaniem (4.1) i (4.2) napisać:

$$\Delta \dot{E}_u = \dot{E}_1 - \dot{E}_2 = \dot{E}_{r1} + \dot{Q}_{z1-2} - \dot{E}_{r2}. \quad (17.88)$$



Rys. 17.27. Przepływ płynu elastycznego w kanale o zmiennym przekroju

Jeżeli między przekrojami 1 i 2 nie zmienia się pole prędkości, pole temperatur oraz pole ciśnień lub jeśli zmiany te są pomijalne, to zgodnie z (4.12) dla takiego przepływu jest spełnione tzw. równanie ciągłości strumienia

^{*)} Równanie to można uzyskać całkując równanie de Saint-Venanta. Przytoczony tu wywód wydaje się bardziej dydaktyczny. $\dot{G} = \dot{m}$ (patrz tab. 1.3).

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m} = \text{idem}, \quad (17.89)$$

co można wyrazić zależnością

$$\frac{F_1 w_1}{v_1} = \frac{F_2 w_2}{v_2} = \frac{F w}{v} = \text{idem}. \quad (17.90)$$

W podanych warunkach energia E_u rurociągu, rozpatrywanego jako układ (patrz równanie (4.11)), nie zmienia się: czyli $\Delta E_u = 0$, wtedy równanie (17.88) przyjmuje postać

$$\dot{E}_{r1} + \dot{Q}_{z1-2} = \dot{E}_{r2}. \quad (17.91)$$

Stosując wzór (4.8) otrzymujemy

$$\dot{I}_1 + \frac{\dot{m} w_1^2}{2} + \dot{m} g H_1 + \dot{Q}_{z1-2} = \dot{I}_2 + \frac{\dot{m} w_2^2}{2} + \dot{m} g H_2, \quad (17.92)$$

co można zapisać równaniem

$$\frac{\dot{m}(w_2^2 - w_1^2)}{2} = \dot{I}_1 - \dot{I}_2 + \dot{m} g (H_1 - H_2) + \dot{Q}_{z1-2}. \quad (17.93)$$

Z równania tego wynika, że na przyrost energii kinetycznej płynu w kanale ma wpływ spadek entalpii tego płynu, jego energii potencjalnej oraz udzielone ciepło. Równanie to nazywamy **równaniem energetycznym przepływu**.

17.9.1. Równanie Bernoulliego

Przyjmując, że przepływający płyn elastyczny jest nieściśliwy ($v = \text{const}$), czyli że mamy do czynienia z cieczą, przy stałym natężeniu $\dot{m} = \text{idem}$ przepływu tego płynu określa się, że $\dot{V}_1 = \dot{V}_2 = \dot{V} = \text{idem}$. Dla przepływu beztarciowego $Q_{z1-2} = Q_{1-2}$.

Ponieważ $I = U + pV$, a suma $Q_{1-2} + U_1 - U_2 = L_{1-2} = 0$ dla $V = \text{idem}$, więc z (17.92) otrzymamy

$$\frac{\dot{m} w_1^2}{2} + \dot{m} g H + p_1 \dot{V}_1 = \frac{\dot{m} w_2^2}{2} + \dot{m} g H_2 + p_2 \dot{V}_2. \quad (17.94)$$

Stany 1 i 2 są obrane dowolnie, czyli zależność ta jest spełniona w każdym przekroju, stąd

$$\frac{\dot{m} w^2}{2} + \dot{m} g H + p \dot{V} = \text{idem}. \quad (17.95)$$

Dzieląc dwustronnie równanie (17.95) przez mg i oznaczając odwrotność objętości właściwej jako ρ – gęstość (ciężar właściwy γ można określić iloczynem ρg), otrzymamy równanie Bernoulliego

$$\frac{w^2}{2g} + H + \frac{p}{\gamma} = \text{idem}, \quad (17.95)$$

co można wyrazić słownie, że dla izochorycznego beztarciowego przepływu cieczy w kanale w każdym przekroju suma wysokości prędkości, położenia i ciśnienia jest wielkością stałą, przy czym

$w^2/2g$ – wysokość prędkości,

H – wysokość położenia,

$\frac{p}{\gamma}$ – wysokość ciśnienia.

17.9.2. Wypływ adiabatyczny

Jeśli gaz wypływa ze zbiornika, którego przekrój jest znacznie większy od wielkości otworu, to możemy przyjąć, że $w_1 \approx 0$. Zjawisko takie nazywamy wypływem i z równania (17.93) otrzymamy równanie (17.96) (zapisując w_2 jako w i pomijając wobec małej gęstości gazów zmianę energii potencjalnej)

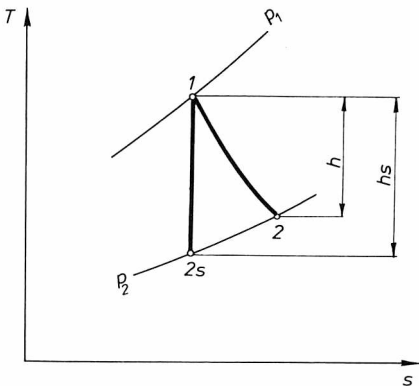
$$\frac{\dot{m}w^2}{2} = \dot{I}_1 - \dot{I}_2, \quad (17.96)$$

co możemy wyrazić wzorem

$$w = \sqrt{2(i_1 - i_2)} = \sqrt{2h}. \quad (17.97)$$

Spadek adiabatyczny entalpii właściwej $i_1 - i_2$ oznacza się często jako h w J/kg. Jeśli wypływ adiabatyczny jest obciążony tarcie, to zgodnie z rys. 17.28 spadek $i_1 - i_2$ jest mniejszy od h_s . Wynika stąd, że prędkość wypływu izentropowego jest większa dla tych samych warunków ciśnień i wynosi zgodnie z równaniem (17.97)

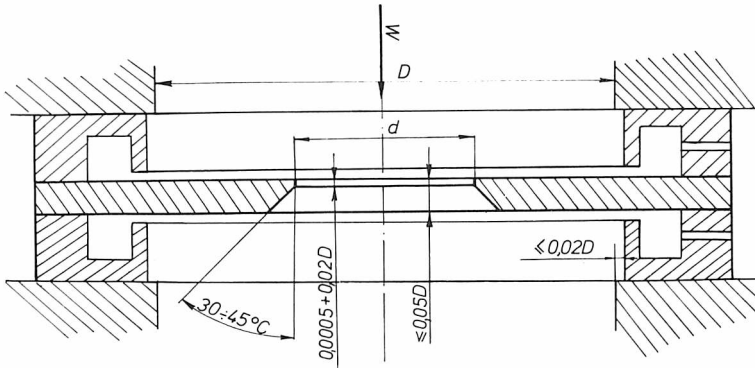
$$w_{2s} = \sqrt{2(i_1 - i_{2s})} = \sqrt{2h_s}.$$



Rys. 17.28. Adiabatyczny wypływ rzeczywisty i beztarciowy, odwzorowany w T - s

17.9.3. Zwężka miernicza

Znormalizowanym przyrządem pomiarowym ilości przepływającego czynnika jest normalna kryza lub dysza miernicza (rys. 17.29) i (17.30).



Rys. 17.29. Normalna kryza miernicza: d — średnica przewężenia, D — wewnętrzna średnica rurociągu

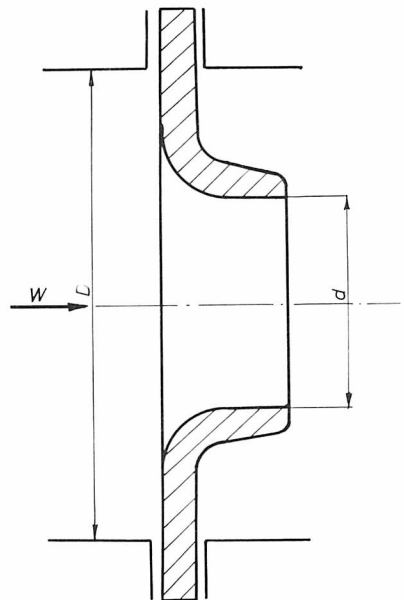
Płyn przepływając przez zwężkę mierniczą może podlegać kontrakcji, co znaczy, że przekrój strugi za zwężką jest mniejszy od otworu zwężki (rys. (17.31), $F'_2 < F_2$). Ciśnienie płynu w pewnej odległości przed zwężką wynosi p'_1 , a tuż przed zwężką, w miejscu pomiaru ciśnienia, ulega niewielkiemu zwiększeniu do wartości p_1 na skutek spiętrzenia czynnika przed przewężeniem. Z tego samego powodu ciśnienie p_2 jest nieco większe od p'_2 w najwęższym przekroju strugi. Mierniczy spadek ciśnienia $p_1 - p_2$ jest mierzony manometrem różnicowym. Ciśnienie płynu p_1 przed zwężką mierzy się manometrem. Aby określić ciśnienie absolutne płynu w rurociągu, należy zmierzyć ciśnienie otoczenia p_o .

Natężenie przepływu ilości czynnika wylicza się z równania ciągłości strugi

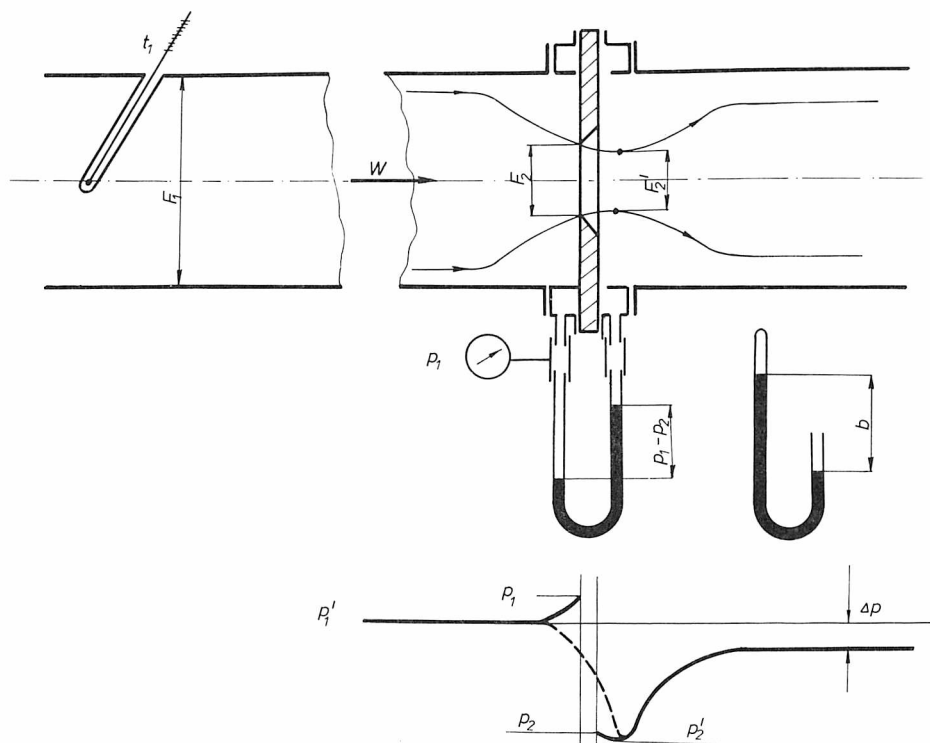
$$\dot{m} = \frac{F'_2 w'_2}{v'_2} = F'_2 w'_2 \rho'_2. \quad (17.98)$$

Przekrój strugi F'_2 obliczamy znając stosunek kontrakcji (przewężenia) μ_K

$$\mu_K = \frac{F'_2}{F_2}. \quad (17.99)$$



Rys. 17.30. Normalna dysza miernicza



Rys. 17.31. Pomiar natężenia przepływu zwężką mierniczą

Wobec znacznej prędkości przepływu przyjmuje się, że w zwężce mierniczej zachodzi ekspansja adiabatyczna, nawet wtedy, gdy rurociąg nie jest izolowany. Pomija się wpływ ewentualnych niewielkich zmian wysokości strugi. Zgodnie z (17.93) otrzymujemy równanie

$$\dot{m} \frac{w_2'^2 - w_1'^2}{2} = \dot{I}_1 - \dot{I}_2, \quad (17.100)$$

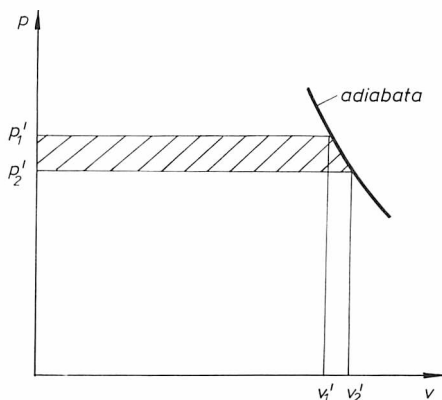
przy czym $\dot{I}$ – strumień entalpii.

Dla przepływu beztarciowego

$$\frac{w_2'^2 - w_1'^2}{2} = l_{11-2}. \quad (17.101)$$

Ponieważ mierniczy spadek ciśnienia w porównaniu ze statycznym ciśnieniem absolutnym przed zwężką jest niewielki (rys. 17.32), więc można przyjąć, że

$$v_1' = v_2' = v_1 = v$$



Rys. 17.32. Ekspansja na zwężce mierniczej

i pracę techniczną obliczyć ze wzoru

$$l_{1-2} = v'_1(p'_1 - p'_2), \quad (17.102)$$

czyli

$$\frac{w_2'^2 - w_1'^2}{2} = (p'_1 - p'_2)v'_1. \quad (17.103)$$

Równanie ciągłości przyjmuje postać

$$F_1 w'_1 = F_2 w'_2. \quad (17.104)$$

Pojęcie stopnia przewężenia lub rozwarcia zwężki mierniczej można określić wzorem

$$\mu = \frac{F_2}{F_1}. \quad (17.105)$$

Stosując wzór (17.105) w równaniu ciągłości oraz μ_K (17.99) otrzymamy

$$w'_1 = \mu_K \mu w'_2. \quad (17.106)$$

Po wstawieniu w'_1 (17.106) do wzoru (17.103) i przekształceniu otrzymamy wzór względem prędkości w'_2 w największym przekroju strugi

$$w'_2 = \frac{1}{\sqrt{1 - \mu_K^2 \mu^2}} \sqrt{2(p'_1 - p'_2)v'_1}. \quad (17.107)$$

Ponieważ na manometrze różnicowym odczytujemy różnice ciśnień $p_1 - p_2$ przed i za tarczą zwężki, a nie różnice ciśnień strugi $p'_1 - p'_2$ przed zwężką i w największym jej przekroju, przeto należy wprowadzić poprawkę

$$\varphi = \sqrt{\frac{(p'_1 - p'_2)v'_1}{(p_1 - p_2)v_1}}, \quad (17.108)$$

uwzględniając także niewielką zmianę objętości właściwej v'_1 i v_1 tuż przed tarczą i w pewnej odległości przed zwężką oraz ewentualny wpływ tarcia wewnętrznego płynu, lepkości. Równanie (17.107) przyjmie postać

$$w'_2 = \frac{\varphi}{\sqrt{1 - \mu_K^2 \mu^2}} \sqrt{2(p_1 - p_2)v_1}. \quad (17.109)$$

Wstawiając (17.109) do (17.98) otrzymamy wzór określający natężenie $\dot{m}$ przepływu czynnika, dodatkowo wprowadzając liczbę ekspansji ε , uwzględniającą wzrost objętości właściwej wskutek ekspansji gazów podczas przepływu od przekroju przed zwężką do największego przekroju strugi (dla cieczy $\varepsilon = 1$)

$$\dot{m} = \frac{\varphi \mu_K}{\sqrt{1 - \mu_K^2 \mu^2}} F_2 \varepsilon \sqrt{2(p_1 - p_2) \rho_1}. \quad (17.110)$$

Jeżeli przez liczbę przepływu α (rys. 17.33) będziemy rozumieli

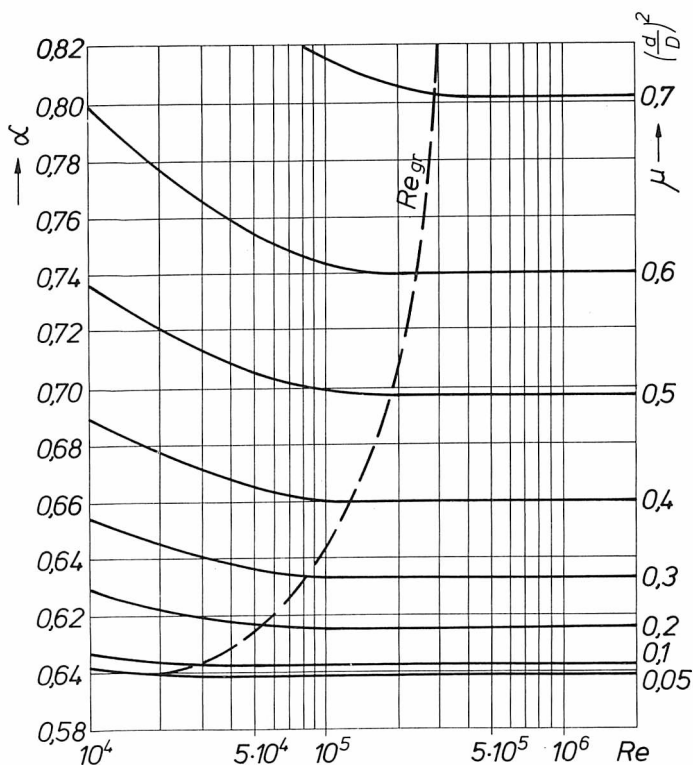
$$\alpha = \frac{\varphi \mu_K}{\sqrt{1 - \mu_K^2 \mu^2}}, \quad (17.111)$$

to wzór natężenia $\dot{m}$ przepływu płynu przyjmie postać

$$\dot{m} = \alpha \varepsilon F_2 \sqrt{2(p_1 - p_2) \rho_1}. \quad (17.112)$$

Z doświadczeń wynika, że dla przepływów o liczbach Reynoldsa $Re = wD/\nu$ większych niż tzw. wartość graniczna Re_{gr} , liczba przepływu α zależy tylko od stopnia przewężenia μ i rodzaju zwężki (kryza lub dysza).

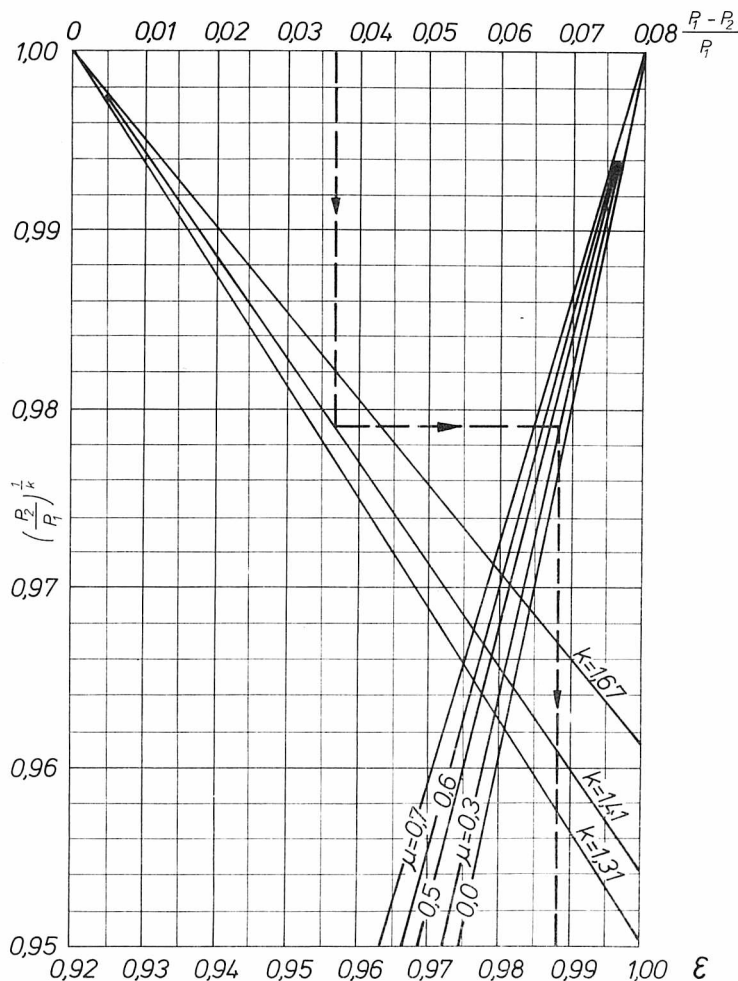
Na rysunku 17.33 podano liczbę przepływu α dla kryzy, która jest najczęściej stosowaną zwężką mierniczą.



Rys. 17.33. Współczynnik przepływu α dla kryzy normalnej

Liczba ekspansji ε (rys. 17.34) zależy od rodzaju czynnika, konkretnie od jego wykładnika adiabaty, stosunku $(p_1 - p_2)/p_1$, stopnia przewężenia zwężki μ i jej rodzaju. Norma przewiduje jeszcze mnożnik poprawkowy k_p , uwzględniający nieostrości krawędzi mierniczej, zmianę przekroju zwężki wywołaną zmianą temperatury i chropowatość rurociągu. Współczynnik ten jest zwykle bliski jedności. Wzór natężenia przepływu płynu przyjmie więc postać

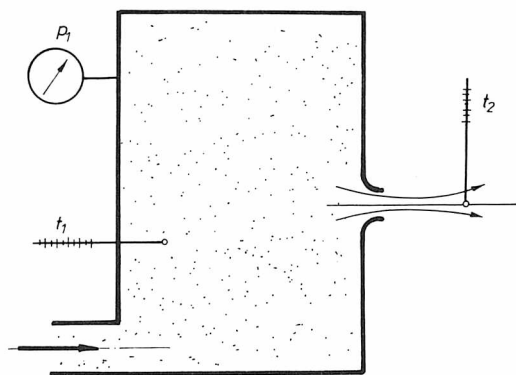
$$\dot{m} = \alpha \varepsilon k_p F_2 \sqrt{2(p_1 - p_2) \rho_1}. \quad (17.113)$$



Rys. 17.34. Współczynnik ekspansji ε dla zwężek

Przykład 17.1. Przez otwór ze zbiornika (rys. 17.35) wypływa powietrze. Ciśnienie w zbiorniku jest utrzymywane na wysokości $p_1 = 1,0$ MPa. Temperatura gazu w zbiorniku $T_1 = 400$ K. Zmierzona na

wylocie w pewnej odległości od otworu temperatura powietrza wynosiła 250 K. Obliczyć prędkość wypływu powietrza ze zbiornika (w pewnej odległości za otworem) oraz prędkość, którą by to powietrze miało, gdyby wypływ był beztarciowy (izentropowy). Zgodnie z równaniem (17.97), $w = \sqrt{2h}$, $h = i_1 - i_2$, ciśnienie otoczenia 0,1 MPa;



Rys. 17.35. Adiatyczny wypływ gazu ze zbiornika

— dla gazów doskonałych

$$h = c_p(T_1 - T_2) = \frac{Mc_p}{M}(T_1 - T_2),$$

— dla powietrza jako gazu dwuatomowego

$$h = \frac{29,3}{28,9}(400 - 250) =$$

$$= 152 \text{ kJ/kg} = 1,52 \cdot 10^5 \text{ J/kg; (m}^2/\text{s}^2)$$

$$w = \sqrt{2 \cdot 1,52 \cdot 10^5} = 550 \text{ m/s.}$$

Obliczenie temperatury T_{2s} , którą miałyby wypływające powietrze, gdyby wypływ był adiatyczny beztarciowy, przebiega następująco: zgodnie z (8.7)

$$\frac{T_{2s}}{T_1} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(1-k)/k}$$

zaś dla powietrza $k = 1,4$

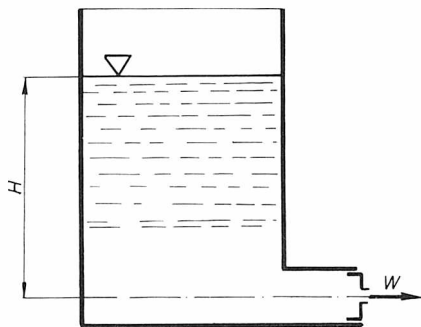
$$T_{2s} = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(1-k)/k} = 400 \left(\frac{1}{0,1}\right)^{(1-1,4)/1,4} = 207 \text{ K,}$$

$$h_s = \frac{Mc_p}{M}(T_1 - T_{2s}) = \frac{29,3}{28,9}(400 - 207) = 196 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 1,96 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{kg}}.$$

Prędkość wypływu izentropowego

$$w_s = \sqrt{2 \cdot 1,96 \cdot 10^5} = 626 \text{ m/s.}$$

Zadanie 17.1. Obliczyć prędkość wypływu wody z szerokiego naczynia pomiarowego (rys. 17.36), jeśli poziom wody nad otworem wypływowym jest utrzymywany na wysokości $H = 0,5 \text{ m}$. W obliczeniach nie uwzględniać lepkości.



Rys. 17.36. Wypływ cieczy ze zbiornika

Odpowiedź: $w = 3,14 \text{ m/s}$.

Zadanie 17.2. Zmierzony na normalnej kryzie pomiarowej manometrem różnicowym mierniczy spadek ciśnienia wynosi $\Delta h = 100 \text{ mm Hg}$ o temperaturze 0°C . Ciśnienie i temperatura pary wodnej przed kryzą wynoszą: $p_1 = 1,0 \text{ MPa}$, $t = 400^\circ\text{C}$. Wewnętrzna średnica rurociągu, na którym zamontowano kryzę wynosi 100 mm ; średnica przewężenia $d = 60 \text{ mm}$. Obliczyć natężenie $\dot{m}$ przepływu pary.

UWAGA. Podczas odczytywania na manometrze spiętrzenia w rurkach impulsowych znajdował się kondensat.

Odpowiedź: $\dot{m} = 0,51 \text{ kg/s}$.

17.10. Straty ciśnienia w rurociągach

Podczas transportu płynów rurociągami zachodzi spadek ciśnienia spowodowany nieodwracalnym zjawiskiem tarcia (lepkością) płynów rzeczywistych. Jeżeli rozpatrujemy przepływ w rurociągach transportujących płyn (o przekroju $F = \text{const}$), to nie popełniami większego błędu, gdy przyjmiemy, że prędkość czynnika nie zmienia się znacząco, czyli

$$d\left(\frac{w^2}{2}\right) \cong 0; \quad (17.114)$$

zgodnie z (17.7) możemy napisać, że

$$-vdp = dl_r, \quad (17.115)$$

przy czym dl_r jest elementarną pracą właściwą sił tarcia.

Pracę tę można obliczyć wprowadzając pojęcie naprężenia stycznego σ_r sił tarcia. Podczas przepływu płynu z oporami tarcia największe znaczenie ma naprężenie styczne na ściankach wewnętrznych rurociągu.

Na długości dx rurociągu działa elementarna siła dK_r tarcia

$$dK_r = \sigma_r o dx, \quad (17.116)$$

przy czym o — obwód przekroju poprzecznego rurociągu.

Moc dN_r tarcia

$$dN_r = wdK_r = \dot{m}dl_r = \frac{Fw}{v}dl_r, \quad (17.117)$$

stąd

$$dl_r = \sigma_r \frac{v}{F} o dx. \quad (17.118)$$

Naprężenie σ_r styczne wyraża się zwykle w postaci wzoru

$$\sigma_r = \frac{\lambda_r}{4} \frac{\rho w^2}{2}, \quad (17.119)$$

gdzie λ_r jest to tzw. liczba tarcia.

Wtedy (ponieważ $v\rho = 1$)

$$dl_r = \sigma_r \frac{w^2}{2} \frac{o}{4F} dx = \sigma_r \frac{w^2}{2} \frac{dx}{d_h}, \quad (17.120)$$

$4F/o = d_h$ jest tzw. hydrauliczną średnicą kanału, zwaną także średnicą zastępczą.

Jeśli (17.120) wstawimy do (17.115), to

$$-vdp = \lambda_r \frac{w^2}{2} \frac{dx}{d_h}. \quad (17.121)$$

17.10.1. Straty ciśnienia w rurociągach krótkich

Można przyjąć, że w rurociągach krótkich właściwa objętość v niewiele się zmienia, czyli $v \approx \text{const}$.

Po scałkowaniu (17.121) od wlotu do wylotu rurociągu (wtedy x zmienia się od 0 do L , przy czym L długość rurociągu, p zaś zmienia się od p_1 do p_2) i obustronnym pomnożeniu przez ρ , otrzymamy

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \lambda_r \frac{L}{d_h} \frac{\rho w^2}{2} \quad (17.122)$$

wzór umożliwiający obliczenie straty Δp ciśnienia na skutek tarcia w rurociągu krótkim.

Dla przepływów laminarnych liczba tarcia

$$\lambda_r = \frac{64}{\text{Re}}, \quad (17.123)$$

dla przepływów burzliwych zaś

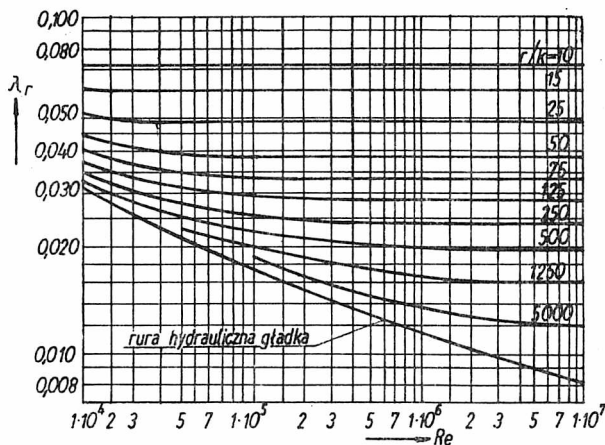
$$\lambda_r = 0,184 \text{ Re}^{-0,2}, \quad (17.124)$$

obowiązujący w zakresie 5000–200 000 liczby Reynoldsa. Dla czynników, niezależnie od ich stanu skupienia, obowiązuje równanie Nikuradsego

$$\lambda_r = 0,0032 + \frac{0,221}{\text{Re}^{0,237}} \quad (17.125)$$

w zakresie do $\text{Re} = 3 \cdot 10^6$.

Wpływ chropowatości na liczbę λ_r tarcia podano na rys. 17.37. Chropowatość określa się stosunkiem r/z , gdzie r – promień rurociągu, z – wysokość nierówności powierzchni opływanej płynem.



Rys. 17.37. Wpływ chropowatości na liczbę λ_r tarcia

Istnieje obszerna literatura dotycząca obliczania liczby λ_r . Wszelkie zakłócenia przepływu ustalonego, np. pulsacje ciśnienia itp., zwiększają nieraz znacznie liczbę λ_r .

17.10.2. Straty ciśnienia w rurociągach długich

Za rurociąg długi uważamy taki, w którym nie można przyjąć, że nie zmieniała się objętość właściwa płynu. Wprawdzie zmiana objętości właściwej, gdy jest stały przekrój F poprzeczny przepływu strugi, powoduje wzrost energii kinetycznej płynu, jednak wzrost ten jest tak mały w porównaniu z pracą oporów tarcia, że można go pominąć, więc dla tego typu przepływu przyjmujemy także (17.121).

Gdy F jest stałe, wówczas równanie ciągłości ma postać

$$\frac{w}{v} = \frac{w_1}{v_1}, \quad (17.123)$$

gdzie w , v — prędkość i objętość właściwa w dowolnym przekroju rurociągu (parametry zmienne), w_1 , v_1 — prędkość i objętość na wlocie do rurociągu

$$w^2 = v^2 \left(\frac{w_1}{v_1} \right)^2. \quad (17.124)$$

Jeśli (17.124) wstawimy do (17.121), to otrzymamy

$$-dp = \lambda_r \frac{v}{2} \left(\frac{w_1}{v_1} \right)^2 \frac{dx}{d_h}. \quad (17.125)$$

Jeśli przyjmiemy, że przepływ jest adiabatyczny, to gdy pominiemy przyrost energii kinetycznej, otrzymamy $di = 0$ (patrz p. 17.6).

Dla spadków ciśnień występujących w rurociągach można przyjąć dla gazów, że $dT = 0$, czyli że przepływ jest izotermiczny. W odniesieniu do takiego przepływu, zgodnie z równaniem stanu Clapeyrona,

$$pv = p_1 v_1. \quad (17.126)$$

Jeśli z (17.126) wyznaczmy v i wstawimy do (17.125), to otrzymamy

$$-p dp = \lambda_r p_1 \frac{\rho_1 w_1}{2} \frac{dx}{d_h}. \quad (17.127)$$

Jeśli wykonamy całkowanie (17.127) w granicach od wlotu do wylotu rurociągu (wtedy x zmienia się od 0 do L , p zaś od p_1 do p_2), to otrzymamy

$$p_1^2 - p_2^2 = \lambda_r p_1 \frac{L}{d_h} \frac{\rho_1 w_1^2}{2}, \quad (17.128)$$

wzór umożliwiający obliczenie strat ciśnienia w długim rurociągu adiabatycznym^{*)}.

^{*)} Szargut [21] podaje wzór uwzględniający także straty ciepła wzdłuż rurociągu.

Ze wzoru (17.128) można obliczyć prędkość w_1 na wlocie do rurociągu, jeśli znamy spadek ciśnienia na długości L . Można obliczyć także natężenie przepływu czynnika, stosując równanie ciągłości $\dot{m} = (F w_1)/v_1$. Jeśli w_1 wyliczymy z (17.128) i wstawimy do równania ciągłości stosując także $p_1 v_1 = RT$, to otrzymamy wzór określający strumień $\dot{m}$ substancji przepływającej rurociągiem adiabatycznym o długości L , gdy są znane (np. pomierzone) ciśnienia p_1 na wlocie i p_2 na wylocie

$$\dot{m} = F \sqrt{\frac{d_h}{\lambda_r R T L} (p_1^2 - p_2^2)}. \quad (17.129)$$

17.10.3. Miejscowe straty ciśnienia

Zmiany kierunku przepływu w zagięciach rurociągu, wiry powstałe wskutek zmiany przekroju i kształtu rurociągu itp. zaburzenia przepływu powodują dodatkowy wzrost strat ciśnienia, wywołany tzw. stratami miejscowymi. Wielkość Δp strat ciśnienia ujmuje się współczynnikiem strat miejscowych, odniesionych do ciśnienia dynamicznego strugi

$$\Delta p = \xi \frac{\rho w^2}{2} \quad (17.130)$$

lub ekwiwalentną długością L_e rurociągu, dającego ten sam spadek ciśnienia co opory miejscowe

$$L_e = \varphi d_h, \quad (17.131)$$

φ – względna długość odcinka zastępczego dla danego oporu miejscowego.

Wartości współczynników ξ i φ dla niektórych oporów miejscowych można znaleźć w literaturze, np. [6].

17.11. Przepustowość rurociągów

Przepustowością nazywamy zdolność rurociągu do przekazywania strumienia substancji. Gdy mamy zadane parametry na wlocie, wówczas przepustowość rurociągu jest ograniczona z góry przepustowością maksymalną. Maksymalna przepustowość zależy nie tylko od średnicy rurociągu, ale i jego długości. Im dłuższy rurociąg, tym (przy tych samych parametrach na wlocie) mniejszy jest maksymalny strumień substancji, możliwy do przekazania. Za maksymalną przepustowość rurociągu o $L = 0$ uznaje się maksymalny strumień substancji przepływający przez kryzę mierniczą.

Mając zadane parametry na wlocie i chcąc zwiększyć strumień substancji przekazywanej rurociągiem, obniżamy ciśnienie p_2 na wylocie. Na skutek tego

czynnik jest przyspieszany i po osiągnięciu prędkości krytycznej w otworze wylotowym dalsze obniżanie ciśnienia za rurociągiem nie powoduje zwiększenia prędkości w otworze wylotowym, lecz ekspansja przebiega w strudze swobodnej za rurociągiem, podobnie jak za dyszą Bendemanna (patrz p. 17.8.1.1). Oznacza to, że dalsze obniżanie ciśnienia nie powoduje zwiększenia strumienia substancji, który w tym przypadku określa maksymalną przepustowość rurociągu.

Jeżeli mamy do czynienia z rurociągiem adiabatycznym, to zgodnie z (17.48) oraz (17.51) możemy dla stałego strumienia substancji i przekroju rurociągu napisać

$$i_o - i = \frac{1}{2} \left(\frac{G}{F} \right)^2 v^2 = \frac{w^2}{2}. \quad (17.132)$$

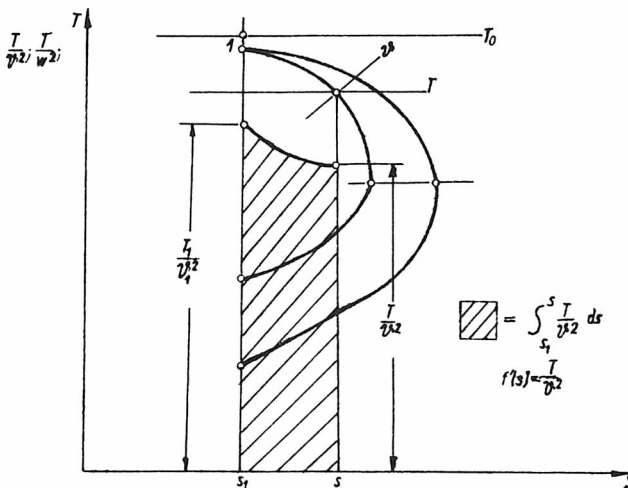
Równanie (17.132) określa przemianę czynnika przedstawioną krzywą Fanno (patrz p. 17.6). Elementarną pracę tarcia po przepłynięciu strumienia G na długości dx określa równanie (17.120), a ponieważ praca tarcia jest równa ciepłu $\dot{d}q_r$ tarcia (wzór (5.5)), więc

$$\dot{d}q_r = \lambda_r \frac{w^2}{2} \frac{dx}{d_h}. \quad (17.133)$$

W adiabatycznym rurociągu całe ciepło tarcia powoduje ogrzanie przepływającego czynnika, jest więc ono przedstawione odpowiednim polem pod krzywą Fanno w układzie $T-s$ (rys. 17.38).

Jeśli w (17.133) podstawimy $dq_r = Tds$ i przekształcimy względem dx , to otrzymamy

$$dx = \frac{2d_h}{\lambda_r} \frac{T}{w^2} ds. \quad (17.134)$$



Rys. 17.38. Ilustracja obliczenia maksymalnej przepustowości rurociągu

Scałkowanie (17.134) od wlotu do dowolnego przekroju odległego od wlotu o L (x zmienia się od 0 do L , wtedy s zmienia się od $s_0 = s_1$ do s) prowadzi do wzoru

$$L = \frac{2d_h}{\lambda_r} \int_{s_1}^s \frac{T}{w^2} ds, \quad (17.135)$$

w którym długość L jest wyrażona jako funkcja parametrów w dowolnym przekroju. Zgodnie z (17.132)

$$w^2 = \left(\frac{G}{F}\right)^2 v^2, \quad (17.136)$$

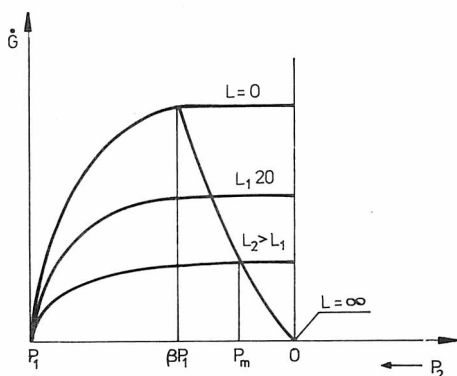
więc po wstawieniu (17.136) do (17.135) otrzymamy

$$L = \frac{2d_h}{\lambda_r} \left(\frac{F}{G}\right)^2 \int_{s_1}^{s_2} \frac{T}{v^2} ds \quad (17.137)$$

wzór długości rurociągu, w którym temperatura zmienia się od T_1 do T , a objętość właściwa od v_1 do v .

Jeśli T osiąga T_{kr} , a $v = v_{kr}$ gdy jest dany strumień substancji i parametry wlotowe, to na wylocie jest osiągnięta prędkość krytyczna; wypływ odbywa się z prędkością dźwięku. Dany strumień substancji określa wtedy maksymalną przepustowość tego rurociągu (rys. 17.39).

Całkowania (17.135) i (17.137) można dokonać wykreślnie. Na wykresie $T-s$ można wykreślić linię $T/w^2 = f(s)$ lub $T/v^2 = f(s)$, a następnie splanimetrować, co umożliwia wyznaczenie L (patrz rys. 17.38).



Rys. 17.39. Maksymalna przepustowość dla rurociągów o różnej długości

17.12. Zjawiska związane z oddziaływaniem strugi

Przez pojęcie „struga” rozumiemy ukształtowany strumień substancji. Struga i cały strumień mogą podlegać oddzielnym rozważaniom.

17.12.1. Dynamiczne działanie strugi

Ukształtowanie strugi zwykle jest spowodowane kanałem, przez który przepływa strumień substancji. Między przepływającym płynem a kanałem jest oddziaływanie dynamiczne. Płyn działa na ścianki kanału z siłą R_w , co powoduje reakcję K_d kanału na płyn przepływający wewnątrz.

Na kanał działa także otoczenie z siłą R_z . Całkowita siła R , jakiej jest poddany kanał prowadzący strugę, jest wektorową sumą sił

$$\vec{R} = \vec{R}_w + \vec{R}_z. \quad (17.138)$$

Jeśli rozpatrujemy dynamiczne działanie strugi, to interesuje nas zwykle R_w , które ma przeciwny znak niż siła K_d , z jaką kanał działa na strugę

$$\vec{R}_w = -\vec{K}_d. \quad (17.139)$$

Całkowita siła K , jaka działa na strugę, powoduje wzrost pędu masy m strumienia

$$K = \dot{m}(c_2 - c_1), \quad (17.140)$$

przy czym c_1, c_2 – bezwzględne prędkości strugi w kontrolnych przekrojach F_1 i F_2 . Na rysunku 17.40 przedstawiono strugę z omawianymi przekrojami. Równocześnie całkowita siła K , jaka działa na wydzieloną strugę, jest wektorową sumą

$$\vec{K} = \vec{K}_F + \vec{K}_d + \vec{K}_Q, \quad (17.141)$$

gdzie

$\vec{K}_F$ – siła pochodząca od ciśnień panujących w przekrojach kontrolnych,

$\vec{K}_d$ – znana już siła oddziaływania ścianki kanału na strugę,

$\vec{K}_Q$ – siła wynikająca z oddziaływania pola potencjalnego na masę strugi (siła ciężkości, siła odśrodkowa itd.) – są to tzw. siły oddziaływania zdalnego.

Zgodnie z (17.139), (17.140) i (17.141) otrzymamy

$$\vec{R}_w = -\vec{K} + \vec{K}_F + \vec{K}_Q \quad (17.142)$$

wzór siły liczonej jako suma wektorowa dynamicznego działania strugi.

Jeżeli zależy nam na określeniu siły w obranym kierunku, np. określonym osią x (rys. 17.40), to (17.142) przyjmie postać

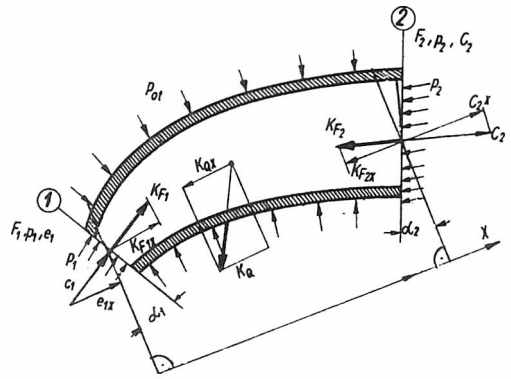
$$R_{wx} = -K_x + K_{Fx} + K_{Qx}, \quad (17.143)$$

R_{wx} , K_x , K_{Fx} i K_{Qx} są składowymi w kierunku x sił R_w , K , K_F i K_Q . Równanie (17.143) można traktować jako algebraiczne (składowe mają jednakowy kierunek).

Na podstawie (17.140) można napisać

$$K_x = \dot{m}(c_{2x} - c_{1x}), \quad (17.144)$$

w którym c_{2x} i c_{1x} są rzutami prędkości bezwzględnych c_2 i c_1 na kierunek x .



Rys. 17.40. Siły działające na płyn przepływający przez zakrzywiony kanał

Jeżeli mamy do czynienia ze strugą gazową, to ze względu na małą gęstość strugi, siłę K_Q można pominąć. W przekrojach F_1 i F_2 ciśnienia wynoszą odpowiednio p_1 i p_2 . Siła K_F , działająca na strugę przez przekroje kontrolne, jest równa sumie wektorowej

$$\vec{K}_F = \vec{K}_{F1} + \vec{K}_{F2} = p_1 \vec{F}_1 + p_2 \vec{F}_2. \quad (17.145)$$

Suma (17.145) przechodzi w równanie algebraiczne, gdy rozpatrujemy działanie w kierunku osi x ,

$$K_{Fx} = p_1 F_{1x} - p_2 F_{2x}, \quad (17.146)$$

gdzie F_{1x} i F_{2x} są odpowiednio rzutami powierzchni F_1 i F_2 na płaszczyznę normalną w kierunku x , czyli $F_{1x} = F_1 \cos \alpha_1$; $F_{2x} = F_2 \cos \alpha_2$; α_1 i α_2 kąty (patrz rys. 17.40).

Przypadek 1. Już samo zagięcie kanału powoduje powstanie siły R_w . Rozpatrzmy przypadek, gdy tor strugi ulega zakrzywieniu na ścianie. Przyjmijmy ponadto, że przepływ jest izobaryczny, gdy $F_1 = F_2$, wtedy $K_F = 0$ oraz, że mamy do czynienia z gazem, czyli $K_Q = 0$.

Jeśli ściana jest nieruchoma, względna prędkość w_1 wlotowa jest równa prędkości c_1 bezwzględnej. Podobnie $w_2 = c_2$. Rozpatrzmy działanie dynamiczne na ścianie w dwu kierunkach x i y , zaznaczonych na rys. 17.41.

Zgodnie z (17.143)

$$R_{wx} = -K_x = -\dot{m}(-w_{2x} - w_{1x}). \quad (17.147)$$

Ponieważ rzut wektora w_1 na kierunek x jest równy $w_1 \cos \alpha_1$, zaś $w_{2x} = w_2 \cos \alpha_2$, więc

$$R_{wx} = \dot{m}(w_2 \cos \alpha_2 - w_1 \cos \alpha_1). \quad (17.148)$$

W podobny sposób można obliczyć dla kierunku y

$$R_{wy} = -\dot{m}(w_{2y} - w_{1y}) = \dot{m}(w_1 \sin \alpha_1 - w_2 \sin \alpha_2). \quad (17.149)$$

Nawet wtedy, gdy prędkość przepływu wzdłuż zakrzywionego kanału jest stała, tj. gdy $w_1 = w_2 = w$, zakrzywiona struga ma działanie dynamiczne, zwane akcją na kanał

$$R_{wx} = \dot{m}w(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_2), \quad (17.150)$$

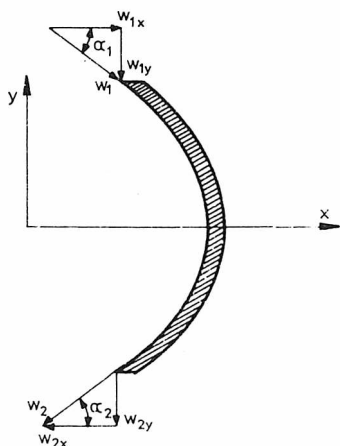
$$R_{wy} = \dot{m}w(\sin \alpha_1 - \sin \alpha_2). \quad (17.151)$$

Z tego względu turbinę, w której struga przepływa przez zakrzywiony kanał łopatkowy ze stałą prędkością względną, nazywa się turbiną akcyjną. W turbinie znajdującej się w ruchu

kanał nie jest nieruchomy i obliczając prędkości bezwzględne przepływu czynnika należy uwzględnić prędkość u unoszenia kanału, konstruując tzw. trójkąty prędkości (rys. 23.9).

Przypadek 2. Rozpatrzmy dynamiczne działanie strugi gazowej na kolano o kącie zagięcia 90° , znajdujące się w przewodzie, przez który przepływa strumień $\dot{m}$ substancji z prędkością w . Ciśnienie p czynnika w rurociągu jest stałe; otoczenie ma ciśnienie p_o . Zgodnie z (17.143)

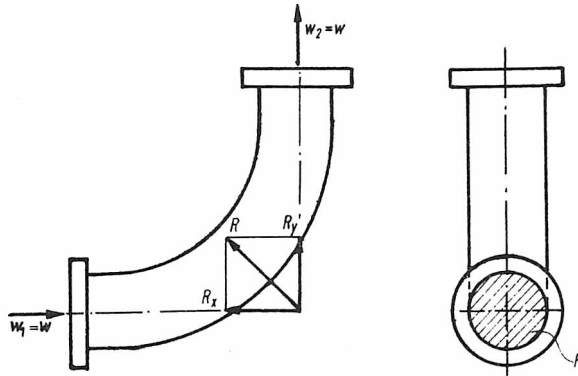
$$R_{wx} = -K_x + K_{Fx}. \quad (17.152)$$



Rys. 17.41. Przepływ wzdłuż ścian zakrzywionych

Kanał jest nieruchomy, więc $c = w$. Kierunek x przyjmijmy jako normalny do otworu wlotowego o powierzchni F (rys. 17.42). Wtedy $w_{1x} = w_1 = w$, dla kąta zagięcia prostego zaś $w_{2x} = 0$. Zgodnie z (17.145)

$$K_x = \dot{m}w_1 = \dot{m}w. \quad (17.153)$$



Rys. 17.42. Przepływ przez kolano rurociągu

Zakładając geometrię kanału $F_{1x} = F_1 = F$, zaś $F_{2x} = 0$, na podstawie (17.146) otrzymamy

$$K_F = p_1 F_1 = pF. \quad (17.154)$$

Siła, na jaką jest narażone kolano w kierunku x ,

$$R_{wx} = \dot{m}w + pF. \quad (17.155)$$

Siła wywarta na kolano przez ciśnienie otoczenia

$$R_{zx} = -p_o F, \quad (17.156)$$

gdyż tylko powierzchnia otworu wlotowego nie jest zrównoważona ciśnieniem otoczenia. Siły pochodzące od ciśnienia otoczenia, a działające na pozostałe powierzchnie kolana, znoszą się.

Siłę R_x obliczamy ze wzoru

$$R_x = R_{wx} + R_z = \dot{m}w + F(p - p_o). \quad (17.157)$$

Podobnie można obliczyć składową siły w kierunku osi y

$$R_y = \dot{m}w + F(p - p_o). \quad (17.158)$$

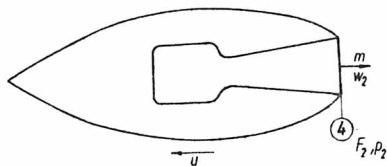
Siła wypadkowa R , na którą jest narażone kolano pod względem wytrzymałości, jest sumą wektorową składowych

$$\vec{R} = \vec{R}_x + \vec{R}_y, \quad (17.159)$$

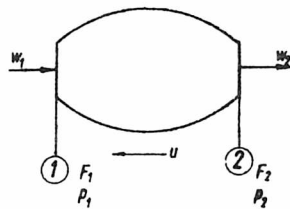
czyli

$$\vec{R} = \sqrt{R_x^2 + R_y^2}. \quad (17.160)$$

Przypadek 3. Rozpatrzmy dynamiczne działanie strugi w układzie ruchomym. Siłę $C = -R$ nazywa się wtedy siłą ciągu. Układ przedstawiony na rys. 17.43 ma jeden przekrój kontrolny; układem takim jest np. rakietę.



Rys. 17.43. Działanie strugi w rakiecie strumieniowej



Rys. 17.44. Układ przelotowy

Na podstawie (17.142)

$$R_{wx} = -K_x + K_{Fx}. \quad (17.161)$$

Wykorzystując (17.144) i (17.146) można napisać

$$R_{wx} = -(\dot{m}c_2 + p_2 F_2). \quad (17.162)$$

Oddziaływanie R_{zx} otoczenia na układ

$$R_{zx} = F_2 p_o. \quad (17.163)$$

Dla układu ruchomego $c = w_2 - u$, przy czym u prędkość unoszenia układu.

Siła $C = -R_x$ ciągu ma postać

$$R_x = \dot{m}(w_2 - u) + F_2(p_2 - p_o). \quad (17.164)$$

Gdy układ jest unieruchomiony $c_2 = w_2$, wtedy siła C_{nx} ciągu układu nieruchomego

$$C_{nx} = \dot{m}w_2 + F_2(p_2 - p_o). \quad (17.165)$$

Na rysunku 17.44 przedstawiono ruchomy układ przelotowy. Jeżeli jego prędkość jest stała i wynosi u , to $c_1 = w_1 - u$, zaś $c_2 = w_2 - u$ (prędkość u unoszenia ma przeciwny zwrot niż względna prędkość w wypływie strugi). Posługując się wymienionymi równaniami (17.142), (17.144) i (17.146) możemy napisać

$$R_{wx} = \dot{m}[(w_1 - u) - (w_2 - u)] + F_1 p_1 - F_2 p_2, \quad (17.166)$$

co po uproszczeniu daje

$$R_{wx} = \dot{m}(w_1 - w_2) - F_2 p_2 + F_1 p_1 \quad (17.167)$$

wzór, w którym dla układu przepływowego występują prędkości takie same jak w układzie unieruchomionym.

Siła R_{zx} oddziaływania otoczenia

$$R_{zx} = F_1 p_o - F_2 p_o = p_o(F_1 - F_2). \quad (17.168)$$

Po wstawieniu (17.168) do (17.167) otrzymamy wzór siły ciągu ruchomego układu przepływowego

$$C_x = m(w_2 - w_1) + F_2(p_2 - p_o) - F_1(p_1 - p_o). \quad (17.169)^*)$$

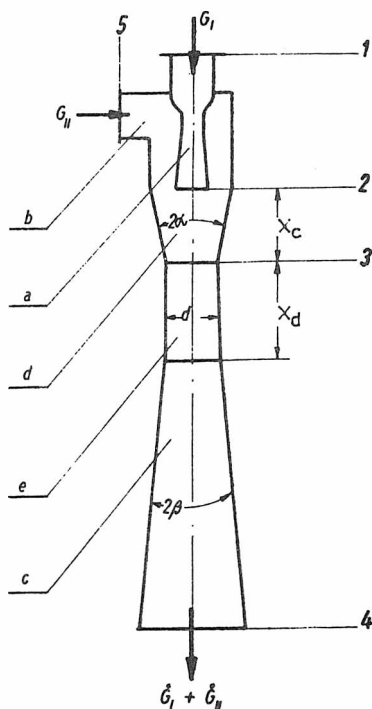
Układem takim jest np. silnik odrzutowy. Siła ciągu w porównaniu z rakieta jest pomniejszona o wpływ prędkości w_1 wlotowej powietrza i wpływ $F_1(p_1 - p_o)$ otworu wlotowego.

17.12.2. Ssące działanie strugi

Strumień substancji może mieć działanie ssące (eżekcyjne). Urządzenie, w którym wykorzystuje się tę właściwość strumienia, nazywa się strumienicą (dawniej smoczkiem) lub eżektorem. Urządzenie to może ponadto służyć do sprężania zassanej strugi w dyfuzorze strumienicy.

Na rysunku 17.45 przedstawiono schematycznie strumienicę. Składa się ona z dyszy a , w której ekspanduje czynnik I napędowy od ciśnienia p_1 do ciśnienia p_2 . Dyszę tak się konstruuje, by u jej wylotu ciśnienie p_2 było mniejsze niż ciśnienie p_5 strumienia II na wlocie b , a w teoretycznym przypadku równe, co spowoduje samoczynne zassanie tego strumienia do strumienia I czynnika napędowego. Mieszanie dwu strug odbywa się na długości x_d w mieszalniku d oraz częściowo w kanale cylindrycznym e . Zmieszane, w zasadzie izobarycznie, strumienie I i II w dyfuzorze c są sprężane od ciśnienia $p_{1m} \approx p_s$ do ciśnienia końcowego p_{2m} . W mieszalniku nieodwracalność procesu dyfuzji jest spotęgowana tym, że mieszanie zachodzi wobec dużej różnicy prędkości strug zassanej i napędowej. Powoduje to dodatkowe wiry i straty energii kinetycznej na tarcie. Zwężenie mieszalnika łagodzi nieco ten proces, gdyż działa ono dla prędkości podkrytycznych jako dysza i zwiększa prędkość zasysanej strugi.

Proces ten wymaga dodatkowego obniżenia ciśnienia p_{2d} (a więc przyspieszenia) strugi napędowej za dyszą, w wyniku czego proces staje się sprawniejszy. Z doświad-



Rys. 17.45. Przepływy w strumienicy

*) Równanie jest słuszne, gdy milcząco założymy, że strumienie masy powietrza doprowadzonego i spalin wylotowych w silniku odrzutowym są sobie równe. W rzeczywistości ilość spalin jest większa o ilość zużytego paliwa. Wtedy zamiast $m(w_2 - w_1)$ należy podstawić $m_1 w_1 - m_2 w_2$, przy czym m_1 — strumień masy powietrza, m_2 — strumień spalin, gdy założymy, że masa układu zmienia się nieznacznie na skutek ubytku paliwa.

czeń wynika, że kąt zwężenia mieszalnika powinien być utrzymywany w granicach $2\alpha = 6-7^\circ$, a stosunek jego długości do średnicy na wylocie x_d/d zależy od stosunku sprężenia p_2/p_s i nie powinien przekraczać liczb podanych w tab. 17.7.

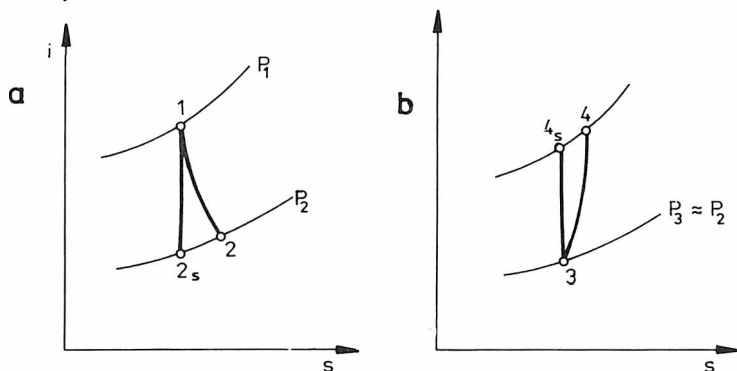
Tabela 17.7

x_d/d dla mieszalnika strumienicy jako funkcja stosunku p_2/p_s sprężenia

p_2/p_s	3	5	7	9
x_d/d	6	7	8	9

Za mieszalnikiem znajduje się część *e* cylindryczna strumienicy, w której kończy się proces mieszania i rozpoczyna sprężanie. W celu zapewnienia poprawnego procesu, stosunek $x_c/d > 9$. Zasadniczy proces sprężania zachodzi w dyfuzorze *c*. Kształt dyfuzora jest określony kątem rozwarcia 2β (rys. 17.45). Aby uniknąć oderwania się strugi od ścian dyfuzora, kąt rozwarcia należy utrzymywać w granicach $2\beta = 6-8^\circ$. Oderwanie strugi wzmacnia tarcie przez powstanie wirów oraz zmniejsza sprawność.

Ze względu na znaczne *c* prędkości przepływu w strumienicy przyjmuje się, że proces jest adiabatyczny. Adiabatyczne jest przyspieszanie czynnika napędowego w dyszy i adiabatyczne sprężanie wymieszanych czynników w dyfuzorze: napędowego I i zassanego II. Proces zachodzący w dyszy i dyfuzorze przedstawiono na rys. 17.46. Pokazano tam także proces idealny, gdyby ekspansja i kompresja zachodziły idealnie, izentropowo.



Rys. 17.46. Przebieg ekspansji i kompresji rzeczywistej i odwracalnej w strumienicy:
a – w dyszy, b – w dyfuzorze

W celu określenia dobroci dyszy i dyfuzora wprowadza się pojęcie ich sprawności. Sprawność η dyszy

$$\eta = \frac{w_2^2 - w_1^2}{w_{2s}^2 - w_1^2}, \quad (17.170)$$

co można obliczyć jako

$$\eta = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i_{2s}}. \quad (17.171)$$

Jest to stosunek przyrostu energii kinetycznej w dyszy do przyrostu, jaki byłby uzyskany w dyszy idealnej przy tym samym stosunku sprężenia.

Gdyby proces był idealny, stan parametrów czynnika napędowego u wylotu z dyszy byłby określony symbolem $2s$. Sprawność η jest także stosunkiem odpowiednich spadków entalpii (dla przemiany adiabatycznej zgodnie z (17.8) przyrost energii kinetycznej czynnika równa się spadkowi entalpii). Dla dyfuzora

$$\eta_d = \frac{w_3^2 - w_{4s}^2}{w_3^2 - w_4^2} = \frac{i_{4s} - i_3}{i_4 - i_3} \quad (17.172)$$

jest to stosunek spadków energii kinetycznej, uzyskanych w dyfuzorze izentropowym i rzeczywistym, o tym samym stosunku sprężenia. Jest to także stosunek przyrostów entalpii. Stan $4s$ jest to taki stan, jaki uzyskałby czynnik sprężany izentropowo w idealnym dyfuzorze.

Sprawności dobrze wykonanych dysz i dyfuzorów wynoszą około 0,6–0,7.

Stosując bilans substancji dla ustalonego przepływu przez strumienicę można napisać

$$\dot{G} = \dot{G}_I + \dot{G}_{II}, \quad (17.173)$$

gdzie $\dot{G}_I$ — strumień substancji czynnika napędowego,

$\dot{G}_{II}$ — strumień substancji czynnika zasysanego,

$\dot{G}$ — strumień substancji całkowity.

Z bilansu energii wynika

$$\dot{G}i_4 = \dot{G}_I i_1 + \dot{G}_{II} i_5. \quad (17.174)$$

Na podstawie II zasady termodynamiki dla procesu w strumienicy

$$\dot{G}s_4 = \dot{G}_I s_1 + \dot{G}_{II} s_5 + \dot{\pi}, \quad (17.175)$$

gdzie $\dot{\pi}$ — strumień przyrostu entropii układu spowodowany nieodwracalnością zjawisk; dla procesu odwracalnego $\dot{\pi} = 0$, wtedy

$$\dot{G}s_4 = \dot{G}_I s_1 + \dot{G}_{II} s_5. \quad (17.176)$$

gdzie s_4 — entropia czynników zmieszanych na wylocie strumienicy idealnej.

Jeśli (17.173) wstawimy do (17.174) i przekształcimy, otrzymamy

$$\dot{G}_I(i_4 - i_1) = \dot{G}_{II}(i_5 - i_4), \quad (17.177)$$

stąd

$$\frac{\dot{G}_{II}}{\dot{G}_I} = \frac{i_4 - i_1}{i_5 - i_4} = \chi, \quad (17.178)$$

χ — nazywamy stosunkiem eżekcji.

Podobnie, jeśli (17.173) wstawimy do (17.176), to otrzymamy

$$\chi = \frac{\dot{G}_{II}}{\dot{G}_I} = \frac{s_4 - s_1}{s_5 - s_4}. \quad (17.179)$$

Z równań (17.178) i (17.179) wynika, że dla procesu odwracalnego w układzie i - s stany 1, 4s i 5 leżą na prostej, tworząc na niej odcinki proporcjonalne do G_I i G_{II} (rys. 17.47). W procesie odwracalnym (adiabatycznym izentropowym) zużycie czynnika napędowego G_I jest minimalne i wynosi $G_{I\min}$ dla tej samej zasysanej ilości czynnika G_{II} przy tym samym stopniu sprężenia. Entalpia w przekroju wylotowym 4 osiąga wartość i_{4s} .

Stosunek χ ma wtedy wartość maksymalną

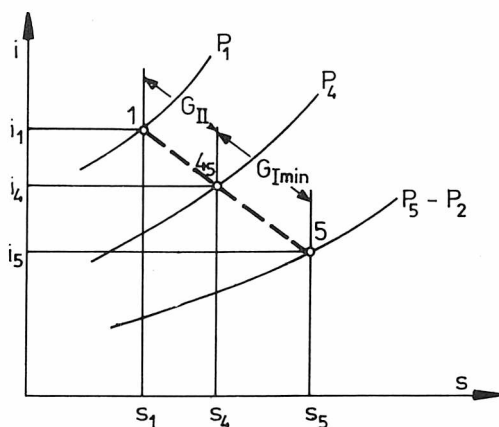
$$\chi_{\max} = \frac{\dot{G}_{II}}{\dot{G}_{I\min}} = \frac{i_{4s} - i_1}{i_5 - i_{4s}}. \quad (17.180)$$

Stosunek

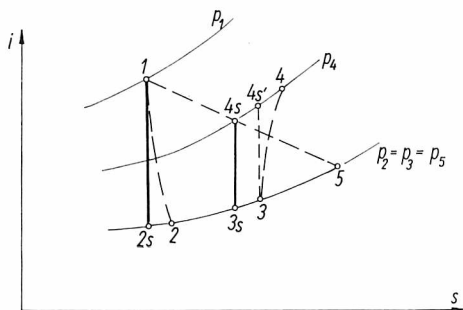
$$\eta_s = \left(\frac{\dot{G}_{I\min}}{\dot{G}_I} \right)_{G_{II}} \quad (17.181)$$

nazywamy sprawnością strumienicy. Jest to stosunek minimalnej ilości czynnika napędowego do ilości rzeczywistej, potrzebnej do zassania tej samej ilości G_{II} czynnika II. Sprawność ta nie przekracza zwykle liczby 0,25.

Procesy zachodzące w strumienicy idealnej (o procesach odwracalnych) przedstawiono na rys. 17.48. Linia 1–2s przedstawia izentropową ekspansję czynnika I napędowego; linia 3s–4s izentropowe sprężanie w dyfuzorze strumieni wymiesza-



Rys. 17.47. Położenie stanów charakterystycznych płynów w strumienicy odwracalnej



Rys. 17.48. Przebieg procesów w strumienicy

nych^{*)} I i II. Punkt 5 przedstawia stan czynnika zassanego II. Linia kreskowaną podano orientacyjnie przebieg procesów rzeczywistych. Omówienia wymaga stan 3s. Jest to stan mieszaniny przed wlotem do dyfuzora w strumienicy idealnej. W strumienicy rzeczywistej entropia po zmieszaniu jest większa i stan 3 leży na izobarze w obszarze większych entropii niż stan 3s. Wyznaczenie rzeczywistego stanu 3 wymaga obliczenia parametrów i_3 oraz w_3 .

Posługujemy się bilansem energii mieszalnika

$$\dot{G}_I e_{r2} + \dot{G}_{II} e_{r5} = (\dot{G}_I + \dot{G}_{II}) e_{r3}, \quad (17.182)$$

gdzie e_{r2} , e_{r3} , e_{r5} — właściwe energie przekazane z 1 kg substancji (wzór (4.8)) odpowiednio strumienia wylotowego z dyszy, strumienia mieszaniny wypływającej z mieszalnika i strumienia zassanego.

Ponieważ mamy do czynienia z gazem, więc wpływ względnej energii potencjalnej na $\bar{e}_r$ można pominąć; także dla cieczy, gdy zmiany wysokości są niewielkie, takie uproszczenie jest słuszne. Prędkości zasysanego strumienia są także niewielkie, można więc pominąć wpływ na e_{r5} energii kinetycznej strumienia II w kanale ssącym. Wzór (17.182) przyjmie postać

$$\dot{G}_I \left(i_2 + \frac{w_2^2}{2} \right) + \dot{G}_{II} i_5 = (\dot{G}_I + \dot{G}_{II}) \left(i_3 + \frac{w_3^2}{2} \right). \quad (17.183)$$

Na podstawie zasady zachowania pędu, pomijając z wymienionych powodów pęd strumienia w przewodzie ssącym, można napisać

$$\dot{G}_I w_2 = (\dot{G}_I + \dot{G}_{II}) w_3. \quad (17.184)$$

Z równań (17.183) i (17.184) można wyznaczyć i_3 oraz w_3 . Wartość i_2 można obliczyć z (17.171), znając lub zakładając sprawność η dyszy. Wtedy

$$i_2 = i_1 - \eta(i_1 - i_{2s}); \quad (17.185)$$

liczba ta jest potrzebna do wyliczeń i_3 oraz w_3 . Znając i_3 można ustalić położenie stanu 3 na wykresie $T-s$ lub $i-s$ (patrz rys. 17.48).

18. Spalanie

Proces spalania polega na utlenianiu się części palnych paliw. Tlen użyty do palenia może być zawarty w paliwie (materiały wybuchowe), dostarczony z butli tlenowej, a najczęściej pochodzi z powietrza znajdującego się w otoczeniu.

^{*)} Przyjmuje się, że w strumienicy idealnej zmieszanie jest odwracalne, co można zrealizować jeśli cząsteczki mają różne rozmiary, za pomocą np. maszyny Vant Hoffa z półprzepuszczalnymi tłokami. Rzeczywiste mieszanie jest procesem nieodwracalnym i powoduje wzrost entropii systemu.

Paliwami nazywamy związki chemiczne węgla, wodoru i siarki, występujące w przyrodzie w dużych ilościach. Mogą to być paliwa naturalne, użyte do palenia w takiej postaci, w jakiej występują w przyrodzie, np. węgiel, ropa naftowa, gaz ziemny i paliwa sztuczne, będące produktem przeróbki paliw naturalnych, jak: benzyna, gaz świetlny, gaz koksowniczy, koks. Ze względu na stan skupienia rozróżniamy paliwa stałe, ciekłe i gazowe.

Konieczną ilość tlenu do palenia oblicza się z równań stechiometrycznych. Najmniejszą ilość tlenu wziętą z zewnątrz (np. z powietrza), potrzebną do zupełnego spalania 1 kg paliwa, nazywamy minimalnym albo teoretycznym zapotrzebowaniem tlenu.

Spalanie zupełne odbywa się wtedy, gdy wszystkie składniki palne w paliwie ulegną spaleniowi i w produktach spalania powstanie z nich dwutlenek węgla (CO_2), woda (H_2O), dwutlenek siarki (SO_2). Składniki użyte do palenia nazywamy substratami (paliwo, powietrze), a składniki otrzymane ze spalania produktami (popiół, spaliny, lotny koksik). Ilość tlenu wzięta rzeczywiście do palenia nazywa się rzeczywistym zapotrzebowaniem tlenu i powinna ona być zwykle większa od zapotrzebowania teoretycznego.

Jeżeli tlen wzięty do palenia pochodzi z powietrza, to można mówić o minimalnym i rzeczywistym zapotrzebowaniu powietrza.

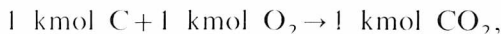
18.1. Paliwa stałe i ciekłe

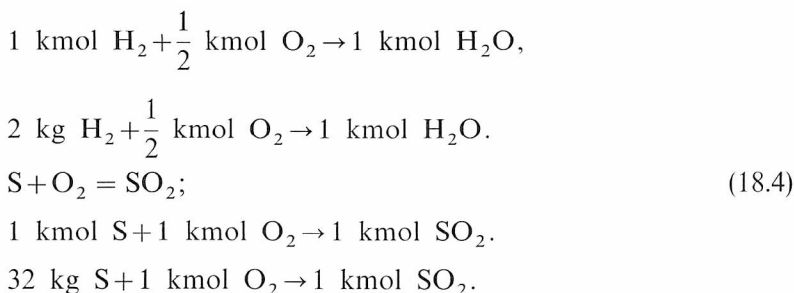
Skład paliw stałych i ciekłych podaje się w postaci udziałów wagowych. Typowym składem tych paliw, podanym jako wynik analizy elementarnej, jest c, h, s, o, n, w, p , gdzie poszczególne symbole są udziałami wagowymi odpowiednio węgla elementarnego, wodoru, siarki, tlenu, azotu, wilgoci i popiołu. Słuszna jest zależność

$$c + h + s + o + n + w + p = 1. \quad (18.1)$$

W wymienionym paliwie składnikami nie biorącymi udziału w paleniu (balastem) są azot, wilgoć i popiół.

Do obliczenia minimalnego i rzeczywistego zapotrzebowania tlenu oraz powietrza posłużymy się następującymi równaniami stechiometrycznymi:





Kilogram paliwa zawiera $c/12$ kmol C/kg, $h/2$ kmol H₂/kg, $s/32$ kmol S/kg i $o/32$ kmol O₂/kg paliwa.

Minimalne, czyli teoretyczne zapotrzebowanie $n_{o\min}$ tlenu wziętego z powietrza do palenia

$$n_{o\min} = \frac{c}{12} + \frac{h}{4} + \frac{s}{32} - \frac{o}{32} \text{ kmol O}_2/\text{kg pal.} \tag{18.5}$$

Ponieważ udział molowy tlenu w powietrzu wynosi 0,21, więc minimalne $n_{p\min}$ zapotrzebowanie powietrza

$$n_{p\min} = \frac{n_{o\min}}{0,21} \frac{\text{kmol pow.}}{\text{kg pal.}}. \tag{18.6}$$

Ilość powietrza wziętego rzeczywiście do palenia oznacza się przez n_p .

Iloraz

$$\lambda = \frac{n_p}{n_{p\min}} \tag{18.7}$$

nazywamy stosunkiem nadmiaru powietrza, który w zależności od konstrukcji paleniska i sortymentu użytego paliwa mieści się w granicach 1,05–1,7. Dla palenisk obsługiwanych ręcznie grubym sortymentem paliwa stosunek λ ma wartość największą. Dla paliw gazowych i pyłowych (doskonale rozdrobnionych) dobrze wymieszanych z powietrzem, co ma zapewnić odpowiednia konstrukcja palnika, stosunek λ ma wartości najbardziej zbliżone do jedności. Zbyt duży i zbyt mały nadmiar powietrza dla danego paleniska powoduje straty objawiające się zwiększonym zużyciem paliwa.

Skład spalin uzyskanych ze spalania paliwa z nadmiarem powietrza suchego wylicza się w sposób podany dalej. W obliczeniu przyjmuje się, że gdy $\lambda > 1$, wówczas następuje spalanie zupełne (zwykle w praktyce). W spalinach znajdują się wtedy składniki: CO₂, H₂O, SO₂, O₂ i N₂. Ilości tych składników zgodnie z równaniami stechiometrycznymi można wyrazić następująco:

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{c}{12} \frac{\text{kmol CO}_2}{\text{kg pal.}}, \tag{18.8}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{h}{2} + \frac{w}{18} \frac{\text{kmol H}_2\text{O}}{\text{kg pal.}}, \quad (18.9)$$

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{s}{32} \frac{\text{kmol SO}_2}{\text{kg pal.}}, \quad (18.10)$$

$$n_{\text{O}_2} = 0,21 \ n_p (\lambda - 1) \frac{\text{kmol O}_2}{\text{kg pal.}}, \quad (18.11)$$

$$n_{\text{N}_2} = 0,79 \ n_p + \frac{n}{28} \frac{\text{kmol N}_2}{\text{kg pal.}}. \quad (18.12)$$

Oznaczmy przez n_s ilość spalin uzyskanych ze spalania 1 kg paliwa:

$$n_s = \frac{c}{12} + \frac{9h+w}{18} + \frac{s}{32} + 0,21 \ n_p (\lambda - 1) + 0,79 \ n_p + \frac{n}{28} \frac{\text{kmol spal.}}{\text{kg pal.}}. \quad (18.13)$$

Udziały objętościowe składników spalin obliczymy odpowiednio:

$$\begin{aligned} r_{\text{CO}_2} &= \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_s}; & r_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_s}; & r_{\text{SO}_2} &= \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_s}; \\ r_{\text{O}_2} &= \frac{n_{\text{O}_2}}{n_s}; & r_{\text{N}_2} &= \frac{n_{\text{N}_2}}{n_s} \end{aligned} \quad (18.14)$$

pamiętając, że

$$r_{\text{CO}_2} + r_{\text{H}_2\text{O}} + r_{\text{SO}_2} + r_{\text{O}_2} + r_{\text{N}_2} = 1. \quad (18.15)$$

W technice pomiarowej wprowadza się pojęcie spalin suchych. Powszechnie stosowany sposób eksperymentalnego określenia udziałów objętościowych za pomocą aparatu Orsata sprowadza się do wyznaczenia udziałów objętościowych spalin suchych.

Spaliny po usunięciu z nich pary wodnej nazywamy spalinami suchymi.

Oznaczmy przez n_{ss} ilość spalin suchych z (18.13) otrzymujemy

$$n_{ss} = \frac{c}{12} + \frac{s}{32} + 0,21 \ n_p (\lambda - 1) + 0,79 \ n_p + \frac{n}{28} \frac{\text{kmol. spal. such.}}{\text{kg pal.}}. \quad (18.16)$$

Ilość składników tych spalin są określone odpowiednio równaniami (18.8), (18.10), (18.11) i (18.12).

Udziały objętościowe dwutlenku węgla, dwutlenku siarki, tlenu i azotu w spalinach suchych można wyrazić odpowiednio:

$$\begin{aligned} r_{s,\text{CO}_2} &= \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{ss}}; & r_{s,\text{SO}_2} &= \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{ss}}; \\ r_{s,\text{O}_2} &= \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{ss}}; & r_{s,\text{N}_2} &= \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{ss}} \end{aligned} \quad (18.17)$$

i oczywiście

$$r_{s,CO_2} + r_{s,SO_2} + r_{s,O_2} + r_{s,N_2} = 1. \quad (18.18)$$

18.2. Paliwa gazowe

Skład paliw gazowych zwykle podaje się jako udziały objętościowe wyrażone w procentach i oznacza się je wprost jako symbol chemiczny danego związku, np. $r_{CH_4} = CH_4$. Skład przeciętnego paliwa gazowego zapisujemy w taki sposób:

$$CO + H_2 + CH_4 + C_nH_m + O_2 + SO_2 + CO_2 + N_2 = 100, \quad (18.19)$$

że użyte w równaniu (18.19) symbole oznaczają odpowiednio udziały objętościowe: tlenku węgla, wodoru, metanu, węglowodorów ciężkich, tlenu, dwutlenku siarki, dwutlenku węgla i azotu. Ilość tlenu w paliwie gazowym powinna być ze względów bezpieczeństwa jak najniższa (śladowa). Balastem jest zawartość składników niepalnych: CO_2 , SO_2 i N_2 .

W przeprowadzonych obliczeniach węglowodory ciężkie potraktuje się w przybliżeniu jako etan, którego jest w tych węglowodorach najwięcej. W dokładniejszych obliczeniach technicznych przyjmuje się inny, bardziej zróżnicowany, skład węglowodorów ciężkich, szczególnie gdy jest ich w paliwie więcej. Udział objętościowy węglowodorów ciężkich w przeciętnych paliwach gazowych nie przekracza zwykle kilku procent.

Ilość składników gazowych wyraża się zazwyczaj w um^3 i kmol. Równania stechiometryczne stosowane w procesie spalania paliwa gazowego:

$$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2; \quad (18.20)$$

$$1 \text{ kmol } CO + \frac{1}{2} \text{ kmol } O_2 \rightarrow 1 \text{ kmol } CO_2,$$

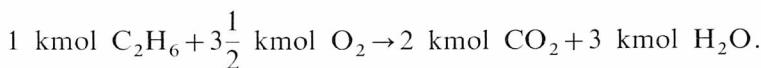
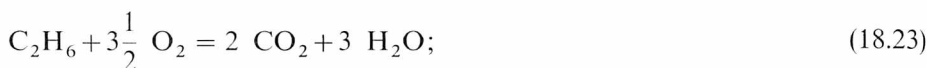
$$1 \text{ um}^3 CO + \frac{1}{2} \text{ um}^3 O_2 \rightarrow 1 \text{ um}^3 CO_2.$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O; \quad (18.21)$$

$$1 \text{ kmol } H_2 + \frac{1}{2} \text{ kmol } O_2 \rightarrow 1 \text{ kmol } H_2O,$$

$$CH_4 + 2 O_2 = CO_2 + 2 H_2O; \quad (18.22)$$

$$1 \text{ kmol } CH_4 + 2 \text{ kmol } O_2 \rightarrow 1 \text{ kmol } CO_2 + 2 \text{ kmol } H_2O,$$



Zgodnie z równaniami stechiometrycznymi minimalne (teoretyczne) zapotrzebowanie tlenu oblicza się następująco

$$V_{\text{O}_2 \text{ min}} = \frac{\text{CO}}{2} + \frac{\text{H}_2}{2} + 2 \text{CH}_4 + 3\frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_6 - \text{O}_2 \frac{\text{um}^3 \text{ tlenu}}{\text{um}^3 \text{ pal.}} \quad (18.24)$$

a minimalne zapotrzebowanie powietrza

$$V_{p \text{ min}} = \frac{V_{\text{O}_2 \text{ min}}}{0,21} \frac{\text{um}^3 \text{ pow.}}{\text{um}^3 \text{ pal.}}. \quad (18.25)$$

Współczynnik nadmiaru powietrza można wyrazić wzorem

$$\lambda = \frac{V_p}{V_{p \text{ min}}}, \quad (18.26)$$

gdzie V_p – rzeczywiście wzięta do palenia ilość powietrza w $\text{um}^3 \text{ pow.}/\text{um}^3 \text{ pal.}$

W wyniku spalania zupełnego w spalinach znajdują się następujące składniki: V_{CO_2} , $V_{\text{H}_2\text{O}}$, V_{SO_2} , V_{O_2} , V_{N_2} . Ilość tych składników obliczymy z równań:

$$V_{\text{CO}_2} = \text{CO} + \text{CH}_4 + 2 \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}_2 \frac{\text{um}^3 \text{ O}_2}{\text{um}^3 \text{ pal.}}, \quad (18.27)$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \text{H}_2 + 2 \text{CH}_4 + 3 \text{C}_2\text{H}_6 \frac{\text{um}^3 \text{ H}_2\text{O}}{\text{um}^3 \text{ pal.}}, \quad (18.28)$$

$$V_{\text{SO}_2} = \text{SO}_2 \frac{\text{um}^3 \text{ SO}_2}{\text{um}^3 \text{ pal.}}. \quad (18.29)$$

$$V_{\text{O}_2} = 0,21 V_p (\lambda - 1) \frac{\text{um}^3 \text{ O}_2}{\text{um}^3 \text{ pal.}}. \quad (18.30)$$

$$V_{\text{N}_2} = 0,79 V_p + \text{N}_2 \frac{\text{um}^3 \text{ N}_2}{\text{um}^3 \text{ pal.}}. \quad (18.31)$$

Oznaczmy przez V_s ilość spalin otrzymanych ze spalania 1 um^3 paliwa:

$$\begin{aligned} V_s = & \text{CO} + \text{H}_2 + 3 \text{CH}_4 + 5 \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{N}_2 + \\ & + 0,21 V_p (\lambda - 1) + 0,79 V_p \frac{\text{um}^3 \text{ spal.}}{\text{um}^3 \text{ pal.}} \end{aligned} \quad (18.32)$$

Udziały objętościowe składników spalin obliczymy odpowiednio:

$$\begin{aligned} r_{\text{CO}_2} &= \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_s}; & r_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_s}; & r_{\text{SO}_2} &= \frac{V_{\text{SO}_2}}{V_s}; \\ r_{\text{O}_2} &= \frac{V_{\text{O}_2}}{V_s}; & r_{\text{N}_2} &= \frac{V_{\text{N}_2}}{V_s}; \end{aligned} \quad (18.33)$$

suma udziałów objętościowych jest wyrażona wzorem

$$r_{\text{CO}_2} + r_{\text{H}_2\text{O}} + r_{\text{SO}_2} + r_{\text{O}_2} + r_{\text{N}_2} = 1. \quad (18.34)$$

Ilość spalin suchych obliczamy wykluczając ze spalin parę wodną. Na podstawie równania (18.32) wyznaczamy

$$\begin{aligned} V_{ss} &= \text{CO} + \text{CH}_4 + 2 \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{N}_2 + \\ &+ 0,21 V_p(\lambda - 1) + 0,79 V_p \frac{\text{um}^3 \text{ spal. such.}}{\text{um}^3 \text{ pal.}}. \end{aligned} \quad (18.35)$$

Ilości składników spalin suchych obliczymy z równań (18.27), (18.29), (18.30) i (18.31), a udziały objętościowe CO_2 , SO_2 , O_2 i N_2 w spalinach suchych odpowiednio z następujących zależności:

$$\begin{aligned} r_{s,\text{CO}_2} &= \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{ss}}; & r_{s,\text{SO}_2} &= \frac{V_{\text{SO}_2}}{V_{ss}}; \\ r_{s,\text{O}_2} &= \frac{V_{\text{O}_2}}{V_{ss}}; & r_{s,\text{N}_2} &= \frac{V_{\text{N}_2}}{V_{ss}}; \end{aligned} \quad (18.36)$$

i oczywiście

$$r_{s,\text{CO}_2} + r_{s,\text{SO}_2} + r_{s,\text{O}_2} + r_{s,\text{N}_2} = 1. \quad (18.37)$$

Podczas spalania paliw gazowych występuje tzw. kontrakcja, tzn. zmiana objętości produktów spalania w porównaniu z objętością substratów. Rozróżniamy kontrakcję chemiczną V_{ch} i fizyczną $V_{\text{H}_2\text{O}}$. Kontrakcja chemiczna

$$V_{ch} = V_{su} - V_s, \quad (18.38)$$

w której

V_{su} – objętość substratów,

V_s – objętość produktów (spalin).

Kontrakcja całkowita V_c zachodzi wtedy, gdy woda w spalinach ulega wykropleniu, czyli

$$V_c = V_{ch} + V_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (18.39)$$

Kontrakcję chemiczną można wyliczyć z równania stechiometrycznego

$$V_{ch} = \frac{1}{2} \text{ CO} + \frac{1}{2} \text{ H}_2 - \frac{1}{2} \text{ C}_2\text{H}_6 \text{ um}^3/\text{um}^3 \text{ pal.}, \quad (18.40)$$

a kontrakcję całkowitą z równania

$$V_c = \frac{1}{2} \text{ CO} + 1 \frac{1}{2} \text{ H}_2 + 2 \text{ CH}_4 + 2 \frac{1}{2} \text{ C}_2\text{H}_6 \text{ um}^3/\text{um}^3 \text{ pal.} \quad (18.41)$$

18.3. Ciepło spalania paliw i wartość opałowa

Cechą charakterystyczną paliw jest ich ciepło spalania i wartość opałowa.

Ciepło spalania W_g paliwa równa się ilości ciepła uzyskanego ze spalania zupełnego jednostki ilości paliwa (w kg, kmol lub w um^3), jeśli temperaturę produktów sprowadzimy do temperatury substratów, a powstała w procesie palenia para wodna ulegnie całkowitemu skropleniu.

Wartość opałowa W_d paliwa równa się ilości ciepła uzyskanego z zupełnego spalania jednostki paliwa (w kg, kmol lub w um^3), jeżeli temperaturę produktów sprowadzimy do temperatury substratów, a powstała w procesie palenia para pozostanie w stanie gazowym.

Z porównania tych definicji wynika przybliżona zależność dla paliw stałych i cieczy

$$W_d = W_g - r(w + 9 h), \quad (18.42)$$

w której

w — udział wagowy wody w paliwie,

h — udział wagowy wodoru,

r — ciepło parowania.

Przykład 18.1. Skład paliwa stałego (węgla) jest określony przez: $c = 0,65$, $h = 0,08$, $s = 0,02$, $o = 0,05$, $n = 0,01$, $p = 0,19$.

Obliczyć teoretyczne zapotrzebowanie tlenu i powietrza, ilość i skład spalin, jeżeli współczynnik nadmiaru powietrza wynosi $\lambda = 1,4$.

Minimalne zapotrzebowanie tlenu

$$n_{\text{O}_2 \min} = \frac{c}{14} + \frac{h}{4} + \frac{s-o}{32} = \frac{0,65}{12} + \frac{0,08}{4} + \frac{0,02-0,05}{32} = 0,0741 \frac{\text{kmol O}_2}{\text{kg pal.}}$$

Minimalne zapotrzebowanie powietrza $n_{p \min}$

$$n_{p \min} = \frac{n_{\text{O}_2 \min}}{0,21} = \frac{0,0741}{0,21} = 0,353 \text{ kmol pow./kg pal.}$$

Ilość składników spalin:

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{c}{12} = \frac{0,65}{12} = 0,0542 \text{ kmol CO}_2/\text{kg pal.},$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{h}{2} = \frac{0,08}{2} = 0,0400 \text{ kmol H}_2\text{O/kg pal.},$$

$$n_{\text{SO}} = \frac{s}{32} = \frac{0,02}{32} = 0,0001 \text{ kmol SO}_2/\text{kg pal.},$$

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2 \text{ min}} (\lambda - 1) = 0,0741 (1,4 - 1) = 0,0297 \frac{\text{kmol O}_2}{\text{kg pal.}},$$

$$n_{\text{N}_2} = 0,79 \lambda n_{p \text{ min}} = 0,79 \cdot 1,4 \cdot 0,353 = 0,3910 \frac{\text{kmol N}_2}{\text{kg pal.}}.$$

Ilość spalin

$$n_s = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2} = 0,0542 + 0,0400 + 0,0001 + 0,0297 + 0,3910 = \\ = 0,5150 \text{ kmol spal/kg pal.}$$

Skład spalin (udziały objętościowe)

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_s} = \frac{0,0542}{0,5150} = 0,1050 \text{ (10,50\%)},$$

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n} = \frac{0,0400}{0,5150} = 0,0775 \text{ (7,75\%)},$$

$$r_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_s} = \frac{0,0001}{0,5150} = 0,0002 \text{ (0,2\%)},$$

$$r_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_s} = \frac{0,0298}{0,5150} = 0,0578 \text{ (5,78\%)},$$

$$r_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_s} = \frac{0,3910}{0,5150} = 0,7595 \text{ (75,95\%)},$$

$$\sum r_i = 100,00\%.$$

Zadanie 18.1. Skład paliwa gazowego jest określony przez $\text{CO} = 20\%$, $\text{H}_2 = 15\%$, $\text{CH}_4 = 21\%$, $\text{C}_n\text{H}_m = 2\%$, $\text{O}_2 = 0,5\%$, $\text{SO}_2 = 1\%$, $\text{CO}_2 = 3\%$, $\text{N}_2 = 37,5\%$.

Obliczyć zapotrzebowanie tlenu i powietrza, skład spalin wilgotnych i suchych oraz kontrakcję chemiczną i fizyczną, gdy $\lambda = 1,3$.

Zadanie 18.2. Obliczyć zapotrzebowanie tlenu i powietrza potrzebnego do palenia oleju napędowego, jeśli współczynnik nadmiaru powietrza $\lambda = 1,2$.

Skład oleju jest określony przez $c = 0,82$, $h = 0,12$, $o = 0,05$, $n = 0,01$.

18.4. Spalanie niezupełne

W specyficznych warunkach, mimo nadmiaru powietrza, może dojść do spalania niezupełnego. Mogą to być skutki niezbyt dokładnego wymieszania cząsteczek paliwa z powietrzem (w jednym miejscu będzie niedomiar, a w drugim zbyt duży nadmiar powietrza), zbyt niskiego, zwykle lokalnego, wychłodzenia płomienia poniżej

temperatury spalania itp. Ogólnie podczas spalania niezupełnego spaliny mogą mieć skład

$$\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2 = 100\% \quad (18.43)$$

gdzie symbol chemiczny składnika przedstawia jego udział objętościowy w spalinach suchych.

Składniki substratów w kilomolach będą oznaczone symbolem „prim”, a produktów „bis”, np. n'_{H_2} – ilość kilomoli wodoru w jednym kilogramie paliwa, a n''_{H_2} – ilość kilomoli wodoru w spalinach uzyskanych z jednego kilograma paliwa. Niecałkowita ilość n'_c węgla, wskutek przesypu i unoszenia lotnego koksiku, zostanie zgazowana. Jego część xn'_c nie weźmie udziału w paleniu. Zgazowaniu ulegnie $(1-x)n'_c$ kilomoli węgla zawartego w każdym kilogramie paliwa. Ponieważ ilości substancji zgazowanego węgla w substratach i produktach muszą być sobie równe, równanie bilansu węgla jest następujące:

$$(1-x)n'_c = n_{ss}(\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4) \frac{1}{100}, \quad (18.44)$$

stąd

$$n_{ss} = \frac{100(1-x)n'_c}{\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4}, \quad (18.45)$$

Jeżeli (18.45) pomnożymy przez 22,4, otrzymamy

$$V_{ss} = 22,4 n_{ss} \quad (18.46)$$

ilość spalin w $\text{um}^3/\text{jednostkę}$ ilości paliwa.

Analizy składników spalin dokonuje się zwykle za pomocą tzw. aparatu Orsata, w którym są mierzone udziały objętościowe składników spalin suchych. Z tego względu ilość n_s spalin wilgotnych należy obliczyć dodając wyliczoną ilość $n''_{\text{H}_2\text{O}}$ pary wodnej w spalinach do ilości n_{ss} spalin suchych

$$n_s = n_{ss} + n''_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (18.47)$$

Jeżeli na skutek przesypu $y n'_{\text{H}_2}$ kilomoli wodoru ^{*)} w paliwie nie weźmie udziału w paleniu, słuszne jest równanie

$$(1-y)n'_{\text{H}_2} - n''_{\text{H}_2} = n''_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (18.48)$$

w którym n''_{H_2} – ilość wodoru w niespalonych częściach spalin (ilość, która nie dała pary wodnej w wyniku spalania). Opierając się na podanym w (18.43) składzie spalin możemy napisać

^{*)} y = część niezgazowanego wodoru na jednostkę ilości paliwa; jest ona zwykle inna – mniejsza od x ilości niezgazowanego węgla. Wodoru nie ma w lotnym koksiku, również przesyp jest częściowo odgazowany; gdy $x = 0$, wtedy $y = 0$.

$$n''_{\text{H}_2\text{O}} = (1 - y)n'_{\text{H}_2} - n_{ss}(\text{H}_2 + 2 \text{CH}_4) \frac{1}{100} \frac{\text{kmol H}_2\text{O}}{\text{jedn. pal.}}, \quad (18.49)$$

zaś

$$V''_{\text{H}_2\text{O}} = 22,4 n''_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\text{um}^3 \text{H}_2\text{O}}{\text{jedn. pal.}}. \quad (18.50)$$

Współczynnik λ nadmiaru powietrza wylicza się na podstawie równania bilansu azotu

$$n'_{\text{N}_2} + 0,79 n_L = \frac{1}{100} \text{N}_2 n_{ss}, \quad (18.51)^*)$$

przy czym n_L – ilość kilomoli powietrza wziętego do spalania jednostki ilości paliwa, stąd

$$n_L = \frac{\text{N}_2 n_{ss} - 100 n'_{\text{N}_2}}{79}. \quad (18.52)$$

Jeśli obie strony równania (18.52) podzielimy przez $n_{L\min}$, otrzymamy

$$\lambda = \frac{n_L}{n_{L\min}} = \frac{\text{N}_2 n_{ss} - 100 n'_{\text{N}_2}}{79 n_{L\min}}. \quad (18.53)$$

Wzór (18.53) jest słuszny bez względu na rodzaj paliwa (stałe, ciekłe, gazowe); wzory (18.44) i (18.45) także, jeśli w n'_c uwzględnimy węgiel zawarty w związkach węgla w składnikach paliwa gazowego (CH_4 , CO , CO_2).

Za pomocą liczb Moliera charakteryzujących paliwo

$$\sigma = \frac{n_{\text{O}_2\min}}{n'_c} = \frac{0,21 n_{L\min}}{n'_c}, \quad v = \frac{n'_{\text{N}_2}}{n'_c}; \quad (18.54)$$

wzór (4.53) po zastosowaniu (18.45) da się zapisać w postaci

$$\lambda = \frac{21}{79} \frac{(1 - x)\text{N}_2 - v(\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4)}{\sigma(\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4)}. \quad (18.55)$$

W równaniu (18.53) azot N_2 można podać jako uzupełnienie do 100% składu spalin, zgodnie z przebiegiem analizy aparatem Orsata.

*) Ze względu na niewielką ilość n'_{N_2} azotu w paliwach stałych i ciekłych nie popelnia się znacznego błędu, jeśli nie uwzględnimy, że część azotu pozostała w przesypie. Przyjmuje się, że cały uległ zgazowaniu i przechodzi do spalin.

18.5. Kontrola spalania

18.5.1. Maksymalny udział objętościowy dwutlenku węgla w spalinach

Przez $K_{\max}$ będziemy rozumieli maksymalny udział objętościowy dwutlenku węgla w spalinach, uzyskany podczas spalania zupełnego, bez nadmiaru powietrza, tzn. $\lambda = 1$, $x = 0$. W spalinach znajdować się będzie wtedy tylko CO_2 i N_2 , czyli $\text{N}_2 = 100 - K_{\max}$. Zgodnie z (18.55)

$$\lambda = \frac{21}{79} \frac{100 - K_{\max} - vK_{\max}}{\sigma K_{\max}} = 1, \quad (18.56)$$

stąd

$$K_{\max} = \frac{100}{(79/21)\sigma + v + 1} \quad (18.57)^*)$$

jest wyrażone tylko przez σ i v , a więc zależy tylko od rodzaju paliwa.

18.5.2. Równanie spalania paliwa bez przesypu ($x=0$), gdy jedynym produktem niezupełnego spalania jest tlenek węgla

W warunkach wymienionych w tytule skład spalin jest określony przez

$$\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{O}_2 + \text{N}_2 = 100. \quad (18.58)$$

Dla tego przypadku (18.57) przyjmuje postać

$$\lambda = \frac{21}{79} \frac{\text{N}_2 - v(\text{CO}_2 + \text{CO})}{\sigma(\text{CO}_2 + \text{CO})}. \quad (18.59)$$

Ponieważ $\text{N}_2 = 100 - \text{CO}_2 - \text{CO} - \text{O}_2$, więc

$$\lambda = \frac{21}{79} \frac{100 - \text{CO}_2 - \text{CO} - \text{O}_2 - v(\text{CO}_2 + \text{CO})}{\sigma(\text{CO}_2 + \text{CO})}. \quad (18.60)$$

Zgodnie z równaniem stechiometrycznym spalania CO (wzór (18.20)), do spalania określonej objętości CO w gazie potrzeba $\text{CO}/2$ objętości tlenu. Wobec tego podczas spalania węgla na CO zamiast na CO_2 nadmiar tlenu w spalinach będzie o $\text{CO}/2$ większy niż podczas spalania zupełnego. Słuszne jest więc równanie

$$(\lambda - 1)n_{o\min} = (\text{O}_2 - \frac{1}{2}\text{CO})n_{ss} \frac{1}{100}. \quad (18.61)$$

*) Przy odpowiednim niedoborze powietrza jest możliwy udział objętościowy CO_2 w spalinach większy niż $K_{\max}$. W spalinach pojawi się wtedy także CO, lecz przy znacznie zmniejszonej ilości spalin zmniejszona ilość CO_2 w spalinach daje udział objętościowy $\text{CO}_{2\max} > K_{\max}$.

Na podstawie bilansu węgla (18.44) możemy napisać

$$n'_c = \frac{1}{100} (\text{CO}_2 + \text{CO}) n_{ss}. \quad (18.62)$$

Zgodnie z (18.54), za pomocą (18.62)

$$n_{o\min} = \sigma n'_c = \sigma (\text{CO}_2 + \text{CO}) n_{ss} \frac{1}{100}. \quad (18.63)$$

Po podstawieniu (18.63) do (18.61)

$$(\lambda - 1) \sigma (\text{CO}_2 + \text{CO}) \frac{1}{100} n_{ss} = (\text{O}_2 - \frac{1}{2} \text{CO}) \frac{1}{100} n_{ss}, \quad (18.64)$$

stąd

$$\lambda - 1 = \frac{\text{O}_2 - \frac{1}{2} \text{CO}}{\sigma (\text{CO}_2 + \text{CO})}, \quad (18.65)$$

więc stosunek nadmiaru λ powietrza,

$$\lambda = \frac{\text{O}_2 - \frac{1}{2} \text{CO} + \sigma (\text{CO}_2 + \text{CO})}{\sigma (\text{CO}_2 + \text{CO})}; \quad (18.66)$$

lewe strony (18.66) i (18.60) są równe, więc po przyrównaniu stron prawych i pomnożeniu obu stron przez mianownik

$$\frac{21}{79} (100 - \text{CO}_2 - \text{CO} - \text{O}_2) - \nu (\text{CO}_2 + \text{CO}) = \text{O}_2 - \frac{1}{2} \text{CO} + \sigma (\text{CO}_2 + \text{CO}). \quad (18.67)$$

Po przemnożeniu obu stron przez $79/21$ i przegrupowaniu odpowiednich wyrazów, otrzymamy

$$100 - \text{O}_2 = \frac{79}{21} \text{O}_2 - \frac{79}{42} \text{CO} + \frac{79}{21} \sigma (\text{CO}_2 + \text{CO}) + \nu (\text{CO}_2 + \text{CO}) + \text{CO}_2 + \text{CO}, \quad (18.68)$$

stąd

$$100 - \text{O}_2 = \frac{79}{21} \text{O}_2 - \frac{79}{42} \text{CO} + \left(\frac{79}{21} \sigma + \nu + 1 \right) (\text{CO}_2 + \text{CO}). \quad (18.69)$$

Zgodnie z (18.57) $79/21 (\sigma + \nu + 1) = K_{\max}/100$; po wykorzystaniu tej zależności w (18.69) otrzymamy

$$100 - \text{O}_2 = \frac{79}{21} \text{O}_2 - \frac{79}{42} \text{CO} + \frac{100}{K_{\max}} (\text{CO}_2 + \text{CO}). \quad (18.70)$$

Po wymnożeniu nawiasu i przegrupowaniu wyrazów otrzymamy

$$100 = \frac{100}{21} \text{O}_2 + \left(\frac{100}{K_{\max}} - \frac{79}{42} \right) \text{CO} + \frac{100}{K_{\max}} \text{CO}_2. \quad (18.71)$$

Równanie (18.71) można zapisać także dodając i odejmując po prawej stronie $(100/21)\text{CO}_2$ i grupując wyrazy; otrzymamy

$$100 = \left(\frac{100}{K_{\max}} - \frac{100}{21} \right) \text{CO}_2 + \left(\frac{100}{K_{\max}} - \frac{79}{42} \right) \text{CO} + \frac{100}{21} (\text{CO}_2 + \text{O}_2). \quad (18.72)^*)$$

Równanie (18.71) jest przydatne do konstrukcji wykresu Ostwalda, (18.72) kwadratu Buntego. Wykresy te, mimo pewnych ograniczeń, mają największe zastosowanie w praktyce. W wyniku spalania niepełnego produktem niepełnego utlenienia jest głównie tlenek węgla, gdyż wodór mający niższą temperaturę zapłonu niż węgiel zwykle utlenia się całkowicie, tj. na H_2O . Pewne odchylenia od tego mogą zajść podczas spalania paliw naftopochodnych, zawierających dużo węglowodorów, w paleniskach o nieodpowiedniej konstrukcji. Wtedy zagadnienie należy traktować indywidualnie i przeprowadzić pełną analizę. Pomocne wtedy może być równanie w ujęciu Wiśniowskiego [27].

18.5.3. Wykresy spalania Ostwalda i Buntego

Wykres Ostwalda, zwany zwykle „trójkątem Ostwalda”, jest sporządzony w układzie prostokątnym współrzędnych CO_2 i O_2 . Linia zupełnego spalania w tym układzie wyodrębnia powierzchnię trójkąta prostokątnego, będącą odwzorowaniem realnych wyników spalania, gdy w spalinach znajduje się CO (stąd nazwa trójkąta). Podczas spalania zupełnego udział objętościowy tlenu węgla w spalinach jest równy zeru. Podstawiając $\text{CO} = \text{O}$ w (18.71) otrzymamy

*) Wiśniowski w pracy [27] dla paliw o składzie w postaci udziałów wagowych przyjmuje, że produkty niepełnego spalania w spalinach mogą zawierać, oprócz metanu, wodoru, tlenku węgla, także węglowodory nienasycone i nasycone wyższych rzędów. Układa podane dalej równanie spalania. Zapis równania uwzględnia spostrzeżenie W. Dominika, że wodór i metan mogą być traktowane jako węglowodór nasycony w liczbie porządkowej 0 i 1. Uwzględnia także zawartość siarki palnej w paliwie przez wprowadzenie węgla zastępczego $c' = c + 0,375 s_p$ i popiołu p' zastępczego, co tworzy paliwo zastępcze. Równanie ma postać

$$\begin{aligned} \left(200 + \frac{\alpha}{x} \right) \text{CO}'_2 + \left(121 + \frac{\alpha}{x} \right) \text{CO} + 200 \text{O}_2 - \left(79 \frac{m'}{2} - \frac{\alpha}{x} n' - 42 \right) \text{C}_n, \text{H}_m, - \\ - \left[\left(79 - \frac{\alpha}{x} \right) n + 37 \right] \text{C}_n \text{H}_{2n+2} = 4200, \end{aligned} \quad (a)$$

gdzie α — współczynnik określony wzorem

$$\alpha = \frac{6}{c'} \left[79 \left(y h - \frac{o}{8} \right) + 3a \right]. \quad (b)$$

W monografii *Wykresy spalania i ich osobliwości* autor analizuje równanie (a) w celu sporządzenia wykresów spalania, gdy w spalinach znajduje się jeden tylko produkt niepełnego spalania. Rozpatruje przypadki, gdy produktem tym jest CO , H_2 , CH_4 , c , h .

$$\frac{\text{CO}_2}{K_{\max}} + \frac{\text{O}_2}{21} = 1, \quad (18.73)$$

równanie linii zupełnego spalania w układzie $\text{CO}_2\text{--O}_2$. Jest to równanie linii prostej.

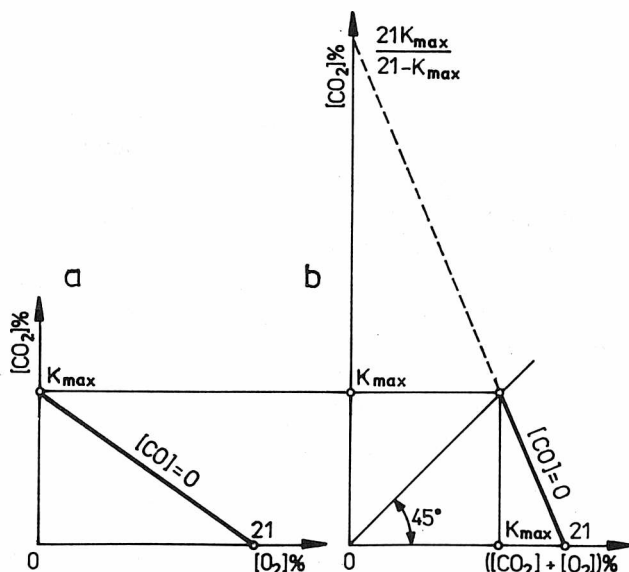
Wykres Buntego uzyskuje się w prostokątnym układzie odniesienia $\text{CO}_2\text{--}(\text{CO}_2 + \text{O}_2)$. W układzie tym podczas spalania zupełnego, tj. gdy $\text{CO} = 0$, $\text{CO}_2 = K_{\max}$, na osi odciętych odczytujemy sumę $\text{CO}_2 + \text{O}_2 = K_{\max}$. Dla omawianego charakterystycznego punktu *A* spalania rzędna i odcięta tworzą kwadrat, stąd nazwa *kwadratu Buntego*. W celu uzyskania przebiegu linii zupełnego spalania należy w równaniu (18.72) wstawić $\text{CO} = 0$; otrzymamy

$$(21 - K_{\max}) \frac{\text{CO}_2}{21 K_{\max}} + \frac{\text{CO}_2 + \text{O}_2}{21} = 1 \quad (18.74)$$

równanie linii zupełnego spalania w wykresie Buntego. Jest to także równanie linii prostej.

Gdy do równania (18.73) wstawimy $\text{CO}_2 = 0$, otrzymamy $\text{O}_2 = 21$, następnie $\text{O}_2 = 0$, $\text{CO}_2 = K_{\max}$. W ten sposób określiliśmy miejsca przecięcia się linii zupełnego spalania z osiami układu odniesienia w wykresie Ostwalda.

Postępując podobnie z równaniem (18.74) otrzymamy punkty przecięcia się linii zupełnego spalania z osiami układu odniesienia na wykresie Buntego jako $\text{CO}_2 = 21 K_{\max} / (21 - K_{\max})$, $\text{O}_2 = 0$ oraz $\text{CO}_2 = 0$, $\text{CO}_2 + \text{O}_2 = 21$. Otrzymane wyniki umożliwiają wykreślenie linii zupełnego spalania w obu wykresach, co pokazano na rys. 18.1. Obszar zakreskowany na tych wykresach przedstawia zbiór realnych stanów spalin.



Rys. 18.1. Przebieg linii zupełnego spalania: a — w trójkącie Ostwalda, b — w kwadracie Buntego

Chcąc wykreślić linie stałej zawartości CO w spalinach, należy w (18.71), jeśli chodzi o trójkąt Ostwalda lub w (18.72), jeśli chodzi o kwadrat Buntego, wstawić $\text{CO} = z$. Otrzymamy wtedy parametryczne równanie zależności $\text{CO}_2 = f(\text{O}_2, z)$ lub $\text{CO}_2 = f'(\text{O}_2 + \text{CO}_2, z)$. Gdy $z = \text{idem}$, będą to linie proste. Ponieważ po zróżniczkowaniu (18.71) i (18.72)

$$\frac{\partial(\text{CO}_2)}{\partial(\text{O}_2)} = \text{const} \quad \text{i} \quad \frac{\partial(\text{CO}_2)}{\partial(\text{CO}_2 + \text{O}_2)} = \text{const}, \quad (18.75)$$

więc linie $\text{CO} = \text{idem}$ są do siebie równoległe (na obu wykresach). Jeśli przyjmiemy arytmetyczny szereg wartości parametru z , to linie $\text{CO} = \text{idem}$, zgodnie z (18.71) i (18.72), będą odcinały na osiach CO_2 i O_2 równe odcinki.

Zbadajmy długość odcinka na osi O_2 lub $\text{CO}_2 + \text{O}_2$, jaką tworzą dwie linie $\text{CO} = \text{idem}$, różniące się o 1%. Maksymalną wartość tlenu węgla w spalinach uzyskamy, gdy cały węgiel w paliwie utleni się do CO, a w spalinach nie będzie tlenu. Wartość tę uzyskamy, gdy w równaniach (18.81) i (18.82) podstawimy $\text{CO}_2 = 0$ i $\text{O}_2 = 0$. Wtedy z obu tych równań otrzymamy

$$\left(\frac{100}{K_{\max}} - \frac{79}{42} \right) \text{CO}_{\max} = 100, \quad (18.76)$$

czyli

$$\text{CO}_{\max} = \frac{100}{\frac{100}{K_{\max}} - \frac{79}{42}}. \quad (18.77)$$

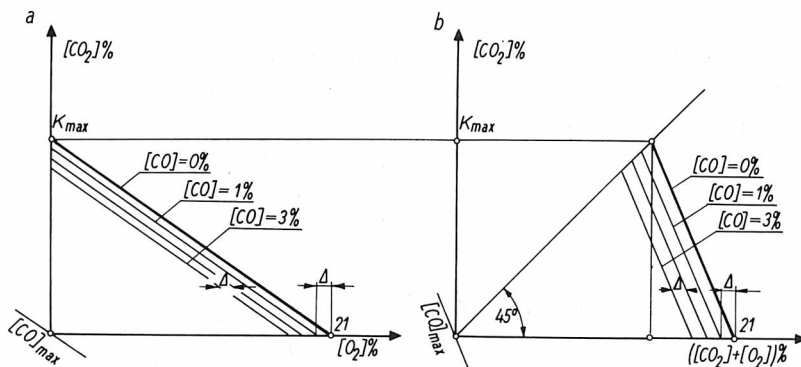
Znaczy to, że $\text{CO}_{\max}$ zależy tylko od $K_{\max}$ – czyli tylko od składu paliwa.

Linia $\text{CO}_{\max}$ przechodzi przez początek układu odniesienia zarówno w trójkącie Ostwalda, jak i kwadracie Buntego, a sens fizyczny ma tylko punkt tej linii będący początkiem układu (inne punkty dają ujemne zawartości O_2 lub CO_2). Na osi O_2 lub osi $\text{CO}_2 + \text{O}_2$, $\text{CO} = 0$ w punkcie przecięcia się linii zupełnego spalania z osią odciętych, tj. gdy O_2 ma wartość 21%. Jeżeli odcinek 0–21% podzielimy na $\text{CO}_{\max}$ odcinków, to uzyskamy odcinek Δ , jaki na osi odciętych tworzą dwie linie $\text{CO} = \text{idem}$ różniące się o 1%, czyli

$$\Delta = \frac{21}{\text{CO}_{\max}} = \frac{21 \left(\frac{100}{K_{\max}} - \frac{79}{42} \right)}{100} = \frac{21}{K_{\max}} - \frac{79}{200}. \quad (18.78)$$

Chcąc powierzchnie wykresów Ostwalda i Buntego pokryć liniami $\text{CO} = \text{idem}$, różniącymi się co 1%, należy oś odciętych podzielić na odcinki o długości Δ , i przez tak otrzymane punkty poprowadzić linie równoległe do linii spalania zupełnego

(rys. 18.2). Wykres będzie miał szersze zastosowanie, jeśli umieścimy na nim jeszcze linie stałego współczynnika λ nadmiaru powietrza. Należy więc uzyskać równanie podające związek między CO_2 , O_2 i λ . W równaniu tym, traktując λ jako parametr, otrzymamy zbiór linii $\lambda = \text{idem}$. Omawiane równanie uzyskamy, jeśli dwa niezależne równania (18.60) i (18.66) przekształcimy względem CO i przyrównamy do siebie. Przebieg linii $\lambda = \text{idem}$ można analizować na podstawie otrzymanego zespołu równań, bez potrzeby rugowania CO .



Rys. 18.2. Linie stałego tlenku węgla: a – w trójkącie Ostwalda, b – w kwadracie Buntego

Mnożąc (18.60) obustronnie przez iloczyn mianownika prawej strony i liczby 79/21, otrzymamy

$$\frac{79}{21}(\text{CO}_2 + \text{CO})\lambda = 100 - (\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{O}_2) - v(\text{CO}_2 + \text{CO}). \quad (18.79)$$

Po wymnożeniu i przegrupowaniu otrzymamy

$$\text{CO} \left(\frac{79}{21} \lambda \sigma + v + 1 \right) = 100 - \text{O}_2 - \left(\frac{79}{21} \lambda \sigma + v + 1 \right) \text{CO}_2, \quad (18.80)$$

stąd

$$\text{CO} = \frac{100 - \text{O}_2 - \left(\frac{79}{21} \lambda \sigma + v + 1 \right) \text{CO}_2}{\frac{79}{21} \lambda \sigma + v + 1}. \quad (18.81)$$

Postępując podobnie z (18.66) otrzymamy

$$\lambda \sigma (\text{CO}_2 + \text{CO}) = \text{O}_2 - \frac{1}{2} \text{CO} + \sigma (\text{CO}_2 + \text{CO}). \quad (18.82)$$

Po wymnożeniu i przegrupowaniu

$$\left[(\sigma - 1) + \frac{1}{2} \right] \text{CO} = \text{O}_2 - \sigma(\lambda - 1) \text{CO}_2, \quad (18.83)$$

stąd

$$\text{CO} = \frac{\text{O}_2 - \sigma(\lambda - 1) \text{CO}_2}{\sigma(\lambda - 1) + \frac{1}{2}}. \quad (18.84)$$

Ponieważ lewe strony (18.81) i (18.84) są równe, więc eliminując tlenek węgla przez przyrównanie prawych stron i odpowiednio mnożąc otrzymamy

$$\begin{aligned} & \left[\sigma(\lambda - 1) + \frac{1}{2} \right] \left[100 - \text{O}_2 - \left(\frac{79}{21} \lambda \sigma + \nu + 1 \right) \right] = \\ & = [\text{O}_2 - \sigma(\lambda - 1) \text{CO}_2] \left(\frac{79}{21} \lambda \sigma + \nu + 1 \right). \end{aligned} \quad (18.85)$$

Po dalszym wymnożeniu i przegrupowaniu otrzymamy

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{79}{21} \lambda \sigma + \nu + 1 \right) - \sigma(\lambda - 1) + \frac{1}{2} \right] \text{O}_2 - \sigma(\lambda - 1) \left(\frac{79}{21} \lambda \sigma + \nu + 1 \right) \text{CO}_2 - \\ & - \left[\sigma(\lambda - 1) + \frac{1}{2} \right] \left(100 - \frac{79}{21} \lambda \sigma + \nu + 1 \right) = 0 \end{aligned} \quad (18.86)$$

równanie podające związek między λ , O_2 i CO_2 . Gdy $\lambda = \text{idem}$, równanie (18.86) przedstawia dla danego paliwa (wtedy są określone σ i ν) liniowy związek między O_2 i CO_2 , czyli linie $\lambda = \text{idem}$ są liniami prostymi. Linie $\lambda = \text{idem}$ będą stanowiły pęk linii prostych, jeśli istnieje punkt w układzie CO_2 i O_2 lub CO_2 i $(\text{CO}_2 + \text{O}_2)$, w którym λ może przyjmować dowolne wartości. Jeśli taki punkt istnieje, to dla tego punktu prawe strony (18.60) i (18.66) muszą być nieoznaczone, tj. liczniki i mianowniki muszą przyjąć wartości równe zeru. Sprawdźmy, czy taki punkt istnieje. Korzystając z omawianego warunku dla (18.20), gdy $\sigma \neq 0$ dostaniemy

$$\text{CO}_2 + \text{CO} = 0 \quad (18.87)$$

oraz

$$100 - (\text{CO}_2 + \text{CO}) - \text{O}_2 - \nu(\text{CO}_2 + \text{CO}) = 0. \quad (18.88)$$

Rozwiązując układ równań (18.87) i (18.88) otrzymamy

$$100 - \text{O}_2 = 0, \quad \text{czyli} \quad \text{O}_2 = 100. \quad (18.89)$$

Ze wzoru (18.66) otrzymamy

$$\text{CO}_2 + \text{CO} = 0 \quad (18.90)$$

oraz

$$\text{O}_2 - \frac{1}{2} \text{CO} + \sigma(\text{CO}_2 + \text{CO}) = 0. \quad (18.91)$$

co da się zapisać:

$$\frac{1}{\text{CO}_2} = \frac{\frac{21}{79} \left[\frac{100}{K_{\max}} - (v+1) \right] (\lambda - 1)}{O_2}. \quad (18.96)$$

Jeśli obie strony pomnożymy przez $K_{\max}$, to otrzymamy

$$\frac{K_{\max}}{\text{CO}_2} = \frac{\frac{21}{79} [100 - K_{\max}(v+1)] (\lambda - 1)}{O_2}, \quad (18.97)$$

równanie służące do wyznaczenia punktów przecięcia linii $\lambda = \text{idem}$ z linią zupełnego spalania.

Przyjmijmy oznaczenie:

$$D = \frac{21}{79} [100 - (v+1) K_{\max}], \quad (18.98)$$

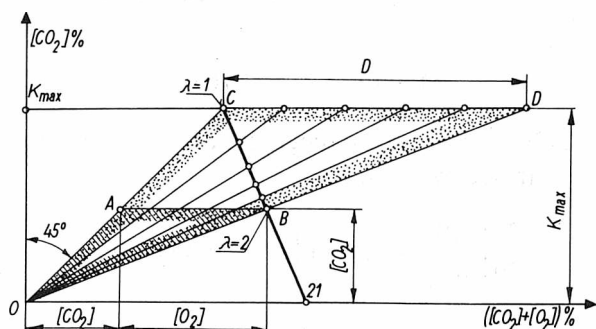
przy czym D zależy tylko od rodzaju paliwa. Posługując się zależnością (18.57) można wykazać, że

$$D = \sigma K_{\max}. \quad (18.99)$$

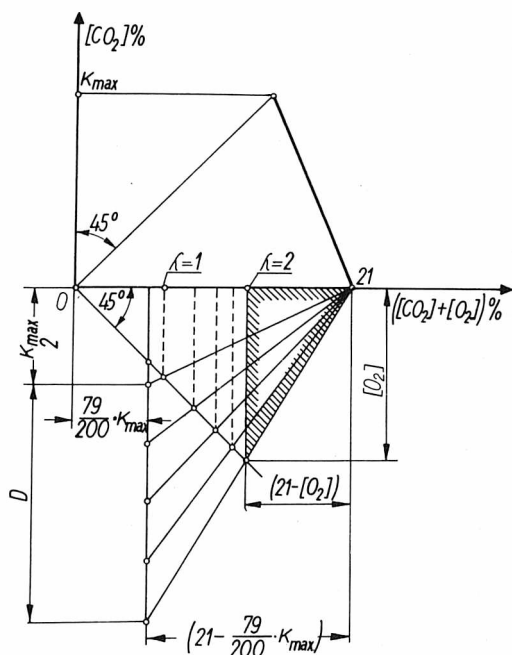
Jeśli (18.98) wstawimy do (18.97), to otrzymamy związek

$$\frac{K_{\max}}{\text{CO}_2} = \frac{(\lambda - 1) D}{O_2}, \quad (18.100)$$

który można zinterpretować graficznie (rys. 18.4 i 18.5).



Rys. 18.4. Graficzne wyznaczenie punktów przecięcia z linią $\lambda = \text{idem}$ w kwadracie Buntego



Rys. 18.6. Wyznaczenie punktów przecięcia się z linią $\lambda = \text{idem}$ w kwadracie Buntego

wyznaczone punkty podziału odcinka D z punktem G przez rzutowanie na oś O_2 lub $O_2 + CO_2$, otrzymamy punkty przecięcia się linii $\lambda = 1, 1,25, 1,50, 1,75$ i $2,00$ z tymi osiami.

Po przyrównaniu (18.103) i (18.105) mamy

$$\frac{\left(\frac{21}{K_{\max}} - \frac{79}{200}\right) K_{\max}}{21 - O_2} = \frac{\frac{1}{2} K_{\max} + (\lambda - 1) D}{O_2} \quad (18.106)$$

Równanie (18.106), gdy $\lambda = 2$, daje

$$\frac{\left(\frac{21}{K_{\max}} - \frac{79}{200}\right) K_{\max}}{21 - O_2} = \frac{\frac{1}{2} K_{\max} + D}{O_2} \quad (18.107)$$

Równanie to umożliwia wyznaczenie punktu przecięcia się linii $\lambda = 2$ z osią odciętych zarówno w trójkącie Ostwalda, jak i kwadracie Buntego. Sposób wyznaczenia tego punktu pokazano na rys. 18.6 i 18.7. Wykorzystuje się podobieństwo trójkątów FGH i EGJ . Dzieląc odcinek D na określoną liczbę równych części, np. 4, i łącząc odpowiednio wy-

Tabela 18.1

Dane do konstrukcji trójkąta Ostwalda i kwadratu Buntego dla różnych paliw [14]

Paliwa stałe i ciekłe

Paliwo	Koks	Antracyt	Węgiel kamienny	Węgiel brunatny	Torf	Benzen	Mazut	Olej gazowy	Benzyna
c	95,0	93,0	84,0	77,0	57,8	92,2	87,4	85	85
h	1,0	2,0	5,2	6,0	6,0	7,8	11,2	13	15
s	1,0	1,7	1,0	4,0	0,3	0	0,5	0	0
n	1,0	1,0	0,8	1,2	2,5	0	0	0	0
o	2,0	2,3	9,0	11,6	33,4	0	0,9	2	0
σ	1,028	1,062	1,15	1,197	1,097	1,254	1,383	1,45	1,53
v	0,0045	0,0046	0,0041	0,0078	0,0185	0	0	0	0
$K_{\max}$	20,6	20,0	18,0	18,2	19,5	17,5	16,1	15,5	14,8
	0,625	0,655	0,725	0,76	0,68	0,805	0,91	0,96	1,02
D	21,1	21,2	21,6	21,7	21,3	21,9	22,3	22,5	22,7

Paliwa gazowe

Paliwo	Gaz wielko- piecowy	Gaz wodny	Gaz mieszany	Gaz Monda	Gaz po- wietrzny	Dwugaz	Gaz ziemny	Gaz światlny
Skład objętościowy	CO	28	42	28	12	23	28	8
	CH ₄	0	0,5	3	4	3	8	32
	C ₂ H ₄	0	0	0,2	0,2	0,2	6	4
	H ₂	4	49,5	12	25	6	45,5	51
	CO ₂	8	5	3	16	5	7,0	2
	N ₂	60	3	53,8	42,8	62,8	11,0	3
$C_n H_{2n+2} = 98,4$ $n = 1,024$ $O_2 = 0,2$ 0 $0,2$ $1,2$								
σ	0,444	0,985	0,776	0,845	0,675	1,34	1,91	2,15
ν	1,67	0,063	1,56	1,32	2,0	0,2	0,01	0,06
$K_{\max}$	23,0	21,0	18,2	18,2	18,0	16,0	12,2	10,9
	0,517	0,605	0,76	0,76	0,77	0,915	1,345	1,53
D	10,3	20,7	14,2	15,4	12,2	21,5	23,3	23,5

Miedzy wielkościami σ , ν , $K_{\max}$, D i Δ , zależnymi tylko od rodzaju paliwa, zachodzą związki umożliwiające wyznaczenie pozostałych wielkości dla dwu wybranych z nich. Można tego dokonać posługując się sporządzonym przez Szarguta nomogramem przedstawionym na rys. 18.8.

Jeżeli w paliwie znajduje się dwutlenek węgla, to praktycznie nie można osiągnąć stanu spalin, w których $CO_2 = 0$. Nie wszystkie punkty leżące w obszarze trójkąta Ostwalda i kwadratu Buntego mają wtedy sens realny. Obszar stanów realnych przedstawiono na rys. 18.9 jako obszar zakreskowany.

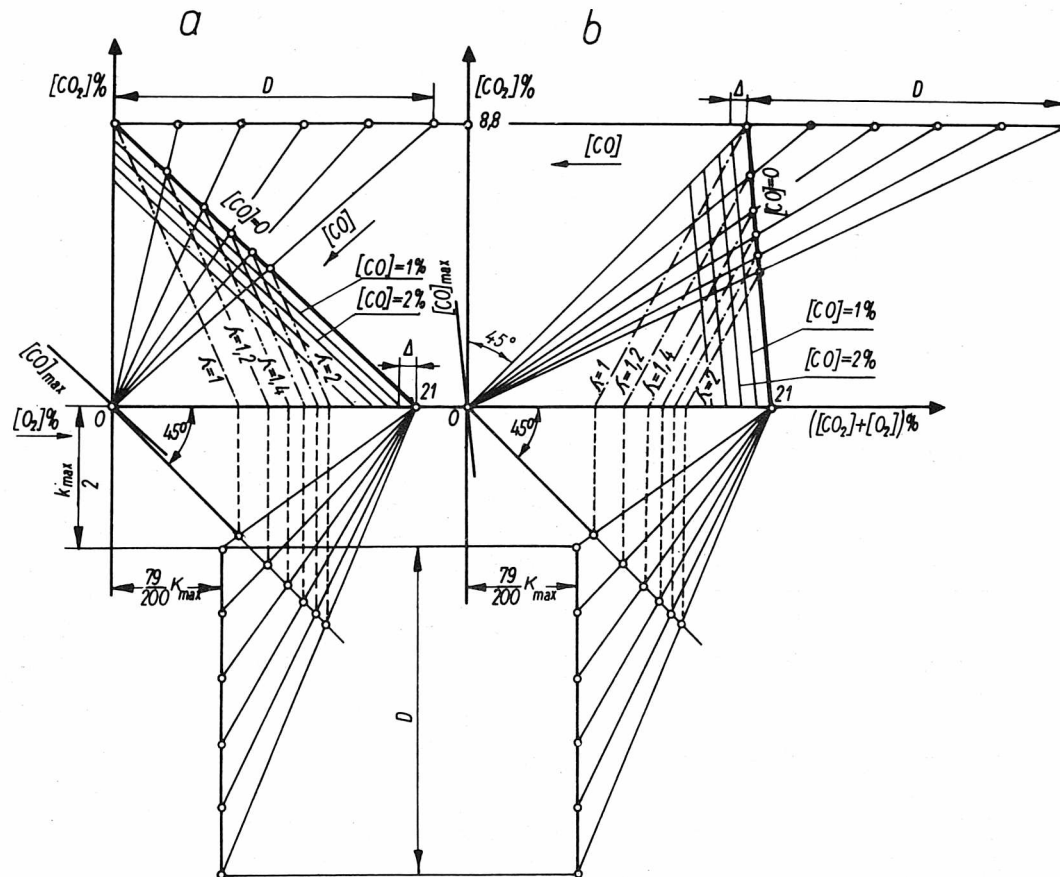
Gdy $O_2 = 0$, wówczas CO_2 nie może przyjąć wartości zerowej, a najmniejszą wartością jest wartość graniczna CO_{2g} . Na linii $O_2 = 0$ zachodzi związek

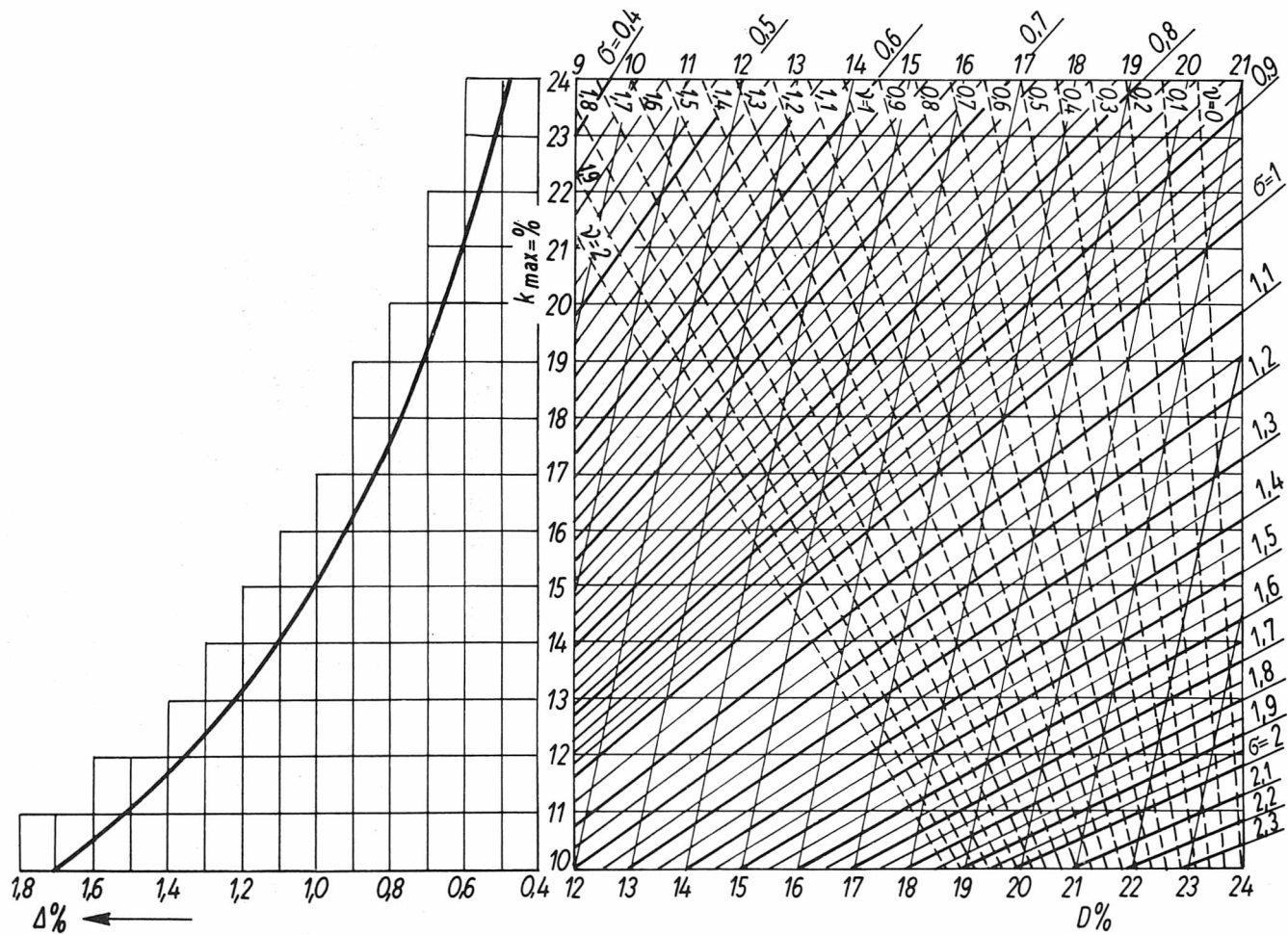
$$\frac{100}{K_{\max}} CO_2 + \left(\frac{100}{K_{\max}} - \frac{79}{42} \right) CO = 100, \quad (18.108)$$

co wynika z (18.71) po wstawieniu $O_2 = 0$. Jeżeli cały zawarty w paliwie niespalony węgiel utlenia się na CO, a wodór na H_2O , to gdy $O_2 = 0$, udział objętościowy tlenu węgla w spalinach osiąga wartość $CO_{\max}$. Po obliczeniu tej liczby oraz wstawieniu do (18.108) i przekształceniu otrzymamy

$$CO_{2g} = K_{\max} - \left(1 - \frac{79}{4200} K_{\max} \right) CO_{\max}. \quad (18.109)$$

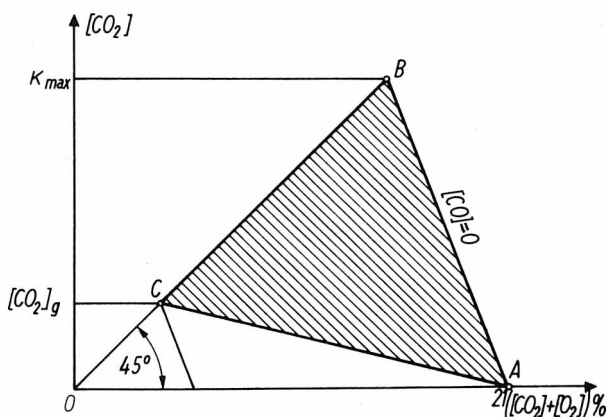
Wartość ta wyznacza punkt C w trójkącie Ostwalda i kwadracie Buntego.





Rys. 18.8. Nomogram do wyznaczenia wielkości charakterystycznych $K_{\max}$, D , Δ , σ i v do konstrukcji wykresów spalania [14]

Teoretycznie, gdy $\lambda = \infty$, wówczas zawartość CO_2 w spalinach spada do zera, co obrazuje punkt A na rys. 18.9. Linia łącząca punkty C i A ogranicza od dołu obszar stanów realnych.



Rys. 18.9. Pole stanów realnych w kwadracie Buntego

19. Elementy termodynamiki chemicznej, trzecia zasada termodynamiki

19.1. Entalpia tworzenia

Reakcją tworzenia związku chemicznego nazywamy proces izobaryczno-izotermiczny^{*)}, w wyniku którego z odpowiednich pierwiastków otrzymujemy dany związek. Różnicę entalpii związku i pierwiastków nazywamy entalpią H_p tworzenia związku chemicznego. Jeżeli proces przebiega w warunkach termodynamicznych znormalizowanych p_n , t_n , to mówimy o entalpii tworzenia znormalizowanej H_{pn} . W procesie znormalizowanym wartość entalpii substancji odniesienia jest umowna. Zwykle jako substancje odniesienia przyjmuje się pierwiastki uczestniczące w procesie, ale

^{*)} Reakcja tworzenia może, ale nie musi, być izotermiczna; istotna jest tylko równość temperatur substratów i produktów. Proces może zachodzić także w stałej objętości, tj. w sposób izochoryczno-izotermiczny. Wtedy operujemy energią wewnętrzną tworzenia H_v , którą można obliczyć z entalpii tworzenia, stosując równanie Gibbsa $H_v = H_p - p\Delta V$. Procesy izobaryczne odgrywają podstawową rolę w procesach technicznych.

można przyjąć także inne substancje*). Dla substancji odniesienia przyjmuje się umowną wartość entalpii w warunkach normalnych, zwykle $p_n = 1020 \text{ hPa}$ (760 Tr), $t_n = 0^\circ\text{C}$.

Entalpia tworzenia związku chemicznego z substancji nie zmieniających swojej struktury chemicznej i fizycznej podczas procesu (zmiana ilości poszczególnych faz i ich stanu) jest równa zero.

Entalpia Mi_{ch} związku chemicznego (molowa)

$$Mi_{ch} = \sum_i n_i Mi_{elemi} + MH_p, \quad (19.1)$$

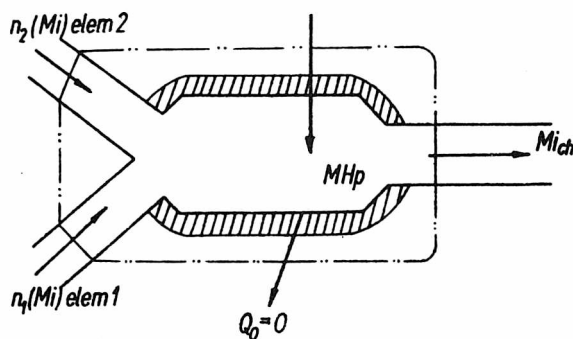
przy czym

$\sum_i Mi_{elemi}$ — suma entalpii pierwiastków.

MH_p — molowa entalpia tworzenia danego związku.

Jeśli reakcja przedstawiona na rys. 19.1 odbywa się w warunkach normalnych

$$Mi_{chn} = \sum_i n_i Mi_{elemn} + MH_{pn}. \quad (19.2)$$



Rys. 19.1. Reakcja tworzenia związku chemicznego

W tabeli 19.1. przedstawiono entalpie tworzenia związków chemicznych w warunkach 980 hPa i 18°C .

*) Szargut, w celu uogólnienia wartości opałowej paliw na inne związki chemiczne, stosuje jako substancje odniesienia związki chemiczne w postaci, w jakiej występują zwykle w przyrodzie w znacznych ilościach. Tak uogólnioną przydatność związków chemicznych do uzyskania efektów energetycznych nazywa ciepłem dewaluacji.

Entalpia H_p tworzenia jednorodnych związków chemicznych przy ciśnieniu 980 hPa i temperaturze 18°C

Związek chemiczny	Stan (faza)	$10^{-3} H_p$ entalpia tworzenia kJ/mol	Związek chemiczny	Stan (faza)	$10^{-3} H_p$ entalpia tworzenia kJ/mol
Aluminium			Fosfor		
Al	s. krystaliczny	0,000	P	s. krystaliczny I żółty	0,000
Al ₂ O ₃	s. krystaliczny	−1646,66		s. krystaliczny czerwony	−17,66
Al(OH) ₃	s. krystaliczny	−1276,55	P ₂ O ₅	s. krystaliczny i lotny	−1507,24
Al ₂ SiO ₅	s. krystaliczny andaluzyt	−2583,25		s. bezpostaciowy	−1536,55
Azot			Jod		
N ₂	g	0,000	J ₂	s. krystaliczny	0,000
NO	g	+90,43	J ₂ O ₅	s. krystaliczny	−177,93
NO ₂	g	+33,34			
N ₂ O ₄	l	−25,33	Krzem		
	g	+12,81	Si	s. krystaliczny	0,000
NH ₃	g	−46,05		s. bezpostaciowy	+4,186
	aq 200	−81,01	SiO	s. krystaliczny	−111,88
			SiO ₂	s. krystaliczny, krystobalit	−860,80
				s. krystaliczny kwarc	−872,11
Cyna					
Sn	s. krystaliczny tetragon	0,000	Magnez		
SnO ₂	s. krystaliczny III	−578,19	Mg	s. krystaliczny	0,000
SnS	s. krystaliczny	−76,19	MgCl ₂	s. krystaliczny	−641,83
			MgCO ₃	s. krystaliczny	−1116,20
Cynk			MgO	s. krystaliczny	−611,69
Zn	s. krystaliczny	0,000	MgSiO ₃	s. krystaliczny	−1453,91
ZnCl ₂	s. krystaliczny	−415,66	MgS	s. krystaliczny	−353,36
ZnCO ₃	s. krystaliczny	−813,07			
ZnO	s. krystaliczny	−349,01	Mangan		
ZnS	s. krystaliczny staleryt	−202,64	Mn	s. krystaliczny III	0,000
			MnO	s. krystaliczny I	−389,79
			MnO ₂	s. krystaliczny I	−525,02
			MnS	s. krystaliczny	−185,60

Związek chemiczny	Stan (faza)	$10^{-3} H_p$ entalpia tworzenia kJ/mol	Związek chemiczny	Stan (faza)	$10^{-3} H_p$ entalpia tworzenia kJ/mol
Miedź			Sód		
Cu	s. krystaliczny	0,000	Na	s. krystaliczny	0,000
CuO	s. krystaliczny	-157,00	NaCl	s. krystaliczny	-411,68
Cu ₂ O	s. krystaliczny	-169,98		aq 400	-406,55
CuS	s. krystaliczny	-48,56	Na ₂ CO ₂	s. krystaliczny II	-1134,70
Cu ₂ S	s. krystaliczny III	-77,45	Na ₂ CO ₃ · H ₂ O	s. krystaliczny	-1430,37
CuSO ₄	s. krystaliczny	-771,62	Na ₂ CO ₃ · 7 H ₂ O	s. krystaliczny	-3202,31
			Na ₂ CO ₃ · 10 H ₂ O	s. krystaliczny	-4082,13
Ołów			NaHCO ₃	s. krystaliczny	-947,89
Pb	s. drobnokryst. nieradioaktywny	0,000	NaOH	s. krystaliczny	-426,88
PbO	s. krystaliczny czerwony	-219,22		aq 400	-469,14
PbS	s. krystaliczny żółty	-217,54	Tlen		
	s. krystaliczny	-94,20	O ₂	g	0,000
Potas			O ₃	g	+144,44
K	s. krystaliczny	0,000	Uran		
KCl	s. krystaliczny	-436,13	U	s. krystaliczny	0,000
K ₂ CO ₃	s. krystaliczny	-1181,09	U ₃ O ₈	s. krystaliczny	-3538,68
KOH	s. krystaliczny II aq 400	-427,13 -480,72	Wapń		
Siarka			Ca	s. krystaliczny	0,000
S	s. krystaliczny romboidalny	0,000	CaC ₂	s. krystaliczny	-59,03
	s. krystaliczny jednoskośny	0,322	CaCl ₂	s. krystaliczny	-798,00
SO ₂	g	-297,13	CaCO ₃	s. krystaliczny kalcyt I	-1187,08
SO ₃	g	-393,14		s. krystaliczny aragonit	-1187,25
SCl ₄	l	-57,35	CaO	s. krystaliczny	-635,13
			Ca(OH) ₂	s. krystaliczny	-988,08
				aq 800	-999,38
			CaSiO ₃	s. krystaliczny II	-1581,35
			CaS	s. krystaliczny	-465,57
			CaSO ₄	s. krystaliczny	-1418,02

Związek chemiczny	Stan (faza)	$10^{-3} H_p$ entalpia tworzenia kJ/mol	Związek chemiczny	Stan (faza)	$10^{-3} H_p$ entalpia tworzenia kJ/mol
Wodór			Węgiel		
H	g	-217,29	C	s. krystaliczny i grafit	
H	g	0,000		s. krystaliczny i diament	+ 1884
HCl	g	-92,36		s. bezpostaciowy	
HNO ₃	aq 400	-165,5		acetylenowy	+ 2177
	l	-174,42		s. bezpostaciowy	
	g	-144,02		drzewny	+ 9294
	aq 400	-205,61	CH ₄	g	- 7481
H ₃ PO ₄	s. krystaliczny	-1270,14	C ₂ H ₂	g	+ 227,34
	aq 400	-1281,83	C ₂ H ₄	g	+ 52,58
H ₂ S	g	-20,90	C ₂ H ₆	g	- 85,91
H ₂ SO ₄	l	-811,19	CH ₃ OH	l	-239,61
	aq 400	-886,93	C ₂ H ₅ OH	l	-279,25
H ₂ O	l	-286,25		g	-235,53
	g	-242,00	(CHO) ₂	g	-314,01
H ₂ O ₂	l	-189,24	(COOH) ₂	s. krystaliczny	-804,70
			(CH ₂ OH) ₂	l	-467,66
Żelazo			C ₆ H ₆	l	- 7,07
Fe	s. krystaliczny IV	0,000	C(NO ₂) ₄	l	- 37,26
Fe ₃ C	s. krystaliczny	-23,02	CO	g	-110,48
FeCO ₃	s. krystaliczny	-739,38	CO ₂	g	-394,81
FeO	s. krystaliczny I	-270,04	CS ₂	g	-115,47
Fe ₂ O ₃	s. krystaliczny	-817,26	CCl ₄	l	-106,21
Fe ₃ O ₄	s. krystaliczny III	-1115,78			
Fe(OH) ₃	s. krystaliczny	-826,05			
FeSiO ₃	s. krystaliczny	-1145,08			
FeS	s. krystaliczny	-95,45			

s — ciało stałe,

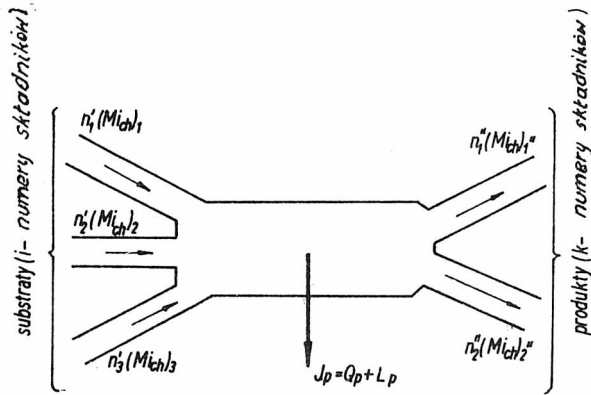
l — ciecz,

g — gaz.

19.2. Chemiczna reakcja standardowa

19.2.1. Entalpia i entropia reakcji standardowej, prawo Kirchhoffa

Izotermiczno-izobaryczną reakcję tworzenia produktów z substratów, jeżeli i produkty i substraty występują oddzielnie (tzn. nie występują efekty energetyczne rozpuszczania składników substratów i produktów), nazywamy reakcją standardową (rys. 19.2).



Rys. 19.2. Reakcja chemiczna standardowa

Entalpią I_p reakcji standardowej nazywamy spadek entalpii reagentów

$$I_p = \sum_i n'_i (Mi_{ch})'_i - \sum_k n''_k (Mi_{ch})''_k = -\Delta I, \quad (19.3)$$

przy czym

n'_i – ilość i-tego składnika substratów,

n''_k – ilość k-tego składnika produktów.

Dla reakcji: egzotermicznej $I_p > 0$,

endotermicznej $I_p < 0$.

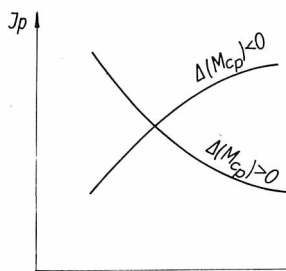
Entalpia reakcji standardowej zależy od temperatury. Zależność tę określa prawo Kirchhoffa, którego postać różniczkowa

$$\frac{\partial I_p}{\partial T} = \sum_i n'_i (Mc_p)'_i - \sum_k n''_k (Mc_p)''_k = -\Delta Mc_p, \quad (19.4)$$

w której $c_p = (\partial i / \partial T)_p$ jest ciepłem właściwym przy stałym ciśnieniu.

Z (19.4) wynika, że zmienność entalpii reakcji standardowej zależy od znaku ΔMc_p . Jeśli na skutek reakcji ciepło właściwe $\Sigma Mc'_p$ substratów jest większe od

$\Sigma Mc_p''$ produktów, to entalpia reakcji wraz z temperaturą rośnie, jeśli jest odwrotnie, to z temperaturą spada (rys. 19.3).



Rys. 19.3. Wpływ znaku ΔMc_p na entalpię I_p reakcji

Jeśli (19.4) scałkujemy, to otrzymamy zależność entalpii I_{p2} reakcji standardowej w temperaturze T_2 od entalpii I_{p1} w temperaturze T_1

$$I_{p2} = I_{p1} - \int_{T_1}^{T_2} Mc_p dT = I_{p1} + \sum_i n'_i [(Mi_2)' - (Mi_1)']_i + \sum_k n''_k [(Mi_2)'' - (Mi_1)']_k. \quad (19.5)$$

Jeżeli (19.1) wstawimy do (19.3), otrzymamy

$$I_p = \sum_i n'_i (MH_{pi})' - \sum_k n''_k (MH_{pk})'' = -\Delta H_p, \quad (19.6)$$

gdyż $\Sigma n'_i Mi'_{elem} - \Sigma n''_k Mi''_{elem} = 0$; ilość atomów pierwiastków w substratach równa się ilości pierwiastków w produktach o tym samym stanie.

Entropią S_p reakcji standardowej nazywamy spadek entropii substratów i produktów

$$S_p = \sum_i n'_i (Ms_i)' - \sum_k n''_k (Ms_k)'' = -\Delta S. \quad (19.7)$$

Jeżeli (19.7) zróżniczkujemy według temperatury i skorzystamy z (14.96), dostaniemy

$$\frac{\partial S_p}{\partial T} = -\frac{1}{T} \Delta c_p. \quad (19.8)$$

Jeżeli wykonamy całkowanie od temperatury T_1 , kiedy entropia ma wartość S_{p1} do T_2 , gdy $S_p = S_{p2}$, otrzymamy wzór służący do obliczenia entropii reakcji standardowej w temperaturze T_2 , gdy znamy jej wartość S_{p1} w temperaturze T_1

$$S_{p2} = S_{p1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta c_p}{T} dT = S_{p1} + \sum_i n'_i [(Ms_2)' - (Ms_1)']_i + \sum_k n''_k [(Ms_2)'' - (Ms_1)']_k. \quad (19.9)$$

19.2.2. Ciepło reakcji standardowej –wartość opałowa paliw – entalpia chemiczna

Jeżeli podczas realizacji reakcji chemicznej nie jest wykonana żadna praca, to entalpia I_p reakcji jest równa ciepłu Q_p reakcji

$$I_p = Q_p, \quad (19.10)$$

czyli

$$Q_p = -\Delta H_p = \sum_i n'_i (MH_{pi})' - \sum_k n''_k (MH_{pk})''. \quad (19.11)$$

Ciepło reakcji chemicznej, uzyskane w warunkach znormalizowanych spalania paliw (najczęściej 0°C, 760 Tr), nazywamy wartością opałową*)

$$W_d = \sum_i n_i (MH_{pn})'_i - \sum_k n_k (MH_{pn})''_k. \quad (19.12)$$

Ciepło Q_p reakcji chemicznej zależy od temperatury. Stosując prawo Kirchhoffa, dla reakcji przebiegającej w temperaturze t można napisać

$$Q_p = W_d + \sum_i n'_i M c_{pi} \big|_0^t - \sum_k n''_k M c_{pk} \big|_0^t. \quad (19.13)**)$$

Gdy przyjmiemy za normalną temperaturę t_n , wtedy molową entalpię Mi związku w temperaturze t obliczymy ze wzoru

$$Mi = \sum_i Mi_{elemn} + MH_{pn} + M c_p \big|_{t_n}^t. \quad (19.14)$$

Tego typu entalpią będziemy posługiwać się podczas bilansowania układów, w których przebiegają reakcje chemiczne. Trzeci składnik sumy prawej strony (19.14) jest znaną nam entalpią związku będącego jednorodną substancją fazową, tzw. entalpią fizyczną, liczoną od umownego poziomu odniesienia. Można więc (19.14) zapisać w postaci

$$Mi = Mi_{chn} + Mi_{fiz}, \quad (19.15)$$

gdzie

$$Mi_{chn} = \sum_i Mi_{elemn} + H_{pn}. \quad (19.16)$$

Przez pojęcie entalpii chemicznej normalnej danego związku będziemy rozumieli sumę entalpii pierwiastków substancji odniesienia, wchodzących w skład związku i entalpii tworzenia, odniesionych do warunków normalnych.

*) Niektórzy autorzy znormalizowane ciepło reakcji chemicznej nazywają *energiją chemiczną*.

**) Q_p – ma tu sens fizyczny wartości opałowej, obliczonej dla innych niż normalne warunków fizycznych.

W praktyce często entalpia tworzenia jest liczona od warunków umownych różnych od 0°C, np. 18°C (tab. 19.1), a entalpia fizyczna zawsze od 0°C. Ponieważ w danym zakresie temperatur wpływ zmiany temperatury odniesienia nie jest znaczny (wynika z prawa Kirchhoffa), można w przybliżeniu dodać entalpię i_{ch} chemiczną, liczoną dla innych warunków odniesienia, do entalpii fizycznej

$$Mi \cong Mi_{ch} + Mi_{fiz}. \quad (19.17)$$

W bilansowaniu układów przepływowych, w których przepływ jest ustalony ΣMi_{elemn} wystąpi raz ze znakiem plus – na wlocie i raz ze znakiem minus – na wylocie. Ponieważ w substancjach dopływających i odpływających są te same pierwiastki, więc $Mi'_{elemn} = Mi''_{elemk}$.

Ponieważ entalpie substancji odniesienia się zniosą, można więc w tego typu układach liczyć entalpię^{*)} jako

$$Mi = Mi_{ch} + Mi_{fiz} = MH_{pn} + Mc_p|_{t_n} t. \quad (19.18)$$

Przyrosty entalpii liczone za pomocą (19.18) będą takie same jak wówczas, gdy posługujemy się równaniem (19.17).

19.2.3. Praca maksymalna reakcji standardowej, entalpia swobodna

Zgodnie z I z.t. entalpia I_p reakcji

$$I_p = Q_p + L_p \quad (19.19)$$

jest sumą ciepła reakcji i pracy L_p ^{**)} . Praca L_p jest sumą pracy L_t technicznej i prac nieobjętościowych.

W procesach chemicznych, w których nie występuje praca, entalpia reakcji równa się ciepłu reakcji (może być dodatnie albo ujemne).

Przyrost entropii systemu, w którym zachodzi reakcja chemiczna, zgodnie z II z.t.,

$$\pi = -S_p + \frac{Q_p}{T} > 0, \quad (19.20)$$

*) Posługując się entalpią D dewaluacji otrzymamy

$$i = D + i_{fiz}.$$

Entalpia dewaluacji różni się od entalpii tworzenia znakiem i wartością liczbową, ponieważ podczas obliczania entalpii dewaluacji posłużono się innymi niż pierwiastki substancjami odniesienia. Nie wpływa to na przyrost entalpii Δi_{ch} . Entalpia dewaluacji ma prostsze uzasadnienie fizyczne.

**) W procesach chemicznych, mimo iż reakcja jest izobaryczna, entalpia reakcji nie jest równa ciepłu reakcji. Mogą występować prace nieobjętościowe, np. w ogniach elektrochemicznych wynikiem reakcji izotermiczno-izobarycznej jest częściowo ciepło, a częściowo nieobjętościowa praca.

gdzie

T — temperatura otoczenia reagentów (tj. źródła, do którego zostało przekazane ciepło Q_p).

S_p — entropia reakcji standardowej.

Praca $L_{\max}$ reakcji standardowej będzie wtedy maksymalna, gdy ciepło Q_p reakcji będzie minimalne $Q_{p\min}$

$$L_{\max} = I_p - Q_{p\min}. \quad (19.21)$$

Proces taki musi zachodzić odwracalnie (patrz p. 12.2), czyli $\pi = 0$

$$-S_p + \frac{Q_{p\min}}{T} = 0. \quad (19.22)$$

Jeżeli z (19.22) obliczymy $Q_{p\min}$, wstawimy do (19.21) i uporządkujemy, otrzymamy

$$L_{\max} = I_p - TS_p. \quad (19.23)$$

Funkcję $I - TS = \Phi$ nazywa się entalpią swobodną. Funkcja ta ma charakter funkcji stanu

$$L_{\max} = -\Delta\Phi = \Phi_p. \quad (19.24)^*)$$

Praca maksymalna jest równa spadkowi entalpii $\Delta\Phi$ swobodnej reagentów, oznaczonemu przez Φ_p . Wielkość ta jest nazywana entalpią swobodną reakcji standardowej.

Jeżeli podczas reakcji chemicznej nie jest wykonana praca, to $Q_p = I_p$. Jeżeli (19.20) przekształcimy do postaci

$$\pi = \frac{1}{T}(Q_p - S_p T), \quad (19.25)$$

to

$$\pi = \frac{1}{T}(I_p - S_p T) = \frac{1}{T} L_{\max}. \quad (19.26)$$

Miarą nieodwracalności zjawisk w systemie jest przyrost entropii systemu. Im zjawisko (zarówno fizyczne, jak i chemiczne) jest bardziej nieodwracalne, tym łatwiej przebiega ono w przyrodzie. W procesach chemicznych łatwość zachodzenia reakcji określa tzw. powinowactwo chemiczne. Miarą powinowactwa nie jest więc ciepło reakcji, lecz praca maksymalna.

Gdy równanie (19.8) pomnożymy obustronnie przez T_2 i odejmiemy stronami od (19.5) dopisując $T_1 S_{p1} - T_1 S_{p1}$, otrzymamy

$$I_{p2} - T_2 S_{p2} = I_{p1} - T_1 S_{p1} - \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT + T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta c_p}{T} dT + T_2 S_{p1} + T_1 S_{p1}. \quad (19.27)$$

*) Przez Φ_p oznaczamy spadek $\Delta\Phi$ entalpii swobodnej reagentów.

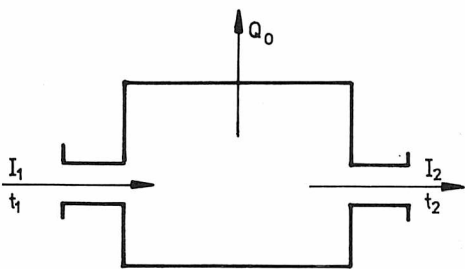
Ponieważ $I_p - TS_p = L_{\max}$, więc po podstawieniu i przeróbkach otrzymamy

$$L_{\max 2} = L_{\max 1} - \int_{T_1}^{T_2} Mc_p dT + T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta Mc_p}{T} dT + S_{p1}(T_2 - T_1) \quad (19.28)$$

równanie, za pomocą którego możemy obliczyć pracę maksymalną (powinowactwo chemiczne) dla reakcji przebiegającej w temperaturze T_2 , jeżeli znamy pracę maksymalną i parametry w temperaturze T_1 .

19.3. Bilans energii układów ze spalaniem

Przez pojęcie temperatury spalania rozumiemy temperaturę, jaką osiągną produkty opuszczające przestrzeń reakcyjną, tj. komorę spalania (rys. 19.4). Przez tzw. *spalanie zewnętrzne* rozumiemy proces zachodzący w komorze, gdy nie jest wykonana praca zewnętrzna. Zachodzący proces rozpatrujemy jako izobaryczny.



Rys. 19.4. Komora spalania

Na podstawie bilansu energii możemy napisać dla układu, komory w stanie równowagi termicznej ($\Delta E_u = 0$)

$$0 = I_{ch1} - I_{ch2} - Q_o, \quad (19.29)$$

gdzie I_{ch1} i I_{ch2} — entalpie chemiczne substratów i produktów.

Zgodnie z (19.18) możemy napisać

$$0 = \sum_i n'_i (MH_{pi})' + t_1 \sum_k n'_i Mc_{pi} |_0^{t_1} - \sum_k n''_k (MH_{pk})'' - t_2 \sum_k n''_k Mc_{pk} |_0^{t_2} - Q_o, \quad (19.30)$$

stąd

$$t_2 = \frac{\sum_i n'_i (MH_{po})'_i - \sum_k n''_k (MH_{po})''_k + t_1 \sum_i n'_i Mc_{pi} |_0^{t_1} - Q_o}{\sum_k n''_k Mc_{pk} |_0^{t_2}}. \quad (19.31)$$

Ponieważ dwa pierwsze wyrazy licznika prawej strony (19.31) przedstawiają wartość opałową W_{do} , odniesioną do $t_n = 0^\circ\text{C}$. więc równanie to można zapisać w postaci

$$t_2 = \frac{W_{do} + t_1 \sum n'_i M c_{pi} |_0^{t_1} - Q_o}{\sum n''_k M c_{pk} |_0^{t_2}}. \quad (19.32)$$

Temperaturę teoretyczną $t_{2\max}$ uzyskamy, jeśli komora będzie adiabatyczna, a ilość n_k spalin minimalna (przy maksymalnej wartości W_{do}). Znaczy to, że temperaturę tę uzyskamy w adiabatycznej komorze, gdy spalanie jest teoretyczne

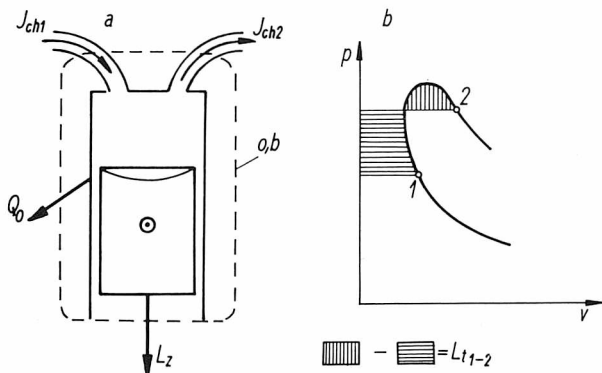
($\lambda = 1$) zupełne. Wtedy $\sum_k n''_k = \sum_k n''_{\min k}$, czyli

$$t_{2\max} = \frac{W_{do} + t_1 \sum_l n'_l M c_{pi} |_0^{t_1}}{\sum_k n''_{\min k} M c_{pk} |_0^{t_2}}. \quad (19.33)$$

Tak zwane *spalanie wewnętrzne* zachodzi w komorach, w których gazy wykonują pracę podczas trwania spalania. Typowym urządzeniem o działaniu opartym na spalaniu wewnętrznym (rys. 19.5) są silniki spalinowe, zwane także silnikami o spalaniu wewnętrznym. Dla układu znajdującego się w stanie równowagi termicznej ($\Delta E_u = 0$) bilans energii można przedstawić w postaci

$$0 = I_{ch1} - I_{ch2} - Q_o - L_z, \quad (19.34)$$

gdzie L_z — praca zewnętrzna^{*)}.

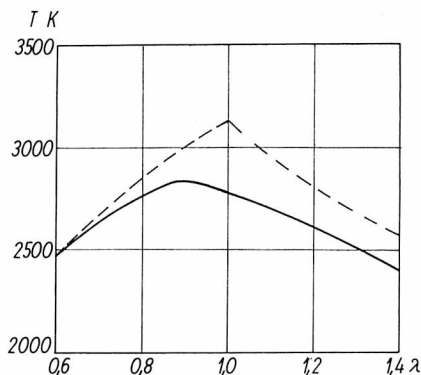


Rys. 19.5. Spalanie w silniku spalinowym: a — schemat, b — część wykresu indykatorowego silnika spalinowego

^{*)} Dla układów zamkniętych $L_z = L_{1-2} - L_r$; (L_r = praca oporów tarcia); dla układów przepływowych $L_z = L_{t1-2} - L_r$; dla pełnego cyklu pracy silnika spalinowego $L_z = L_i$ pracy indykowanej.

Opierając się na wzorach (19.29) i (19.31) i postępując analogicznie z (19.34), można napisać

$$t_2 = \frac{\sum n'_i (MH_{po})'_i - n''_k (MH_{po})''_k + t_1 \sum n'_i Mc_{pio} - Q_o - L_z}{\sum n''_k Mc_{pko}} \quad (19.35)$$



Rys. 19.6. Temperatura spalania w silniku Otto.

— — — temperatura teoretyczna,
— — — temperatura rzeczywista

Podczas spalania w wysokich temperaturach należy uwzględnić wpływ dysocjacji CO_2 i H_2O w procesie spalania, co obniża temperaturę spalania. Oczywiście najwyższą temperaturę teoretyczną uzyskuje się podczas adiabatycznego spalania zupełnego w stałej objętości (silnik Otto), gdy współczynnik nadmiaru powietrza $\lambda = 1$. Temperatura rzeczywista jest niższa niż temperatura teoretyczna i ma wartość maksymalną w warunkach pewnego niedomiaru powietrza (rys. 19.6).

Jeżeli rozpatrujemy temperaturę spalania na podstawie wykresu indykatorowego, posługujemy się równaniem drugą po-

stacią I z.t. Podczas spalania ilość substancji w cylindrze jest stała. Równanie przyjmie formę

$$Q_{1-2} = I_{ch2} - I_{ch1} + L_{t1-2}, \quad (19.36)$$

w której I_{ch2} — entalpia produktów, I_{ch1} — entalpia substratów.

Należy zwrócić uwagę, że ciepło przemiany jest ujemne (można także posłużyć się równaniem (19.34), w którym za Q_o należy podstawić Q_{1-2} , za L_z zaś L_{t1-2}).

19.4. Trzecia zasada termodynamiki

19.4.1. Wpływ ciśnienia i temperatury na pracę maksymalną reakcji standardowej

Dla innych niż standardowe warunków przebiegu reakcji zbadajmy wpływ ciśnienia na pracę maksymalną. Można wykazać, że

$$\left[\frac{\partial L_{\max}}{\partial p} \right]_T = \Delta V \quad (19.37)$$

praca maksymalna (powinowactwo chemiczne) wzrasta ze wzrostem ciśnienia, jeżeli podczas reakcji kontrakcja jest ujemna (objętość produktów jest mniejsza od objętości substratów — mierzone w tych samych warunkach termicznych). Jeżeli

podczas reakcji nie ma kontrakcji ($\Delta V = 0$), to ciśnienie nie wpływa na powinowactwo chemiczne. Gdy kontrakcja $\Delta V > 0$, wówczas powinowactwo zmniejsza się wraz ze wzrostem ciśnienia.

Wpływ temperatury na pracę maksymalną zbadamy przez zróżniczkowanie (19.23) według temperatury. Otrzymamy

$$\frac{\partial L_{\max}}{\partial T} = \frac{\partial I_p}{\partial T} - T \frac{\partial S_p}{\partial T} - S_p. \quad (19.38)$$

Posługując się (19.4) i (19.7) możemy napisać

$$\frac{\partial L_{\max}}{\partial T} = -\Delta M c_p + \frac{T}{T} M c_p - S_p, \quad (19.39)$$

czyli

$$\frac{\partial L_{\max}}{\partial T} = -S_p. \quad (19.40)$$

Ponieważ $\partial L_{\max} = \partial \Phi_p$, więc

$$\frac{\partial \Phi_p}{\partial T} = -S_p. \quad (19.41)$$

Jeśli (19.40) wstawimy do (19.23), otrzymamy

$$L_{\max} = I_p + T \frac{\partial L_{\max}}{\partial T}, \quad (19.42)$$

co zapisano za pomocą entalpii swobodnej

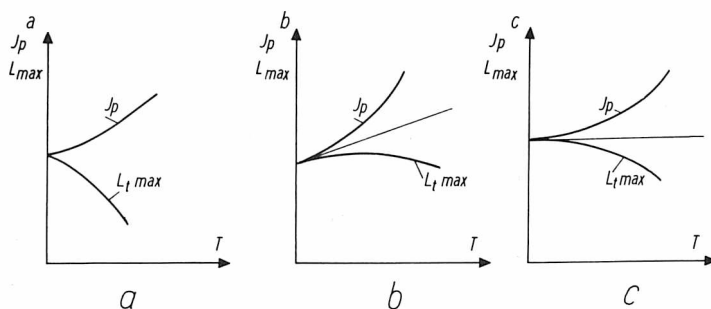
$$\Phi_p = I_p + T \frac{\partial \Phi}{\partial T}. \quad (19.43)$$

Równania (19.40)–(19.43) opisują wpływ temperatury na powinowactwo chemiczne i są matematycznym zapisem tego samego prawa. Równania te są znane jako równania Gibbsa-Helmholtza. Równanie (19.23), a więc i (19.42), otrzymaliśmy stosując II z.t. do odwracalnych procesów chemicznych izotermiczno-izobarycznych. Ze wzoru (19.42) wynika, że dla $T = 0$

$$L_{\max} = I_p, \quad (19.44)^*)$$

co przedstawiono na rys. 19.7a.

*) Równanie (19.44) może być stosowane nie tylko w procesach przebiegających w 0 K, ale i w dowolnej temperaturze, gdy $S_p = 0$, tj. w procesach, w których entropia produktów i substratów nie zmienia się, a więc wtedy, gdy w układzie działają tylko siły grawitacji, elektryczne i magnetyczne.



Rys. 19.7. Praca maksymalna (powinowactwo chemiczne) i entalpia reakcji chemicznej w pobliżu 0 K:
 a – wniosek z II zasady termodynamiki, b – wniosek z doświadczenia,
 c – połączenie wniosków a i b

19.4.2. Twierdzenie (teoremat) Nernsta

Prowadząc doświadczenia w niskich temperaturach Nernst odkrył, że w temperaturach bliskich 0 K nie tylko praca maksymalna jest równa entalpii reakcji, ale że linie $L_{\max}$ i I_p mają wspólną styczną. Dla substancji skondensowanych równość $I_p = L_{\max}$ obowiązuje aż do temperatur około 100–500 K.

Odkrytą przez Nernsta^{*)} zależność można zapisać matematycznie

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial I_p}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial L_{\max}}{\partial T}, \quad (19.45)$$

co przedstawiono graficznie na rys. 19.7b.

Ze wzoru (19.42) mamy

$$\frac{\partial L_{\max}}{\partial T} = \frac{L_{\max} - I_p}{T}, \quad (19.46)$$

stosując regułę l'Hospitala można wykazać, że

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial L_{\max}}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial L_{\max}}{\partial T} - \frac{\partial I_p}{\partial T} \right) = 0, \quad (19.47)$$

znaczy to, że

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial I_p}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial L_{\max}}{\partial T} = 0, \quad (19.48)$$

co przedstawiono na rys. 19.7c (I_p oraz $L_{\max}$ mają wspólną styczną poziomą).

^{*)} Obecnie uznaje się, że odkryta przez Nernsta prawidłowość obowiązuje ściśle dla kryształów doskonałych.

Na podstawie (19.40) możemy powiedzieć, że dla reakcji chemicznych przebiegających w $T = 0$ K

$$S_{po} = 0, \quad (19.49)$$

czyli, że entropie produktów i substratów są wtedy sobie równe. Sformułowanie (19.49) **nazywamy trzecią zasadą termodynamiki**.

19.4.3. Postulat Plancka

Stosując do różnych zagadnień pojęcie entropii posługiwaliśmy się dotychczas wyłącznie przyrostem tej funkcji. Wprowadzenie wartości entropii opierało się na przyjęciu poziomu odniesienia, względem którego liczyliśmy wartość względnej entropii. Metoda ta opiera się na równaniach

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad \text{stad} \quad S - S_o = \int_{S_o}^S \frac{dQ}{T}. \quad (19.50)$$

Do obliczeń bezwzględnej wartości S entropii konieczna jest znajomość stałej (const) całkowania w (19.51)

$$S = \int \frac{dQ}{T} + \text{const} = \int dS + \text{const}. \quad (19.51)$$

Planck przyjął, że entropia każdego ciała jednorodnego o skończonej gęstości maleje do zera, gdy obniżamy jego temperaturę do 0 K

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0, \quad (19.52)$$

(19.52) opisuje postulat Plancka^{*)}.

Opierając się na wzorze (19.52) możemy mówić o wartości bezwzględnej entropii, którą da się obliczyć ze wzoru

$$S = \sum_i \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_{pi}}{T} dT + \sum_k \frac{r_k}{T_k}, \quad (19.53)$$

w którym wyraz pierwszy ujmuje przyrosty entropii faz jednorodnych ciała, a drugi przyrosty entropii w przemianach fazowych. Jeśli rozpatrujemy ciało, które podczas

^{*)} Postulat nie jest stwierdzeniem a priori, lecz wynika z rozważań kwantowo-statystycznych. Doskonały kryształ w 0 K ma tylko 1 mikrostan i ze statystycznego obliczenia entropii wynika $S = 0$, jeżeli rozważania dotyczą tylko zmian w powłoce elektronowej. Postulat nie ujmuje możliwości przebudowy struktury jąder atomów.

podgrzewania od 0 K do T przechodzi przemiany fazowe (19.53), po rozpisaniu przyjmuje postać (rys. 19.8)

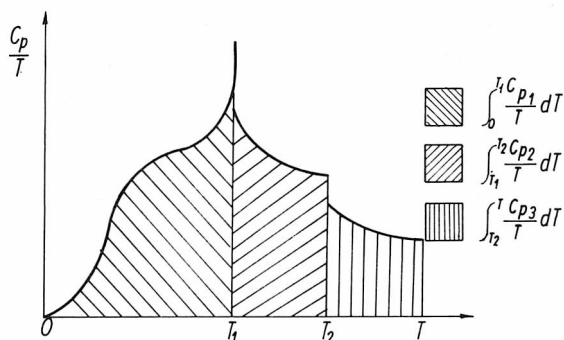
$$S = \int_0^{T_1} \frac{c_{p1}}{T} dT + \frac{q_t}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_{p2}}{T} dT + \frac{r}{T_2} + \int_{T_2}^T \frac{c_{p3}}{T} dT, \quad (19.54)$$

gdzie

q_t — ciepło topnienia,

r — ciepło parowania,

c_{p1} , c_{p2} , c_{p3} — ciepła właściwe fazy: stałej, ciekłej i gazowej.



Rys. 19.8. Składniki entropii na podstawie równania (5.54)

19.4.4. Konsekwencje trzeciej zasady termodynamiki

W zakresie niskich temperatur, gdy nie dochodzi do przemiany fazowej, operujemy tylko pierwszą w (19.54) całką, czyli

$$S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT. \quad (19.55)$$

Jeżeli przy $T \rightarrow 0$ entropia S ma być liczbą określoną, to c_p/T musi być nieoznaczone, czyli wtedy ciepło właściwe $c_p \rightarrow 0$.

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_p = 0. \quad (19.56)$$

Zależność ta została potwierdzona doświadczalnie. Według Debye'a wzór określający ciepło właściwe ciał krystalicznych w pobliżu 0 K, obowiązujący do temperatury ciekłego wodoru ($T \approx 20,36$ K), ma postać

$$c = 3MR \left[12 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{3}{e^{\Theta/T} - 1} \frac{\Theta}{T} \cong aT^3 \right], \quad (19.57)$$

gdzie

a – stała,

$\Theta = hv/k'$ – temperatura Debye'a,

$x = hv/k'T$,

h – stała Plancka,

ν – częstotliwość fononów,

k' – stała Boltzmanna.

Wzór ten wyprowadzono teoretycznie opierając się na statystyce kwantowej.

Z (19.57) wynika, że gdy $T \rightarrow 0$, wówczas $c \rightarrow 0$.

Na podstawie (19.56), wykorzystując (19.57), można napisać

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{ds}{dT} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{c_p dT}{T dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{aT^3}{T} \right)_p = 0, \quad (19.58)$$

co świadczy, że izobary w układzie T - s zbiegają się w pobliżu 0 K (rys. 19.9) i mają w 0 K wspólną styczną pionową.

Współczynnik rozszerzalności objętościowej jest równy $(\partial V / \partial T)_p$.

Zbadajmy tę rozszerzalność w pobliżu 0 K

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (19.59)$$

Zgodnie z (14.122a)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T. \quad (19.60)$$

Jeśli (19.55) zróżniczkujemy według p , traktując T jako stałe, otrzymamy

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = \int_0^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T dT. \quad (19.61)$$

Zgodnie z (14.130)

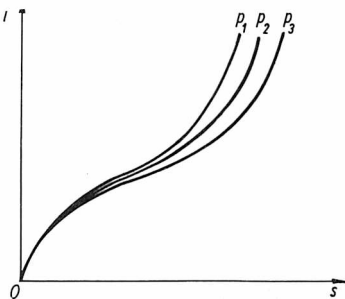
$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p. \quad (19.62)$$

Po wstawieniu (19.61) i (19.62) do (19.60) i uproszczeniu możemy napisać

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \int_0^T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dT = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, T=0}, \quad (19.63)$$

stąd

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, T=0} = 0. \quad (19.64)$$



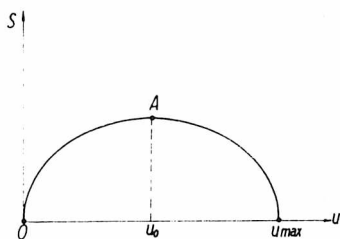
Rys. 19.9. Przebieg izobar w pobliżu 0 K

Rozszerzalność objętościowa ciał (a więc także liniowa i powierzchniowa) dąży do zera, gdy $T \rightarrow 0$, co potwierdza doświadczenie. Podobnie można wykazać, że **przewodność cieplna i elektryczna** w pobliżu 0 K zdąża do zera, co także potwierdza doświadczenie. Znika także, zgodnie z (19.60), wpływ ciśnienia na entropię

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = 0. \quad (19.65)$$

Wobec znikania rozszerzalności objętościowej, znika także teoretyczna różnica między c_p i c_v w pobliżu 0 K i z tego względu w (19.57) użyto zapisu c zamiast c_p .

Ponieważ izobary zbiegają się (rys. 19.9), niemożliwe jest osiągnięcie temperatury 0 K. ponieważ gdy $T \rightarrow 0$, na skutek ekspansji adiabatycznej (najintensywniejszego sposobu obniżania temperatury ciała), uzyskujemy dla danego Δp spadek temperatury malejący do zera. Niezależnie od tych rozważań wniosek ten jest potwierdzony przez niemożność zbudowania perpetuum mobile II rodzaju (rozdz. 12).



Rys. 19.10. Zależność entropii od energii wewnętrznej dla niektórych kryształów

W rozważaniach statystycznych entropia jest miarą nieuporządkowania systemu. Wśród niektórych kryształów stwierdzono właściwości reorientacji spinu jądrowego pod wpływem działań zewnętrznych. Zależność entropii od energii wewnętrznej kryształu przedstawiono na rys. 19.10. Reorientacja spinu zachodzi bez zmiany objętości kryształu.

Ponieważ zgodnie z I z.t., gdy $v = \text{const}$, $Tds = du$, czyli

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v, \quad (19.67)$$

więc gdy $u > u_0$, należałoby kryształom przypisać ujemną temperaturę absolutną. Temperatura ta ma tylko sens matematyczny, a nie ma sensu fizycznego. Punktowi A na rys. 19.10 odpowiada stan, w którym połowa atomów ma spin przeciwny ($S = S_{\text{max}}$) niż reszta. Stany o $u = 0$ i u_{max} są nieosiągalne ze względu na nieosiągalność 0 K. Wprowadzenie absolutnych temperatur ujemnych nie narusza więc zasady nieosiągalności zera stopni Kelvina.

19.5. Statystyczna metoda obliczania entropii chemicznej

Zgodnie z postulatem Plancka, entropia w sposób statystyczny jest liczona ze wzoru

$$S = k' \ln W, \quad (19.68)$$

w którym

k' — stała Boltzmanna,

W — tzw. prawdopodobieństwo istnienia danego stanu, jest to stosunek ilości mikrostanów, tj. stanów kwantowo-mechanicznych, dających ten sam stan makroskopowy (makrostan), do maksymalnej ilości mikrostanów.

Stany kwantowo-mechaniczne określają stany energetyczne drobiny, a liczba możliwych stanów jest skończona. Przejście z jednego stanu kwantowo-mechanicznego w inny jest związane z wypromieniowaniem lub pochłonięciem fotonów. Z tego względu z równań termodynamiki statystycznej, na podstawie analizy widm optycznych, jest możliwe obliczenie entropii substancji czystych, zwłaszcza substancji gazowych. Wymaga to wykonania odpowiednich obliczeń.

W sposób fenomenologiczny entropię można obliczyć z (19.54) na podstawie badań kalorymetrycznych.

19.6. Roztwory

19.6.1. Częstkowe wielkości właściwe

Do określenia składu roztworów posługujemy się udziałami objętościowymi r_i , wagowymi g_i lub molowymi z_i . Dla gazów udziały molowe są równe udziałom objętościowym. Posługując się równaniem Clapeyrona można wykazać, że

$$r_i = \left(\frac{V_i}{V} \right)_{Tp} = \left(\frac{n_i M_i R_i T_i}{P_i} \frac{P}{n M R T} \right)_{Tp} = \frac{n_i}{n} = z_i. \quad (19.69)$$

Związek między udziałami wagowymi i molowymi określa równanie

$$z_i = \frac{n_i}{n} = \frac{G_i M_i}{G M} = g_i \frac{M_i}{M}, \quad (19.70)$$

w którym

M_i — liczba molowa składnika,

M — liczba molowa roztworu.

W celu określenia parametrów ekstensywnych (addytywnych), takich jak np. objętość, entalpia, entropia, ciepło właściwe itp. roztworów, posługujemy się równaniami typu

$$V = \sum r_i V_i^o \quad \text{lub} \quad v = \sum r_i v_i^o, \quad (19.71)$$

$$I = \sum g_i I_i^o \quad \text{lub} \quad i = \sum g_i i_i^o, \quad (19.72)$$

w których v_i^o , i_i^o , V_i^o , I_i^o są wielkościami dla czystych składników. W roztworach rzeczywistych równania te na ogół nie spełniają się. Dzieje się to na skutek zjawisk chemicznych i fizycznych, które zachodzą podczas tworzenia roztworu (solwatacja,

dysocjacja, asocjacja, siły wzajemnego oddziaływania cząsteczek i różnice ich objętości). Z tego względu dla substancji rzeczywistych Lewis (1901) wprowadził pojęcie właściwych wielkości cząstkowych. Jeżeli wszystkie parametry ekstensywne roztworu oznaczmy wspólnym symbolem Y , przy czym

$$Y = Y(T, p, G_1, G_2, \dots, G_n), \quad (19.73)$$

to jako właściwy parametr cząstkowy i -tego składnika będziemy rozumieli

$$\bar{y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial G_i} \right)_{p, T, G_{j \neq i}}, \quad (19.74)$$

tj. pochodną cząstkową parametru według ilości substancji i -tego składnika, gdy p i T są stałe oraz stałe są ilości pozostałych składników.

Właściwe wielkości cząstkowe oznaczamy kreską nad symbolem wielkości właściwej, np. $\bar{v}$, $\bar{s}$, $\bar{i}$ itd. Przyjmując takie właściwe wielkości cząstkowe, parametry ekstensywne będziemy liczyli ze wzorów

$$Y = \sum_1^n G_i \bar{y}_i \quad (19.75)$$

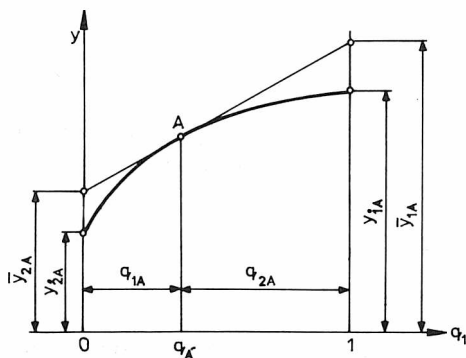
lub dzieląc obie strony przez ilość G roztworu otrzymamy równanie do obliczenia właściwego parametru ekstensywnego roztworu

$$\bar{y} = \sum_1^n g_i \bar{y}_i \quad (19.76)$$

lub dla 1 kmola

$$M\bar{y} = \sum_1^n z_i (M\bar{y})_i. \quad (19.77)$$

Na rysunku 19.11 pokazano związki i różnice między właściwymi parametrami czystych substancji a ich właściwymi wielkościami cząstkowymi.



Rys. 19.11. Wykres cząstkowych wielkości właściwych dla roztworu dwuskładnikowego

Gdy skład roztworu jest stały, cząstkowe wielkości właściwe są stałe, gdy jest zmienny – zmienne.

Dla zmiennego składu roztworu przyrost parametru Y obliczymy różniczkując (19.73), gdy p i T są stałe. Otrzymamy

$$dY = \sum_{i=1}^k G_i d\bar{y}_i + \sum_{i=1}^k \bar{y}_i dG_i. \quad (19.78)$$

Dla składu stałego obowiązuje

$$dY = \sum_1^k \bar{y}_i dG_i. \quad (19.79)$$

Z porównania (19.78) i (19.79) dla stałego składu roztworu wynika

$$\sum_1^k g_i dy_i = 0 \quad \text{lub} \quad \sum_1^k z_i d(M\bar{y})_i = 0, \quad (19.80)$$

co jest matematycznym zapisem prawa Gibbsa-Duhema.

Jeżeli rozpatrujemy roztwór dwuskładnikowy, możemy na podstawie (19.76) napisać

$$g_1 d\bar{y}_1 = -g_2 d\bar{y}_2$$

lub

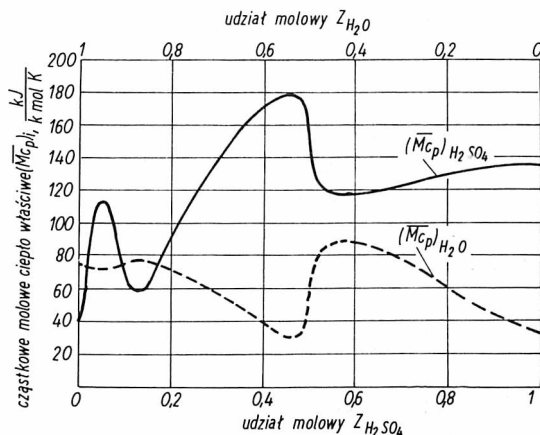
$$\frac{dy_1}{dg_1} g_1 = -\frac{dy_2}{dg_1} g_2,$$

co da się przedstawić w postaci

$$\frac{dy_1}{dg_1} \cdot \frac{dy_2}{dg_1} = -\frac{g_2}{g_1}.$$

Stosunek pochodnych z właściwych parametrów cząstkowych roztworu dwuskładnikowego według ilości jednego ze składników jest równy odwrotnemu stosunkowi udziałów wagowych ze znakiem przeciwnym. Dla $g_1 = g_2 = 0,5$ pochodne te są równe. Umożliwia to wykreślenie zmienności właściwego parametru cząstkowego drugiego ze składników, jeżeli znamy przebieg zależności dla składnika pierwszego i znamy choćby jeden punkt y_2 (g_2) dla parametru drugiego.

Tam, gdzie dla jednego składnika występuje ekstremum, dla drugiego też występuje ekstremum, lecz o przeciwnym znaku (rys. 19.12). Przebieg zależności właściwych wielkości cząstkowych, jako funkcję udziałów składnika np. wagowych, można określić także, jeśli jest dany wykres wielkości właściwych jako funkcja składu roztworu.



Rys. 19.12. Cząstkowe ciepła właściwe w roztworze kwasu siarkowego i wody

Dla dwuskładnikowego roztworu, gdy $g_2 = 1 - g_1$,

$$y = g_1 \bar{y}_1 + (1 - g_1) \bar{y}_2,$$

wówczas

$$\frac{dy}{dg_1} = \bar{y}_1 + g_1 \frac{\partial \bar{y}_1}{\partial g_1} - \bar{y}_2 + (1 - g_1) \frac{\partial \bar{y}_2}{\partial g_1}.$$

Ponieważ $1 - g_1 = g_2$, $a(\partial y_1 / \partial g_1) g_1 + (\partial y_2 / \partial g_1) g_2 = 0$ zgodnie z (19.80), więc

$$\frac{dy}{dg_1} = \bar{y}_1 - \bar{y}_2. \quad (19.81)$$

Usuając z (19.81) $\bar{y}_1$ lub $\bar{y}_2$ za pomocą (19.76) otrzymamy wzory do wyznaczenia cząstkowych wielkości właściwych

$$\bar{y}_1 = y + g_2 \frac{dy}{dg_1} \quad (19.82)$$

oraz

$$\bar{y}_2 = y + g_1 \frac{dy}{dg_2}. \quad (19.83)$$

Pochodne dy/dg_1 i dy/dg_2 wyznacza się na wykresie $y(g)$ — patrz rys. 19.11.

19.6.2. Roztwór doskonały

Roztwór, dla którego przy stałym p , T jest spełniona zależność

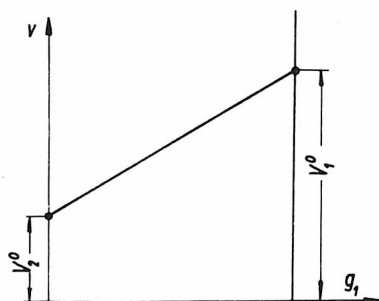
$$\bar{v}_i = v_i^o; \quad \bar{i}_i = i_i^o, \quad (19.84)$$

nazywamy roztworem doskonałym. Przykładem takiego roztworu jest np. roztwór gazów półdoskonałych. Są wtedy spełnione równania (19.71) i (19.72). Parametry ekstensywne, liczone na podstawie tych równań, możemy podzielić na dwie grupy. Dla pierwszej grupy jest spełniona prostoliniowa zależność y_1^o i y_2^o parametrów roztworu od jego składu, gdy są dane wartości właściwe czystych składników; są to parametry V , i , c_p . Do drugiej grupy należą parametry: s , Φ , F , dla których występują dodatkowe przyrosty parametru wynikające z nieodwracalnego procesu mieszania.

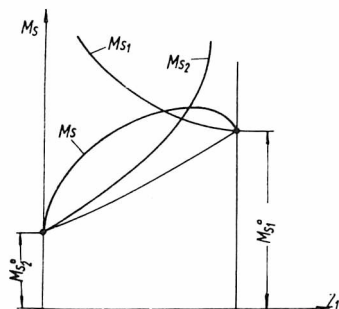
Dla procesu mieszania gazów półdoskonałych obowiązuje równanie

$$s = \sum_1^k g_i s_i^o + \sum_1^k g_i R_i \ln z_i. \quad (19.85)$$

Na rysunkach 19.13 i 19.14 przedstawiono, na przykładzie entalpii i entropii, przebieg właściwych parametrów doskonałych mieszanin dwuskładnikowych w zależności od ich składu.



Rys. 19.13. Objętość właściwa roztworu doskonałego



Rys. 19.14. Entropia roztworu dwuskładnikowego

19.6.3. Roztwór rozcieńczony

Gdy udział wagowy jednego ze składników jest zbliżony do jedności, wówczas roztwór taki nazywamy roztworem rozcieńczonym. Składnik o dużym udziale wagowym nazywamy rozpuszczalnikiem. Wykres dla takiego roztworu przedstawiono na rys. 19.15.

Niewielkie zmiany udziału ciała rozpuszczonego nie zmieniają w sposób widoczny przebiegu stycznej, a więc $v_2 = v_2^0$, czyli roztwór rozcieńczony jest doskonały względem rozpuszczalnika. Dla takiego roztworu

$$\lim_{g_1 \rightarrow 1} \bar{y}_1 = y_1^0, \quad (19.86)$$

$$\lim_{g_1 \rightarrow 1} \bar{y}_2 = \bar{y}_{2A} \neq y_2^0 \quad (19.87)$$

oraz zgodnie z (19.83)

$$\lim_{g_1 \rightarrow 0} \frac{dy_1}{dg_1} = 0 \quad (19.88)$$

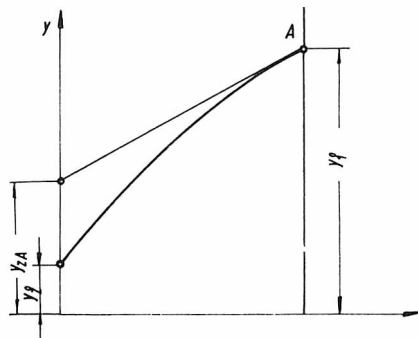
dla wartości grupy pierwszej (objętość, entalpia); wtedy dy_2/dg_2 , gdy $g_1 \rightarrow 1$, może być różne: zmierzać do 0, stałej lub wartości nieskończonej.

Dla grupy drugiej (entropia, entalpia swobodna)

$$\lim_{g_1 \rightarrow 0} \frac{d\bar{y}_1}{dg_1} \neq 0. \quad (19.89)$$

Wtedy zgodnie z (19.83) zawsze

$$\lim_{g_1 \rightarrow 1} \frac{d\bar{y}_2}{dg_1} \rightarrow \infty. \quad (19.90)$$



Rys. 19.15. Dwuskładnikowy roztwór rozcieńczony

19.6.4. Potencjał chemiczny

Stan substancji wieloskładnikowych wielofazowych zależy nie tylko od parametrów stanu poszczególnych faz, ale także od liczby składników w poszczególnych fazach. Ogólnie możemy napisać, że energia wewnętrzna substancji jednofazowej, złożonej z k składników, jest opisana równaniem

$$U = U(S, V, G_1, G_2, \dots, G_k), \quad (19.91)$$

w którym

$G_1, G_2, \dots, G_k$ oznaczono ogólnie przez G_i – ilość substancji poszczególnych składników ($i = 1, 2, \dots, k$),

S, V – odpowiednio entropia i objętość całego układu.

Różniczka zupełna (19.91) ma postać

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, G_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, G_i} dV + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial G_i} \right)_{S, V, G_{j \neq i}} dG_i. \quad (19.92)$$

Gdy ilość substancji i jej skład nie ulegają zmianie, tj. $G = \sum G_i = \text{const}$ oraz $dG_i = 0$, wówczas zgodnie z I z.t. i uwzględniając, że $dQ = TdS$, obowiązuje

$$dU = TdS - pdV. \quad (19.93)$$

Porównując (19.92) i (19.93) można napisać

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, G_i} = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, G_i} = -p. \quad (19.94)$$

Posługując się (19.94) można napisać (gdy G_i jest zmienne)

$$dU = TdS - pdV + \left(\frac{\partial U}{\partial G_i} \right)_{S, V, G_{j \neq i}} dG_i. \quad (19.95)$$

Występującą w (19.95) pochodną cząstkową

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G_i} \right)_{S, V, G_{j \neq i}} = \mu_i \quad (19.96)$$

energii wewnętrznej według ilości substancji i -tego składnika, gdy jest stała entropia, objętość i nie zmienione ilości substancji pozostałych składników, nazywa się **potencjałem chemicznym** i -tego składnika i oznacza przez μ_i . Wzór (19.95) przyjmie więc postać

$$dU = TdS - pdV + \sum_1^k \mu_i dG_i, \quad (19.97)$$

którą posługujemy się obliczając różniczkę energii wewnętrznej substancji jedno-fazowej o zmiennych ilościach składników. Entalpia substancji o zmiennych składnikach

$$I = I(S, P, G_i), \quad (19.98)$$

czyli

$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_{p, G_i} dS + \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_{S, G_i} dp + \sum \left(\frac{\partial I}{\partial G_i}\right)_{S, p, G_{j \neq i}} dG_i. \quad (19.99)$$

Zgodnie z drugą postacią I z.t., dla substancji wieloskładnikowej o niezmiennym składzie

$$dI = TdS - Vdp. \quad (19.100)$$

Z porównania (19.100) z (19.99) wynika, że

$$\left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_{p, G_i} = T; \quad \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_{S, G_i} = -V. \quad (19.101)$$

Można więc (19.99) zapisać

$$dI = TdS + Vdp + \sum_1^k \left(\frac{\partial I}{\partial G_i}\right)_{p, S, G_{j \neq i}} dG_i. \quad (19.102)$$

Zgodnie ze wzorem Gibbsa (definicyjnym entalpii)

$$dI - Vdp = dU + pdV, \quad (19.103)$$

co wykorzystując w (19.102) i (19.95), po ich porównaniu otrzymamy

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G_i}\right)_{S, V, G_j} = \left(\frac{\partial I}{\partial G_i}\right)_{S, p, G_j} = \mu_i. \quad (19.104)$$

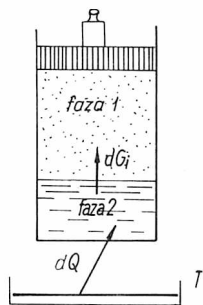
Za pomocą entalpii swobodnej i energii wewnętrznej swobodnej też można obliczyć potencjał chemiczny. Najczęściej stosowane równania służące do obliczenia potencjału chemicznego mają postać

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial G_i}\right)_{S, V, G_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial I}{\partial G_i}\right)_{S, p, G_{j \neq i}} = \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial G_i}\right)_{V, T, G_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial G_i}\right)_{p, T, G_{j \neq i}} \end{aligned} \quad (19.105)$$

gdzie $F = U - TS$ – energia wewnętrzna swobodna.

$\Phi = I - TS$ – entalpia swobodna.

Potencjał chemiczny jest stosowany w przemianach fazowych. Rozpatrzmy układ jednoskładnikowy dwufazowy w stanie równowagi (rys. 19.16), gdy obie fazy mają te same ciśnienia i temperatury. Na skutek przekazanego



Rys. 19.16. Układ jednoskładnikowy dwufazowy

ciepła liczby poszczególnych faz będą się zmieniać. Jeśli źródło zewnętrzne (otoczenie) ma tę samą co układ temperaturę, to przechodzenie jednej fazy w drugą nie zmieni entropii systemu, czyli

$$dS_1 + dS_2 - \frac{dQ}{T} = 0, \quad (19.106)$$

przy czym

dS_1 — przyrost entropii składnika 1,

dS_2 — przyrost entropii składnika 2,

dQ — ciepło przekazane ze źródła (otoczenia) do układu,

T — temperatura źródła.

Przyrost entropii układu dwufazowego, gdy przemianie fazowej podlega dG_i substancji ($dG_1 = -dG_2$),

$$dS_1 + dS_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial G_1} \right)_{p,T,G_2} dG_1 - \left(\frac{\partial S_2}{\partial G_2} \right)_{p,T,G_1} dG_1. \quad (19.107)$$

Zgodnie z I z.t., zastosowaną do substancji znajdującej się w całym układzie, gdy $p = \text{idem}$

$$dQ = dI = dI_1 + dI_2, \quad (19.108)$$

przy czym dI , dI_1 , dI_2 — przyrosty entalpii odpowiednio: układu jako całości, czynnika 1 i czynnika 2.

Gdy temperatura i ciśnienie są stałe, wówczas zmiany entalpii faz wynikają z przepływu dG_i substancji, czyli

$$dQ = dI_1 + dI_2 = \left(\frac{\partial I_1}{\partial G_1} \right)_{p,T,G_2} dG_1 - \left(\frac{\partial I_2}{\partial G_2} \right)_{p,T,G_1} dG_1. \quad (19.109)$$

Jeżeli (19.107) i (19.109) wstawimy do (19.106) i uporządkujemy, otrzymamy

$$\left(\frac{\partial I_1}{\partial G_1} \right)_{p,T,G_2} dG_1 - T \left(\frac{\partial S_1}{\partial G_1} \right)_{p,T,G_2} dG_1 = \left(\frac{\partial I_2}{\partial G_2} \right)_{p,T,G_1} dG_1 - T \left(\frac{\partial S_2}{\partial G_2} \right)_{p,T,G_1} dG_1. \quad (19.110)$$

Ponieważ

$$\left(\frac{\partial I_1}{\partial G_1} \right)_{p,T,G_2} - T \left(\frac{\partial S_1}{\partial G_1} \right)_{p,T,G_2} = \left[\frac{\partial (I - TS)_1}{\partial G_1} \right]_{p,T,G_2} = \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial G_1} \right)_{p,T,G_2}, \quad (19.111)$$

więc na podstawie (19.110)

$$\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial G_1} \right)_{p,T,G_2} = \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial G_2} \right)_{p,T,G_1}. \quad (19.112)$$

Wyrażenia przedstawione w (19.112) zgodnie z (19.105) określają potencjały chemiczne składnika w fazie 1 i 2, czyli

$$\mu_{1,1} = \mu_{1,2} \quad (19.113)^*)$$

Uogólniając otrzymany wynik na dowolną liczbę α składników i β faz możemy napisać układ równań potencjałów chemicznych:

$$\begin{aligned} \mu_{11} &= \mu_{12} = \mu_{13} = \dots \mu_{1\beta} \\ \mu_{21} &= \mu_{22} = \mu_{23} = \dots \mu_{2\beta} \\ \mu_{\alpha 1} &= \mu_{\alpha 2} = \mu_{\alpha 3} = \dots \mu_{\alpha \beta} \end{aligned} \quad (19.114)$$

Równania (19.114) wyrażają stwierdzenie, że w układzie wielofazowym, znajdującym się w stanie równowagi termodynamicznej, potencjały chemiczne dowolnego składnika znajdującego się w różnych fazach są sobie równe. Można także powiedzieć, że różnice potencjałów chemicznych są bodźcem napędowym przepływu substancji między fazami.

19.6.5. Reguła faz Gibbsa

W układzie wielofazowym przez pojęcie jednorodnej fazy rozumiemy substancję znajdującą się w obszarze, na którego krańcach właściwości fizyczne, a przynajmniej jeden z parametrów stanu, zmieniają się skokowo. W całym obszarze fazy jednorodnej w stanie równowagowym parametry stanu są jednakowe.

Faza może zawierać dowolną liczbę α składników (np. być roztworem). Do jednoznacznego określenia stanu fazy należy podać ciśnienie i temperaturę oraz udziały składników (stężenia). Jeśli faza zawiera α składników, to ilość niezależnych parametrów intensywnych (niezależnych od ilości substancji) jest określona przez

$$2 + (\alpha - 1), \quad (19.115)$$

gdyż suma α udziałów, np. ilościowych jest równa jedności, więc niezależnych udziałów jest $\alpha - 1$. Dwa jest tutaj liczbą parametrów, jakimi są ciśnienie i temperatura.

Jeżeli faz jest β , to ilość parametrów intensywnych będzie

$$2 + \beta(\alpha - 1) \quad (19.116)$$

*) Używając cząstkowych wielkości właściwych

$$\bar{\varphi}_{1,2} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial G_1} \right)_{P,T,G_2} \quad (a)$$

warunek (19.113) da się zapisać jako

$$\bar{\varphi}_{1,1} = \bar{\varphi}_{1,2}. \quad (b)$$

gdyż każda faza może mieć udziały składników inne, parametry p i T natomiast są dla całego układu te same.

Jeżeli rozpatrujemy układ β -fazowy i α -składnikowy w stanie równowagi, tzn. możliwe jest jedynie przechodzenie składników między fazami mającymi te same parametry p i T , a całkowita ilość substancji w układzie jest stała, to zgodnie z poprzednimi rozważaniami muszą być spełnione równania równowagi (19.114), dotyczące potencjałów chemicznych. Równań tych jest

$$\alpha(\beta - 1). \quad (19.117)$$

Ponieważ zespół potencjałów chemicznych da się także wyrazić przez zespół $2 + \beta(\alpha - 1)$ parametrów intensywnych, więc liczba parametrów niezależnych wyrazi się za pomocą wzoru

$$2 + \beta(\alpha - 1) - \alpha(\beta - 1) = \alpha + 2 - \beta. \quad (19.118)$$

Jeżeli oznaczmy liczbę niezależnych intensywnych parametrów stanu (zupełny układ parametrów stanu) jako liczbę stopni s swobody układu, to

$$s = \alpha + 2 - \beta \geq 0; \quad (19.119)$$

równanie to nazywamy **regułą faz Gibbsa**.

Ilość stopni swobody układu złożonego z α składników i β faz o tych samych ciśnieniach i temperaturach jest równa różnicy powiększonej o 2 ilości składników i ilości faz. Różnica ta nie może być ujemna. Jeżeli rozpatrujemy na przykład jednoskładnikowy $\alpha = 1$ układ H_2O w różnych fazach, a może ich być $\beta = 1, 2$ lub 3 (faza stała, ciekła, gazowa), to znajdujący się w stanie równowagi termodynamicznej układ:

1-fazowy ma $1 + 2 - 1 = 2$ stopnie swobody,

2-fazowy ma $1 + 2 - 2 = 1$ stopień swobody,

3-fazowy ma $1 + 2 - 3 = 0$ stopni swobody.

Znaczy to, że układ 1-fazowy jest określony przez 2 niezależne parametry stanu, 2-fazowy (np. para i ciecz) przez 1 parametr stanu (ciśnienie lub temperatura), 3-fazowy nie ma stopni swobody, tzn., że występuje tylko w jednym ściśle określonym stanie, w tzw. punkcie potrójnym.

Dla układu dwuskładnikowego $\alpha = 2$ (np. roztwór wody i amoniaku) dla jednej, dwu i trzech faz liczba stopni swobody wynosi odpowiednio 3, 2, 1.

19.6.6. Aktywność ciśnieniowa^{*)}

Rozpatrując izobaryczno-izotermiczne procesy najwygodniej posługiwać się entalpią swobodną. W zapisie obowiązującym dla wielkości właściwych

$$(\partial\varphi)_T = vdp, \quad (19.120)$$

^{*)} Stosuje się także nazwę *fugatywność*.

czyli

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_T = \int_1^2 v dp. \quad (19.121)$$

Dla procesu izotermicznego, któremu jest poddany gaz półdoskonały, gdy $v = RT/p$, w wyniku całkowania otrzymamy

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_T = RT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (19.122)$$

Lewis (1901) użył analogicznego równania do gazu rzeczywistego, z tym że ciśnienie zastąpił przez tzw. aktywność ciśnieniową f , czyli dla gazu rzeczywistego

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_T = RT \ln \frac{f_2}{f_1}. \quad (19.123)$$

po zróżniczkowaniu

$$(\partial \varphi)_T = RT d(\ln f). \quad (19.124)$$

Lewe strony (19.124) i (19.120) są równe, czyli

$$\left(\frac{\partial (\ln f)}{\partial p} \right)_T = \frac{v}{RT}; \quad (19.125)$$

równanie to uważamy za równanie definicyjne aktywności ciśnieniowej.

Aktywność ma tę cechę, że dla gazów rzeczywistych, gdy $p \rightarrow 0, f \rightarrow p$, i ciśnienia są niskie, aktywność ciśnieniowa jest identyczna z ciśnieniem. Także z (19.125) można wykazać, że dla gazu półdoskonałego aktywność równa się ciśnieniu. Załóżmy, że mamy do czynienia z takim gazem, wtedy $v/RT = 1/p$, czyli

$$\left(\frac{\partial (\ln f)}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}, \quad \text{stąd} \quad f = p. \quad (19.126)$$

Objętość właściwą $\bar{v}$ gazu rzeczywistego można zapisać w postaci

$$\bar{v} = v_{id} + \Delta \bar{v}, \quad (19.127)$$

przy czym

v_{id} jest właściwą objętością gazu traktowanego jako gaz doskonały, $\Delta \bar{v}$ — różnica objętości $\bar{v} - v_{id}$.

Posługując się (19.127) można napisać

$$\left(\frac{\partial (\ln f)}{\partial p} \right)_T = \frac{v_{id}}{RT} + \frac{\Delta \bar{v}}{RT}. \quad (19.128)$$

v_{id}/RT jest zgodnie z równaniem Clapeyrona równe $1/p$; przenosząc to na lewą stronę równania otrzymamy po przekształceniu

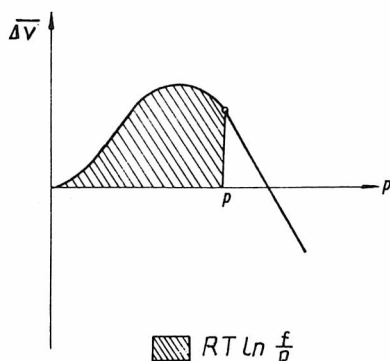
$$\partial(\ln f) - \frac{\partial p}{p} = \frac{\Delta \bar{v}}{RT} dp, \quad (19.129)$$

czyli

$$\partial \left(\ln \left(\frac{f}{p} \right) \right) = \frac{1}{RT} \Delta \bar{v} dp. \quad (19.130)$$

Całkując obustronnie otrzymamy

$$\ln \frac{f}{p} = \frac{1}{RT} \int_0^p \Delta \bar{v} dp. \quad (19.131)$$



Posługując się (19.131) można aktywność f-ciśnieniową (fugatywność) wyliczyć w sposób wykresny, przedstawiony na rys. 19.17. Pole zakreskowane wyraża $RT \ln(f/p)$ i stąd można wyliczyć f .

Aktywność ciśnieniową można także odczytać z odpowiedniego innego wykresu, jeżeli na oznaczenie odchylenia zachowania się gazów rzeczywistych od idealnych wprowadzimy liczbę σ -ściśliwości

Rys. 19.17. Graficzne wyznaczenie aktywności ciśnieniowej (fugatywności)

$$\sigma = \left(\frac{v}{v_{id}} \right)_{p,T}. \quad (19.132)$$

Na podstawie (19.125)

$$\frac{\partial(\ln f)}{\partial p} = \sigma \frac{v_{id}}{R_i T} = \frac{\sigma}{p}, \quad (19.133)$$

czyli

$$\partial(\ln f) = \sigma \frac{dp}{p} = [1 - (1 - \sigma)] \frac{\partial p}{p}. \quad (19.134)$$

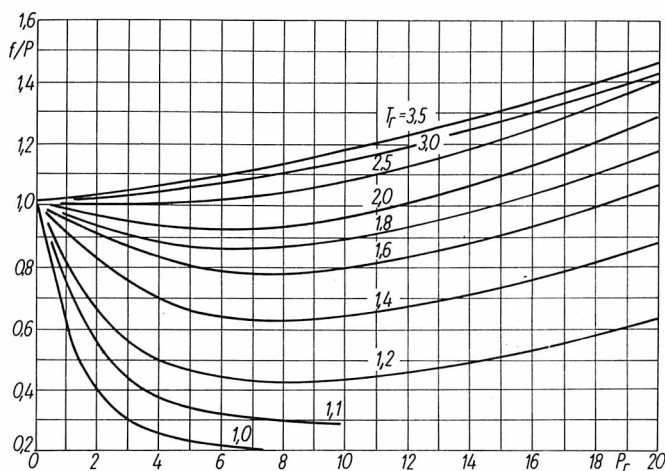
Po przeróbkach

$$\partial \left(\ln \left(\frac{f}{p} \right) \right) = - \frac{1 - \sigma}{p} dp. \quad (19.135)$$

Po wprowadzeniu ciśnienia zredukowanego wzór (19.135) $p_r = p/p_k$ po scałkowaniu przyjmie postać

$$\ln \frac{f}{p_r} = - \int_0^p \left(\frac{1 - \sigma}{p_r} \right) dp_r. \quad (19.136)$$

Wzór (19.136) przedstawiono wykreślnie na rys. 19.18.



Rys. 19.18. Aktywność ciśnieniowa (fugatywność) dla gazów

19.6.6.1. Przykłady zastosowań

A. Aktywność ciśnieniowa składnika roztworu

W odniesieniu do i-tego składnika roztworu wzór (19.125) przyjmie postać

$$\left(\frac{\partial (\ln f_i)}{\partial p} \right)_T = \frac{\bar{v}_i}{R_i T} = \frac{v_i}{R_i T} + \frac{\Delta \bar{v}_i}{R_i T}, \quad (19.137)$$

a po zastosowaniu równania Clapeyrona

$$\partial (\ln f_i) = \frac{1}{p} dp + \frac{\Delta \bar{v}_i}{R_i T} dp. \quad (19.138)$$

Całkując w granicach od bardzo niskiego ciśnienia p^x (gdy $f^x = p^x$) do ciśnienia p , otrzymamy

$$\ln \frac{f_i}{f_i^x} = \ln \frac{p}{p^x} + \frac{1}{R_i T} \int_{p^x}^p \Delta \bar{v} dp. \quad (19.139)$$

Ponieważ

$$f_i^x = p_i = z_i p^x, \quad (19.140)$$

więc (19.139) przyjmie postać równania (19.141) określającego aktywność ciśnieniową dowolnego i-tego składnika roztworu

$$\ln f_i = \ln z_i p + \frac{1}{R_i T} \int_0^p \Delta \bar{v} dp. \quad (19.141)$$

Całkę liczymy od 0 do p , co nie zmieni w sposób istotny jej wartości.

B. Aktywność ciśnieniowa dwuskładnikowego roztworu doskonałego

Jeśli udział molowy dowolnego składnika i roztworu $z_i = 1 - z_j$, to równanie (19.141) dla czystego składnika i , tj. gdy $z_j = 0$, przyjmie postać

$$\ln f_i^o = \ln p + \frac{1}{R_i T_0} \int_0^p \Delta \bar{v}_i^o dp, \quad (19.142)$$

w której $\Delta \bar{v}_i^o = v_i^o - v_{id}$.

Z porównania (19.142) z (19.141), w którym należy wstawić $\Delta \bar{v} = \Delta \bar{v}_i^o$, wynika

$$f_j = z_i f_i^o \quad (19.143)$$

C. Aktywność ciśnieniowa roztworu rozcieńczonego

Oznaczając rozpuszczalnik symbolem 1, na podstawie (19.141) możemy napisać

$$\ln f_1 = \ln (1 - z_2) p + \frac{1}{R_1 T_0} \int_0^p \Delta \bar{v} dp. \quad (19.144)$$

Gdy $z_2 \rightarrow 0$, wówczas $f_1 \rightarrow f_1^o$, czyli

$$\ln f_1^o = \ln p + \frac{1}{R_1 T_0} \int_0^p \Delta \bar{v}^o dp. \quad (19.145)$$

Ponieważ $1 - z_2 = z_1$, a gdy $z_2 \rightarrow 0$, $\Delta \bar{v} \approx \Delta \bar{v}^o$, więc z porównania (19.144) i (19.145) otrzymamy

$$f_1 = z_1 f_1^o, \quad (19.146)$$

co jest matematycznym zapisem I prawa Raoult'a. Fugatywność rozpuszczalnika w roztworze o małej zawartości substancji rozpuszczonej równa się iloczynowi aktywności ciśnieniowej czystego rozpuszczalnika pomnożonego przez udział molowy.

Dla substancji rozpuszczonej, oznaczonej symbolem 2, możemy użyć wzoru (19.144) zmieniając symbol 1 na 2. Po przekształceniu możemy napisać

$$\ln \frac{f_2}{z_2} = \ln p + \frac{1}{R_2 T_0} \int_0^p \Delta \bar{v}_2 dp. \quad (19.147)$$

Gdy $z_2 \rightarrow 0$, $\Delta \bar{v}_2 \rightarrow \Delta v_2^o$, wówczas

$$\lim_{z_2 \rightarrow 0} \ln \frac{f_2}{z_2} = \ln p + \frac{1}{R_2 T_0} \int_0^p \Delta \bar{v}_2^o dp = k(pT) \neq f_2^o, \quad (19.148)$$

czyli

$$f_2 = z_2 k(pT), \quad (19.149)$$

co jest zapisem prawa Henry'ego. Dla dostatecznie małych stężeń $k \approx \text{const}$, co obowiązuje dla nieelektrolitów i słabych elektrolitów do $z_2 \leq 0,001$, a dla silnych elektrolitów do $z_2 \leq 10^{-6}$.

D. Równowaga międzyfazowa

Warunek (19.113) równowagi międzyfazowej, zapisany cząstkowymi wielkościami potencjału, ma postać $\varphi_{11} = \varphi_{12}$. Stosując (19.113) warunek ten można zapisać jako

$$f_{11} = f_{12}, \quad (19.150)$$

tzn., że aktywności faz składnika układu będącego w równowadze są sobie równe.

19.6.7. Roztwory ciał stałych w cieczach

Zgodnie z (19.150) aktywność ciśnieniowa rozpuszczalnika w roztworze równa się aktywności pary rozpuszczalnika nad roztworem. Dla roztworów o niedużych zawartościach rozpuszczonego ciała stałego, stosując I prawo Raoult'a, dla par rozpuszczalnika można napisać

$$f_1 = z_{1l} f_1^o, \quad (19.151)$$

przy czym f_1^o jest aktywnością ciśnieniową par nad czystym rozpuszczalnikiem, a z_{1l} udziałem molowym rozpuszczalnika w roztworze.

Gdy ciśnienia są odpowiednio małe, aktywność równa się ciśnieniu, więc

$$p_1 = z_{1l} p_1^o, \quad (19.152)$$

przy czym

p_1 — ciśnienie par rozpuszczalnika nad roztworem,

p_1^o — ciśnienie par rozpuszczalnika nad czystym rozpuszczalnikiem.

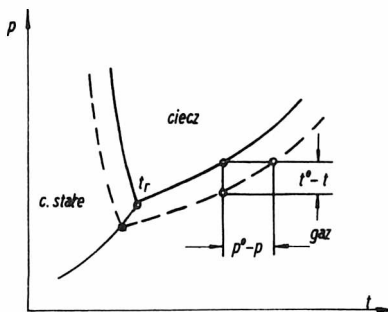
Z równania (19.152) wynika, że dla danej temperatury ciśnienie parowania zmienia się ze składem roztworu. Zmiany te pokazano na rys. 19.19. Pokazana jest tam także zmiana linii przejścia fazowego między ciałem stałym i cieczą.

Dla niewielkiego przesunięcia linii nasycenia można napisać

$$\frac{p_1^o - p_1}{T_{1o} - T_1} = \frac{dp_1}{dT_1}, \quad (19.153)$$

zgodnie z (19.152) $dp_1 = z_{1l} dp_1^o$, więc

$$\frac{p_1^o - p_1}{\Delta T_{1l}} = z \frac{dp_1}{dT_{1o}}. \quad (19.154)$$



Rys. 19.19. Zmiana położenia linii równowagi międzyfazowej:
— dla czystego składnika,
--- dla roztworu

Stosując (14.143) i pomijając v' , ponieważ $v'' \gg v'$, otrzymamy

$$\frac{p_1^o - p_1}{\Delta T_{1l}} = z_1 \frac{r}{v'' T_{1o}}. \quad (19.155)$$

Dla pary nasyconej suchej o niskim ciśnieniu można zastosować równanie Clapeyrona, $v'' = RT_{1o}/p_1^o$, po podstawieniu

$$\frac{p_{1o}^o - p_1}{\Delta T_{1o}} = z_1 \frac{r}{RT_{1o}^2}, \quad (19.156)$$

stąd

$$\Delta T_{1l} = \frac{p_{1o}^o - p_1}{p_1^o} \frac{RT_{1o}^2}{r} \frac{1}{z_1}. \quad (19.157)$$

Stosując I prawo Raoult'a*) możemy napisać

$$\Delta T_{1l} = \frac{RT_{1o}^2}{r} \frac{z_2}{z_1} = \frac{RT_{1o}^2 n_2}{r n_1}, \quad (19.158)$$

co stanowi matematyczny zapis II prawa Raoult'a.

Dodanie do czystego rozpuszczalnika substancji rozpuszczonej powoduje także obniżenie temperatury krzepnięcia dla danego ciśnienia roztworu. Gdy udział molowy z_2 nie jest zbyt duży, wówczas można w podobny sposób obliczyć obniżenie ΔT_{1s} temperatury zamarzania roztworu

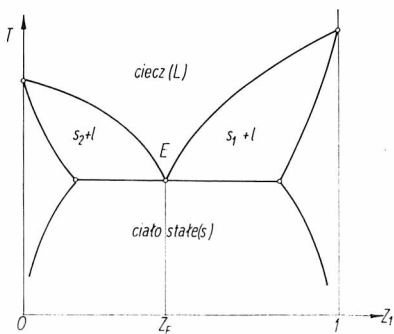
$$\Delta T_{1s} = \frac{z_{2l}}{z_{1l}} \frac{E_1 T_{1s}}{q_l}, \quad (19.159)$$

przy czym

T_{1s} – temperatura zamarzania czystego rozpuszczalnika,

q_l – ciepło zamarzania.

Obniżenia temperatury zamarzania jest ograniczone tym, że linie zamarzania spotykają się tworząc punkt eutektyczny. Eutektyczna mieszanina kryształów zachowuje się jak substancja jednorodna, np. wykazuje stałą temperaturę przemiany fazowej (rys. 19.20).



Rys. 19.20. Wykres T - z dla roztworu dwuskładnikowego z ograniczoną rozpuszczalnością w stanie stałym: s – solidus, l – liquidus, E – eutektyka

*) Zgodnie z (19.146) $p_1 = z_1 p_1^o$, czyli

$$p_1^o - p_1 = (1 - z_1) p_1^o = z_2 p_1^o,$$

gdyż dla roztworu dwuskładnikowego $1 - z_1 = z_2$, stąd $p_1^o - p_1 / p_1^o = z_2$, co jest innym zapisem I prawa Raoult'a, które brzmi: Względny spadek ciśnienia nasycenia par rozpuszczalnika nad roztworem dwuskładnikowym równa się udziałowi molowemu ciała rozpuszczonego.

19.7. Stała równowagi chemicznej

W przyrodzie w sposób samoczynny mogą przebiegać reakcje chemiczne, którym towarzyszy spadek potencjału termodynamicznego, tj. potencjału F Helmholtza lub Φ Gibbsa. W reakcjach izochoryczno-izotermicznych posługujemy się potencjałem F Helmholtza, tj. energią swobodną; w reakcjach izotermiczno-izobarycznych entalpią Φ swobodną, tj. potencjałem Gibbsa.

Jeżeli reakcja ma zachodzić w sposób izobaryczno-izotermiczny, to entalpia swobodna substratów musi być większa niż entalpia produktów. Na skutek reakcji zachodzi spadek potencjału substratów, aż do zrównania się z potencjałem produktów. Od tej pory reakcja zachodzi w sposób odwracalny, tzn. powstaniu pewnej ilości produktów musi towarzyszyć równoważny rozpad produktów na substraty. Mówimy, że nastąpił stan równowagi chemicznej. Reakcja nigdy nie dobiega do końca w ten sposób, że wszystkie substraty przejdą w produkty, lecz do stanu równowagi między substratami i produktami, czyli do wyrównania potencjału termodynamicznego. Ilości poszczególnych substancji w przestrzeni reakcyjnej w stanie równowagi chemicznej określają tzw. stałą równowagi chemicznej: K_v — dla reakcji izochoryczno-izotermicznych, K_p — dla izobaryczno-izotermicznych.

Rozpatrzmy proces izobaryczno-izotermiczny zachodzący w przestrzeni reakcyjnej, zwanej komorą van't Hoffa (rys. 19.21).

Do przestrzeni tej dopływają substraty i odpływają produkty przez przepony półprzepuszczalne, a konkretnie przepuszczające tylko określony reagent. W ten sposób będziemy mogli obserwować proces chemiczny z wykluczeniem nieodwracalnego procesu dławienia podczas doprowadzania i odprowadzania reagentów do izobaryczno-izotermicznej komory reakcyjnej. Ciśnienie cząstkowe reagenta w przestrzeni reakcyjnej jest równe ciśnieniu w rurociągu doprowadzającym (lub odprowadzającym) reagent. Reagenty przekazują ciepło reakcji do otoczenia o tej samej temperaturze co temperatura reakcji.

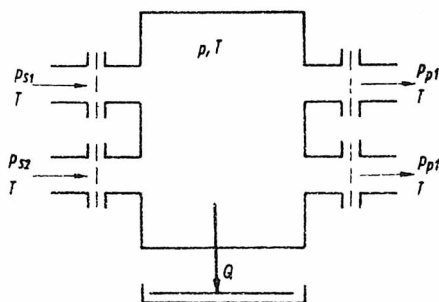
W stanie równowagi chemicznej — reakcji odwracalnej — przyrost entropii π systemu

$$\pi = \Sigma S'' - \Sigma S' + \frac{Q}{T} = 0, \quad (19.160)$$

przy czym

Q — ciepło przekazane do otoczenia o temperaturze T ,

S'' , S' — entropie odpowiednio produktów i substratów;



Rys. 19.21. Komora van't Hoffa

jest to równoważne warunkowi

$$L_{\max} = \Sigma I' - \Sigma I'' - T(\Sigma S'' - \Sigma S') = 0, \quad (19.161)$$

gdź $\Sigma I'' - \Sigma I' = Q$.

Jeżeli reagenty są gazowe i potraktujemy je jako gazy półdoskonałe, to molową bezwzględną entropię składnika roztworu gazowego liczymy z równania

$$Ms_i = Ms_i^\Phi - MR \ln \frac{p_i}{p_n}, \quad (19.162)$$

gdzie

p_n — ciśnienie znormalizowane (standardowe),

s_i^Φ — bezwzględna entropia składnika w stanie standardowym.

Wobec tego

$$\Sigma S'' - \Sigma S' = \Sigma Ms^{\Phi''} - \Sigma Ms^{\Phi'} + \Sigma MR \ln \left(\frac{p_p}{p_n} \right) - MR \ln \left(\frac{p_s}{p_n} \right), \quad (19.163)$$

gdzie

p_s — ciśnienie cząstkowe składników substratów,

p_p — ciśnienie cząstkowe składników produktów.

Sumy logarytmów można zapisać jako logarytmy z iloczynów, $\Sigma Ms^{\Phi''} - \Sigma Ms^{\Phi'} = S_p$ jest entropią reakcji standardowej; po przeróbkach otrzymujemy

$$\Sigma S'' - \Sigma S' = S_p + MR \ln \frac{|\overline{l}| p_p}{|\overline{k}| p_s}, \quad (19.164)$$

przy czym $\overline{l}$ — znak iloczynu; w reakcji bierze udział l produktów i k substratów.

Jeśli (19.164) podstawimy do (19.160) i przekształcimy, to otrzymamy

$$MR \ln \frac{|\overline{l}| p_p}{|\overline{k}| p_s} = -\frac{Q}{T}. \quad (19.165)^*)$$

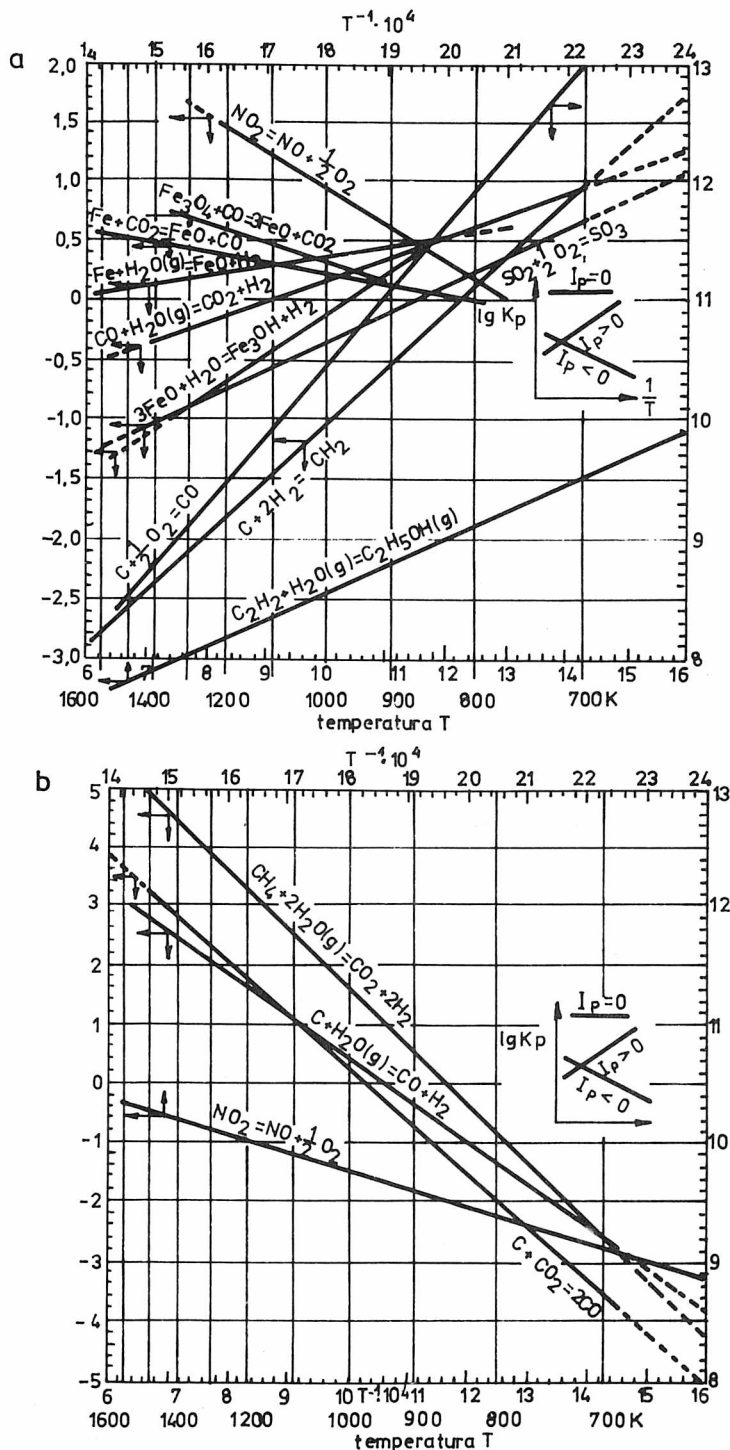
Reakcja jest izobaryczno-izotermiczna, więc Q przedstawia ciepło reakcji równe entalpii I_p reakcji, czyli

$$Q = I'' - I' = -I_p. \quad (19.166)$$

Po podstawieniu (19.166) do (19.165)

$$MR \ln \frac{|\overline{l}| p_p}{|\overline{k}| p_s} = \frac{I_p}{T} - S_p = \frac{1}{T} \Phi_p. \quad (19.167)$$

*) Równania (19.165), (19.167) i (19.168) są słuszne tylko wtedy, gdy ciśnienia p_p i p_s wyrazimy w jednostkach, w których $p_n = 1$.



Rys. 19.22. Stała równowagi chemicznej w zależności od temperatury (część a i b)

Wyrażenie

$$\frac{|\bar{l}| p_p}{|\bar{k}| p_s} = K_p \quad (19.168)$$

nazywa się stałą równowagi chemicznej. Obowiązuje związek

$$\ln K_p = \frac{L_{\max}^{\Phi}}{(MR)T} = \frac{\Phi_p}{(MR)T} \quad (19.169)$$

(19.169) jest zależnością ogólną.

Ponieważ I_p nie zależy od ciśnienia, więc zgodnie z (19.167) stała równowagi chemicznej zależy tylko od temperatury. Wzór (19.169) można po zastosowaniu (19.4) przedstawić w postaci

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{-I_p}{(MR)T^2} \quad (19.170)$$

Wynika stąd, że stała równowagi chemicznej rośnie z temperaturą, jeśli reakcja jest endotermiczna, maleje gdy jest egzotermiczna. Zależność (19.170) po scałkowaniu, gdy $I_p = \text{idem}$ daje

$$\ln K_p = \frac{I_p}{(MR)T} + C, \quad (19.171)$$

co uzasadnia przebieg liniowy zależności $K_p = K_p(T)$ w układzie $\ln K_p - 1/T$ na rys. 19.22.

20. Podstawy termodynamiki procesów nierównowagowych

Termodynamikę zajmującą się stanami równowagowymi i procesami stacjonarnymi, zachodzącymi między różnymi stanami równowagowymi, nazywa się termodynamiką klasyczną.

Stany stacjonarne odznaczają się niezmiennością w czasie pewnych pól wielkości intensywnych fizycznych (np. pól temperatury, ciśnień), a towarzyszą tym stanom przepływy wielkości termodynamicznych, będących skalarami lub wektorami, np. strumieni ciepła, strumieni substancji, strumieni entalpii, strumieni pędu itp. Stan stacjonarny, w którym zanikają strumienie wielkości termodynamicznych, przechodzi w stan równowagowy. Metody termodynamiki klasycznej umożliwiają zajmowanie się także pewnymi stanami niestacjonarnymi, jeśli chodzi o obliczenie zmian pewnych parametrów i funkcji stanów między dwoma określonymi stanami równowagowymi, zwykle skrajnymi — brzegowymi, a także pewnymi strumieniami — traktowanymi oddzielnie. Dla przepływu strumieni związanych ze zmianami entropii natomiast formułuje tylko nierówności, zwane nierównościami termodynamicznymi. W przyrodzie ze stanami równowagowymi lub stanami zbliżonymi

do równowagowych w zasadzie się nie spotykamy. Procesy w przyrodzie są zazwyczaj nierównowagowe. Aby stany równowagowe mogły wystąpić, trzeba wytworzyć specjalne warunki do ich trwania w określonym czasie.

Zaobserwowano w przyrodzie, że zjawiska zazwyczaj nie występują oddzielnie, są złożone i są takie, że ich rozdzielenie nie jest możliwe. Zjawiska, których rozdzielenie nie jest możliwe, nazywamy zjawiskami sprzężonymi i one przede wszystkim są tematem rozważań termodynamiki procesów nierównowagowych. Do zjawisk takich zaliczymy np. przewodzenie ciepła i dyfuzję, wpływające na sam proces przewodzenia ciepła. Jest to widoczne przede wszystkim w gazach. Podczas grzania sufitowego różnica temperatur powoduje powstanie nie tylko strumienia ciepła, ale także różnicy gęstości będącej bodźcem do dyfuzji substancji. Jest to zjawisko Soreta. Wpływa to na przekazywanie ciepła. Przekazywanie ciepła, wywołane różnicą gęstości, nazywamy termodyfuzją, zwaną zjawiskiem Dufoura. Podobnie jest ze zjawiskiem termoelektrycznym, w którym różnica temperatur w przewodniku jest bodźcem do powstania różnicy potencjału elektrycznego. Różnica ta powoduje przepływ elektronów i wydzielanie ciepła (zjawisko Thomsona). Na styku dwu różnych przewodników elektrycznych przepływ prądu powoduje wydzielanie lub pochłanianie ciepła w miejscu styku w zależności od kierunku przepływu prądu (zjawisko Peltiera). Zjawiskiem odwrotnym (nie mylić z odwracalnym – p. 12.1) jest zjawisko Seebecka. Zjawiskiem sprzężonym jest także akumulacja energii przez organizmy żywe, spowodowana rozpraszaniem energii słonecznej (pokłady węgla).

Zjawisko spowodowane działaniem bodźca podstawowego nazywamy zjawiskiem sprzęgającym, a nakładające się – sprzężonym. Zjawiska nierównowagowe nie są odwracalne, towarzyszy im wzrost entropii systemu ciał biorących w nim udział. Gdyby jednak rozpatrywać oddzielnie samo zjawisko sprzężone, byłoby ono sprzeczne z drugą zasadą termodynamiki. Oznacza to, że zjawisko sprzężone powoduje zmniejszenie dysypacji energii w systemie (w którym występuje zjawisko sprzęgające podstawowe), jednak całkowicie tej dysypacji nie niweluje.

Przedmiotem dalszych rozważań będą takie zjawiska, których przebieg jest spowodowany przez co najmniej dwie różne przyczyny, zwane bodźcami termodynamicznymi.

Istotny rozwój termodynamiki procesów nierównowagowych rozpoczął się od sformułowania przez Onsagera (1931 r.) zasady wzajemności, uzupełnionej przez Casimira (1945 r.). Zasadę tę można potwierdzić doświadczalnie. Nie wynika ona z dotychczas poznanych praw, z tego względu ma charakter podobny do sformułowanych poprzednio zasad termodynamiki. Niektórzy autorzy proponują nazwę IV zasady termodynamiki. Istnieje uzasadnienie molekularno-statystyczne zasady Onsagera, należy jednak podkreślić, że nie jest to dowodem prawidłowości tej zasady, lecz stanowi o poprawności założeń statystycznych przyjętych do wywodu.

Fenomenologiczne podstawy termodynamiki procesów nierównowagowych były dalej rozwijane przez uczonych belgijskich: Prirogene'a, Glansdorfa, holenderskich: de Groota, Mazura, amerykańskich: Kirkooda, Hatsopulosa i Keenana oraz niemieckich: Eckarta, Mainera, Haasego. Oprócz prac dotyczących zależności zasady wzajemności, są prowadzone prace związane z nieliniową teorią procesów nierównowagowych (Noll-Colemann).

20.1. Lokalna równowaga termodynamiczna

Jeżeli do równowagowego stanu substancji wprowadzi się silne zaburzenie zmieniające stan układu (np. silne zaburzenie temperatury, ciśnienia itp.), to przebieg procesu nierównowagowego możemy podzielić na trzy stadia – etapy:

a) stadium początkowe, w którym zmiany są silnie uzależnione od rodzaju zaburzenia; mówimy że układ pamięta o przyczynie zaburzenia;

b) stadium kinetyczne – znika wyraźna zależność od przyczyny zaburzenia, lecz istotne są jeszcze lokalne skutki zaburzenia;

c) stadium hydrodynamiczne, gdy ustala się równowaga lokalna parametrów termodynamicznych; tzn. wewnątrz odpowiednio małego podukładu możemy mówić o stanie równowagowym i dla tego podukładu można zastosować prawa i zależności termodynamiki klasycznej.

W zasadzie będziemy się zajmować tylko tym stadium i korzystać z równań termodynamiki nierównowagowej. W nierównowagowym stadium hydrodynamicznym wielkość podukładu nie może maleć do zera w sensie fizycznym, gdyż w tak małym podukładzie przestają obowiązywać równania fenomenologiczne. W sensie matematycznym można jednak dopuścić malenie przedziału do zera z zachowaniem praw fenomenologicznych w celu określenia lokalnych parametrów.

W podukładzie muszą obowiązywać równania termodynamiki klasycznej, określające parametry intensywne

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v \quad \text{oraz} \quad p = - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s. \quad (20.1)$$

Parametry ekstensywne lokalne natomiast, oznaczone ogólnie przez Y , określa się małą literą y z zależności

$$y = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{Y}{m} = \frac{\partial Y}{\partial m}, \quad (20.2)$$

$$\text{np. } s = \frac{\partial S}{\partial m}, \quad u = \frac{\partial U}{\partial m}, \quad v = \frac{\partial V}{\partial m} \text{ itd.}$$

Stosunki wielkości ekstensywnych do objętości, gdy ta maleje do zera, są lokalnymi gęstościami tych wielkości

$$y_v = \lim_{\substack{v \rightarrow 0 \\ (m \rightarrow 0)}} \frac{Y}{V} = \frac{\partial Y}{\partial V} = \frac{\partial (my)}{\partial V} = \frac{y}{v} = \rho y, \quad (20.3)^*)$$

np. $u_v = \rho u$ – gęstość energii wewnętrznej; $s_v = \rho s$ – gęstość entropii itd.

*) Wyjątkiem w nazewnictwie od tej zasady jest stosunek masy do objętości; stosujemy sam termin *gęstość* o symbolu ρ .

Stosunek ilości kilomoli do objętości nazywa się koncentracją albo stężeniem.

Postulat równowagi lokalnej wymaga, by ośrodek, w którym zachodzą procesy nierównowagowe, dał się podzielić na podukłady, w których można przyjąć, że jest zachowana równowaga, a więc równania (20.1) mają w nich sens fizyczny.

Podział układu na podukłady jest ograniczony tym, że w najmniejszym podukładzie musi się znajdować jeszcze tyle cząsteczek, żeby były zachowane prawa ośrodków ciągłych.

20.2. Druga zasada termodynamiki lokalna

W odniesieniu do zjawisk zachodzących w elementarnym (patrz rys. 20.1) podukładzie, równanie drugiej zasady termodynamiki można zapisać:

$$\pi = dS_u + dS_w - dS_d - \frac{dQ}{T}, \quad (20.4)$$

przy czym

dS_u – przyrost entropii podukładu elementarnego,
 dS_w , dS_d – entropia substancji wypływającej i dopływającej do podukładu,

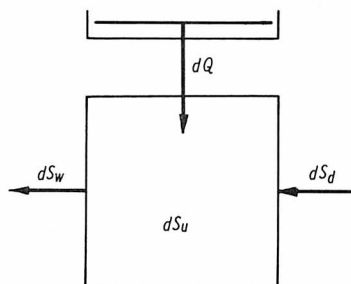
dQ – ciepło przekazane do podukładu z otoczenia,
 T – temperatura otoczenia.

Równanie (20.4) można zapisać w postaci

$$\pi = dS_u + dS_z, \quad (20.5)$$

przy czym

$$dS_z = dS_w - dS_d - \frac{dQ}{T}. \quad (20.6)$$



Rys. 20.1. Zjawiska w podukładzie elementarnym

W takim ujęciu całkowity przyrost entropii podukładu będzie sumą przyrostu dS_w entropii, spowodowanego nieodwracalnymi procesami zachodzącymi w podukładzie, i dS_z przyrostu entropii podukładu, spowodowanego oddziaływaniem między podukładem a otoczeniem (przyrost dS_z entropii podukładu powoduje ubytek dS_z entropii otoczenia). Ponieważ procesy w samym (nieadiabatycznym) podukładzie mogą powodować przyrost ΔS_u lub ubytek entropii, a także oddziaływania z otoczeniem mogą powodować przyrosty dS_z o różnych znakach, przeto

$$dS_w \leq 0 \quad dS_z \leq 0. \quad (20.7)$$

Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki suma tych przyrostów jest zawsze większa od zera

$$\pi \geq 0. \quad (20.8)$$

Znak równości obowiązuje wtedy, gdy wszystkie procesy w układzie i oddziaływanie z otoczeniem będą odwracalne.

Przyrost π jest osiągnięty w skończonym $\Delta\tau$ czasie trwania zjawiska. Jeśli założymy, że $\Delta\tau$ czas trwania zjawiska dąży do zera i objętość podukładu dąży do zera (gdy są spełnione zastrzeżenia dotyczące określania parametrów lokalnych), to w granicy uzyskamy

$$\frac{\partial^2 \pi}{\partial V \partial \tau} = \varphi; \quad (20.9)$$

wyrażenie φ jest gęstością lokalnego strumienia entropii, zwanego źródłem entropii.

Źródło entropii można rozpatrywać jako sumę

$$\varphi = \frac{\partial^2 S_u}{\partial V \partial \tau} + \frac{\partial^2 S_z}{\partial V \partial \tau} = \frac{\partial(\rho s_u)}{\partial \tau} + \frac{\partial(\rho s_z)}{\partial \tau} \quad (20.10)$$

zgodnie z (20.5)

Dla źródła entropii obowiązuje nierówność (20.8)

$$\varphi \geq 0. \quad (20.11)$$

Źródło entropii jest nieujemne, a podczas realizacji procesów odwracalnych jest zerowe (20.11). Podane dalej sformułowanie jest wynikiem zastosowania II zasady termodynamiki do lokalnych stanów układu.

Występowanie zjawisk sprzężonych, związanych ze znikaniem entropii, nie przeczy nierówności (20.11). Wymagane jest tylko, by w tym samym miejscu wytwarzanie entropii przez zjawisko sprzęgające było większe, czyli zgodnie z (20.11) występowanie samych zjawisk sprzężonych nie jest możliwe.

Oprócz źródła entropii w rozpatrywaniu nierównowagowych procesów zachodzących między podukładami można posługiwać się także funkcją ψ dysypacyjną

$$\psi = \varphi T \geq 0, \quad (20.12)$$

która także spełnia warunek (20.11).

Należy zwrócić uwagę, że o istnieniu zarówno źródła entropii, jak i funkcji dysypacyjnej, można mówić wtedy, gdy zachodzi jakiś proces. W danym stanie nie można mówić o tych wielkościach, choć można mówić o istnieniu entropii jako funkcji stanu.

Wydajność φ źródła entropii może być zależna od różnych przyczyn, np. różnicy temperatur, a więc gradientu temperatury, gradientu stężeń, gradientu potencjału elektrycznego i in. Przyczyny te nazywamy bodźcami termodynamicznymi. Ogólnie o wydajności źródła entropii stanowi n niezależnych bodźców X_a , z których każdy daje niezależny wkład do całkowitego przyrostu. Możemy napisać

$$\varphi = \sum_{a=1}^n J'_a X'_a > 0. \quad (20.13)$$

W podobny sposób można zapisać funkcję dysypacyjną jako

$$\psi = \sum_{a=1}^n J_a X_a > 0, \quad (20.14)$$

przy czym X'_a oraz X_a nazywamy uogólnionymi bodźcami termodynamicznymi, a J'_a oraz J_a uogólnionymi przepływami. Uogólnione bodźce i przepływy, mające ten sam indeks, nazywamy skoniugowanymi.

Wzory (20.13) i (20.14) możemy wyrazić jako sumę iloczynów n bodźców przez skoniugowane z nimi przepływy. Sumy te są skalarami. Iloczyny $J_a X_a$ muszą więc być skalarne. Ponieważ bodźce mogą mieć charakter skalarny lub wektorowy, więc możliwe są iloczyny skalaru przez skalar, skalarnego wektora przez wektor, lub podwójnie skalarne iloczyny tensorów drugiego rzędu. Kierując się rodzajem iloczynów skalarnych, możemy funkcję dysypacyjną zapisać jako sumę

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 = \sum_{a=1}^{n_1} J_a K_a + \sum_{a=1}^{n_2} \bar{J}_a \cdot \bar{X}_a + \sum_{a=1}^{n_3} \bar{\bar{J}}_a : \bar{\bar{X}}_a \geq 0, \quad (20.15)$$

w której n_1 , n_2 , n_3 jest ilością iloczynów skalarnych odpowiednio: skalaru przez skalar, wektora przez wektor, tensora przez tensor^{*)}, gdzie każda część jest nieujemna.

20.3. Liniowe równania fenomenologiczne

20.3.1. Równania dotyczące przepływów uogólnionych

W ogólnym przypadku uogólnione przepływy zależą od n uogólnionych bodźców

$$J_a = J_a(X_b), \quad \text{gdzie} \quad b = 1, 2, \dots, n. \quad (20.16)$$

Jeżeli funkcję J_a rozwinieśmy w szereg Maclaurina, otrzymamy

$$J_a = J_a(X_b = 0) + \sum_{b=1}^n \frac{\partial J_a}{\partial X_b} X_b + \frac{1}{2!} \sum_{b,c=1}^n \frac{\partial^2 J_a}{\partial X_b \partial X_c} X_b X_c. \quad (20.17)$$

Ponieważ w stanie równowagowym, w którym $X_b = 0$, ustają przepływy, więc J_a , gdy $X_b = 0$ wynosi zero. Jeżeli w pierwszym przybliżeniu ograniczymy się tylko do pierwszej pochodnej, jako istotnego wkładu w sumę wyrazów, możemy napisać

$$J_a = \sum_{b=1}^n \frac{\partial J_a}{\partial X_b} X_b. \quad (20.18)$$

^{*)} Zgodnie z zasadą Curie, w ośrodku izotropowym nie mogą na siebie wpływać wielkości tensorowe różniące się nieparzystą liczbą rzędów. Wynika z tego, że w ośrodku izotropowym nie mogą występować oddziaływania między uogólnionymi przepływami i bodźcami, z których jeden jest wektorem, a drugi skalar.

Jeśli użyjemy oznaczenia

$$L_{ab} = \left(\frac{\partial J_a}{\partial X_b} \right)_{X_c} \quad c \neq b,$$

możemy (20.18) zapisać w postaci

$$J_a = \sum_{b=1}^n L_{ab} X_b, \quad (20.19)$$

gdzie L_{ab} nazywamy współczynnikami fenomenologicznymi.

Uogólniony przepływ jest sumą iloczynów współczynników fenomenologicznych przez uogólnione bodźce. Równania, w których uogólnione przepływy zależą liniowo od uogólnionych bodźców, nazywamy równaniami liniowej termodynamiki procesów nierównowagowych.

Współczynniki fenomenologiczne można zinterpretować fizycznie w konkretnym zjawisku nierównowagowym. Ogólnie można stwierdzić, że zależą one od własności materiałów, nie zależą od bodźców (a więc i skoniugowanych przepływów). Wobec niewielkich odchyłeń od stanu równowagi, doświadczenie potwierdza liniową zależność uogólnionych przepływów od bodźców, co widać w postaci znanych praw dla przepływów w sensie uogólnionym:

- dla przewodzenia ciepła $J_q = \dot{q} = -\lambda \text{ grad } T$
- dla przewodzenia prądu elektrycznego $J_{el} = \beta \text{ grad } U_{el}$
- dla dyfuzji $J_D = -D \text{ grad } \rho$
- dla ruchu płynu lepkiego $\sigma_t = -\eta \text{ grad } w,$

w których

- U_{el} – potencjał elektryczny,
- ρ – gęstość,
- σ_t – naprężenie styczne,
- β – konduktancja elektryczna.

Gdy odchylenie od stanu równowagi jest duże, wówczas zależności liniowe nie spełniają się w stadium początkowym i kinetycznym. Podczas szybko przebiegających reakcji chemicznych i fal ciśnienia główna część procesu przebiega w stadium początkowym i kinetycznym i dla takich procesów stosowanie równań liniowych nie sprawdza się, nawet gdy przyjmujemy mniejsze podukłady.

Jeżeli wzór (20.17) wstawimy do (20.14), otrzymamy

$$\psi = \sum_{a,b=1}^n L_{ab} X_a X_b \geq 0. \quad (20.20)$$

Widać, że funkcja dysypacyjna jest formą kwadratową uogólnionych bodźców. Podobnie można otrzymać dla źródła entropii

$$\varphi = \sum_{a,b=1}^n l_{ab} X'_a X'_b \geq 0, \quad (20.21)$$

przy czym l_{ab} są fenomenologicznymi współczynnikami dotyczącymi źródła entropii.

Oczywiście istnieje zależność

$$l_{ab} = T L_{ab}. \quad (20.22)$$

Forma kwadratowa (20.20) lub (20.21) daje się przedstawić w postaci macierzowej

$$\psi = \sum_{a,b=1}^n L_{ab} X_a X_b = [X_1 X_2 X_3 \dots X_n] \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & \dots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} & \dots & L_{2n} \\ - & - & - & - & - \\ - & - & - & - & - \\ L_{n1} & L_{n2} & L_{n3} & \dots & L_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ \vdots \\ X_n \end{bmatrix} \geq 0, \quad (20.23)$$

co krótko można zapisać

$$\psi = L X. \quad (20.24)$$

Aby macierz była nieujemna, jest konieczne i wystarczające, by wszystkie minory główne były nieujemne. W zapisie ogólnym

$$\begin{vmatrix} L_{aa} & L_{ab} \\ L_{ba} & L_{bb} \end{vmatrix} = L_{aa} L_{bb} - L_{ab} L_{ba} \geq 0 \quad \begin{matrix} a, b = (1, 2, 3, \dots, n) \\ a \neq b \end{matrix} \quad (20.25)$$

Macierz można rozpisać na dwie części

$$\psi = \sum_{a=1}^n L_{aa} X_a^2 + \sum_{a,b=1}^n \frac{L_{ab} + L_{ba}}{2} X_a X_b \geq 0 \quad a \neq b \quad (20.26)$$

Minory mają wówczas postać

$$\begin{vmatrix} L_{aa} & \frac{L_{ab} + L_{ba}}{2} \\ \frac{L_{ba} + L_{ab}}{2} & L_{bb} \end{vmatrix} = L_{aa} L_{bb} - \frac{1}{4} (L_{ab} + L_{ba})^2 \geq 0 \quad (20.27)$$

$$a, b = 1, 2, 3, \dots, n \quad a \neq b$$

i muszą być nieujemne.

Jeżeli proces fizyczny zachodzi pod wpływem tylko jednego bodźca, to także musi być spełniona druga zasada termodynamiki, czyli,

$$\sum_{a=1}^n L_{aa} X_a^2 \geq 0. \quad (20.28)$$

Wobec nieujemności (20.27) musi być spełniony warunek

$$L_{aa} L_{bb} \geq \frac{1}{4} (L_{ab} + L_{ba})^2 \quad \begin{matrix} a, b = 1, 2, 3, \dots, n. \\ a \neq b \end{matrix} \quad (20.29)$$

20.3.2. Równania dotyczące bodźców uogólnionych

Wobec istniejącej zależności uogólnionych przepływów od bodźców zagadnienie można rozpatrywać także pod względem uzależnienia bodźców od uogólnionych przepływów

$$X_a = X_a(J_b) \quad (b = 1, 2, 3, \dots, n). \quad (20.30)$$

Jeżeli (20.30) rozwiniemy w szereg Maclaurina i uwzględnimy tylko część liniową szeregu, to otrzymamy

$$X_a = \sum_{b=1}^n K_{ab} J_b. \quad (20.31)$$

Współczynniki K_{ab} fenomenologiczne są inne niż w równaniu (20.19), jednak istnieją między nimi ścisłe zależności. Zgodnie z rozumowaniem przeprowadzonym w p. 20.3.1. współczynniki K_{ab} są wyrażone jako

$$K_{ab} = \left(\frac{\partial X_a}{\partial J_b} \right)_{J_c} \quad c \neq b. \quad (20.32)$$

Ponieważ funkcja dysypacyjna jest nieujemna, więc wszystkie współczynniki fenomenologiczne o tych samych indeksach

$$K_{aa} > 0, \quad (20.33)^*)$$

zaś współczynniki o różnych indeksach spełniają nierówność

$$K_{aa}K_{bb} > \frac{1}{4}(K_{ab} + K_{ba}) \quad \begin{matrix} ab = 1, 2, 3, \dots, n \\ a \neq b \end{matrix} \quad (20.34)$$

Analizując (20.32) i (20.19) można wykazać

$$K_{ab} = L_{ab}^{-1}, \quad (20.35)$$

tzn., że macierz współczynników L_{ab} fenomenologicznych jest odwrotna do macierzy współczynników K_{ab} .

20.4. Zasada wzajemności

Istnieje pewna dowolność (patrz p. 20.5.1) w określaniu bodźców termodynamicznych i skoniugowanych z nimi przepływów. W związku z tym różne mogą być wymiary współczynników fenomenologicznych L_{ab} . Jeśli bodźce i przepływy będą

*) W układzie rzeczywistym, w którym zachodzą procesy nierównowagowe, funkcja ψ dysypacyjna spełnia nierówność $\psi > 0$. $\psi = 0$ jedynie, gdy znikają uogólnione przepływy, co jest możliwe w stanie równowagi trwałej (wtedy znikają także bodźce uogólnione) lub zahamowanej, jeżeli bodźce nie są zerowe. Z tego względu w (20.33) dano tylko znak nierówności.

dobrane tak, by wymiary współczynników L_{ab} i L_{ba} były jednakowe, to współczynniki te spełniają sformułowaną przez Onsagera **zasadę wzajemności**

$$L_{ab} = L_{ba}, \quad (20.36)$$

tzn., że macierz współczynników fenomenologicznych jest symetryczna. Zasadę tę można interpretować nawiązując do statystycznego pojęcia odwracalności. Kierując się tym pojęciem można powiedzieć, że zasada jest spełniona, gdy bodźce nie mają charakteru iloczynu wektorowego. Jeżeli przypadek ten występuje, to żeby odwrócić mikrozjawiska, należy odwrócić nie tylko czas, lecz także inne wielkości wpływające na odwrotny przebieg zjawiska, a więc np. nie tylko znak prędkości, ale i natężenie pola magnetycznego, jeśli rozpatrujemy ruch cząsteczki w polu magnetycznym.

Ogólnie ruch cząsteczki może być opisany parametrami α zależnymi od funkcji parzystych (np.: energia, stężenie) lub parametrami β zależnymi od funkcji nieparzystych (np. gęstość pędu). Opierając się na tych spostrzeżeniach, Casimir uzupełnił zasadę wzajemności i może ona być zapisana w postaci

$$L_{ab} = \varepsilon_a \varepsilon_b L_{ba}, \quad (20.37)$$

w której

$\varepsilon = 1$ dla działań parametrami α ,

$\varepsilon = -1$ dla działań parametrami β .

20.5. Przykłady ogólne

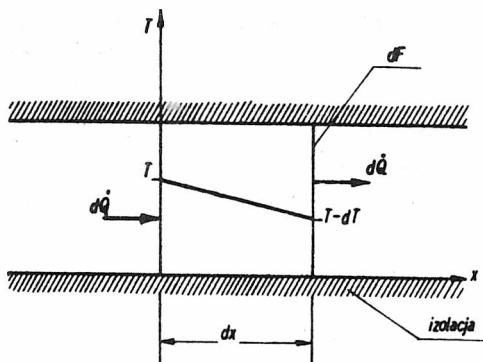
20.5.1. Jednoosiowe przekazywanie ciepła — uogólnione bodźce, przepływy, źródło entropii, funkcja dysypacyjna

Rozpatrzmy zjawisko przewodzenia ciepła w podukładzie przedstawionym na rys. 20.2. W celu uproszczenia rozważań rozpatrzmy przewodzenie jednoosiowe, czego obrazem może być przewodzenie ciepła w zaizolowanym pręcie, a także przypadek bez wewnętrznych źródeł ciepła. Strumień entropii systemu (podukładu)

$$\dot{\pi} = \frac{d\dot{Q}}{T} - \frac{d\dot{Q}}{T-dT}. \quad (20.38)$$

Gdy przyrost dT temperatury jest infinitesimalny, wówczas $T \approx T-dT$, czyli

$$\dot{\pi} = \frac{T-dT-T}{T} d\dot{Q} = -\frac{dT}{T} d\dot{Q}. \quad (20.39)$$



Rys. 20.2. Przewodzenie jednoosiowe w elementarnym podukładzie

Źródło entropii

$$\varphi = \frac{\partial S}{\partial \tau \partial V} = \frac{\dot{\pi}}{dV} = -\frac{dT}{T} \frac{d\dot{Q}}{dV} = -\frac{dT}{T} \frac{J_q dF}{dx dF}, \quad (20.40)$$

przy czym

J_q – jest gęstością $\dot{Q}$ przewodzonego strumienia ciepła, zapisaną w postaci uogólnionego przepływu.

Można więc źródło entropii zapisać w postaci

$$\varphi = -\frac{J_q}{T} \frac{dT}{dx} = -J_q \frac{d(\ln T)}{dx}. \quad (20.41)$$

J_q/T jest gęstością strumienia entropii, co zapiszemy symbolem J_s . Posługując się także operatorem ∇ Hamiltona możemy (20.40) zapisać

$$\varphi = -J_q \nabla \ln T = -J_s \nabla T. \quad (20.42)$$

Jest to wydajność źródła entropii zapisana na wzór równania (20.13). Widać, że uogólnionym bodźcem może być ∇T lub $\nabla \ln T$. Zależnie od przyjętego bodźca zmienia się uogólniony przepływ i mamy odpowiednio J_s lub J_q .

Posługując się funkcją dysypacyjną mamy

$$\psi = \varphi T = -J_q \frac{dT}{dx} = -J_s \frac{d(\ln T)}{dx}, \quad (20.43)$$

co da się zapisać w układzie równania (20.14)

$$\psi = -J_q \nabla T = -J_s \nabla(\ln T), \quad (20.44)$$

∇T i $\nabla(\ln T)$ są bodźcami, J_q i J_s uogólnionymi przepływami.

20.5.2. Określenie zależności między fenomenologicznymi współczynnikami L_{ab} i K_{ab} dla dwu niezależnych bodźców

Współczynniki L_{ab} służą do określenia uogólnionych przepływów, a K_{ab} uogólnionych bodźców.

Równania określające uogólnione przepływy mają postać

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad (20.45)$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2, \quad (20.46)$$

a uogólnione bodźce

$$X_1 = K_{11}J_1 + K_{12}J_2, \quad (20.47)$$

$$X_2 = K_{21}J_1 + K_{22}J_2. \quad (20.48)$$

Jeżeli układ równań (20.45) i (20.46) rozwiążemy względem X_1 i X_2 , otrzymamy

$$X_1 = \frac{L_{22}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}} J_1 - \frac{L_{12}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}} J_2, \quad (20.49)$$

$$X_2 = \frac{L_{21}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}} J_1 + \frac{L_{11}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}} J_2. \quad (20.50)$$

Z porównania (20.49) z (20.47) oraz (20.50) z (20.48) otrzymamy

$$K_{11} = \frac{L_{22}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}, \quad (20.51)$$

$$K_{12} = \frac{L_{12}}{L_{11}L_{12} - L_{12}L_{21}}, \quad (20.52)$$

$$K_{21} = \frac{L_{21}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}, \quad (20.53)$$

$$K_{22} = \frac{L_{11}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}, \quad (20.54)$$

równania podające związek między fenomenologicznymi współczynnikami L_{ab} i K_{ab} .

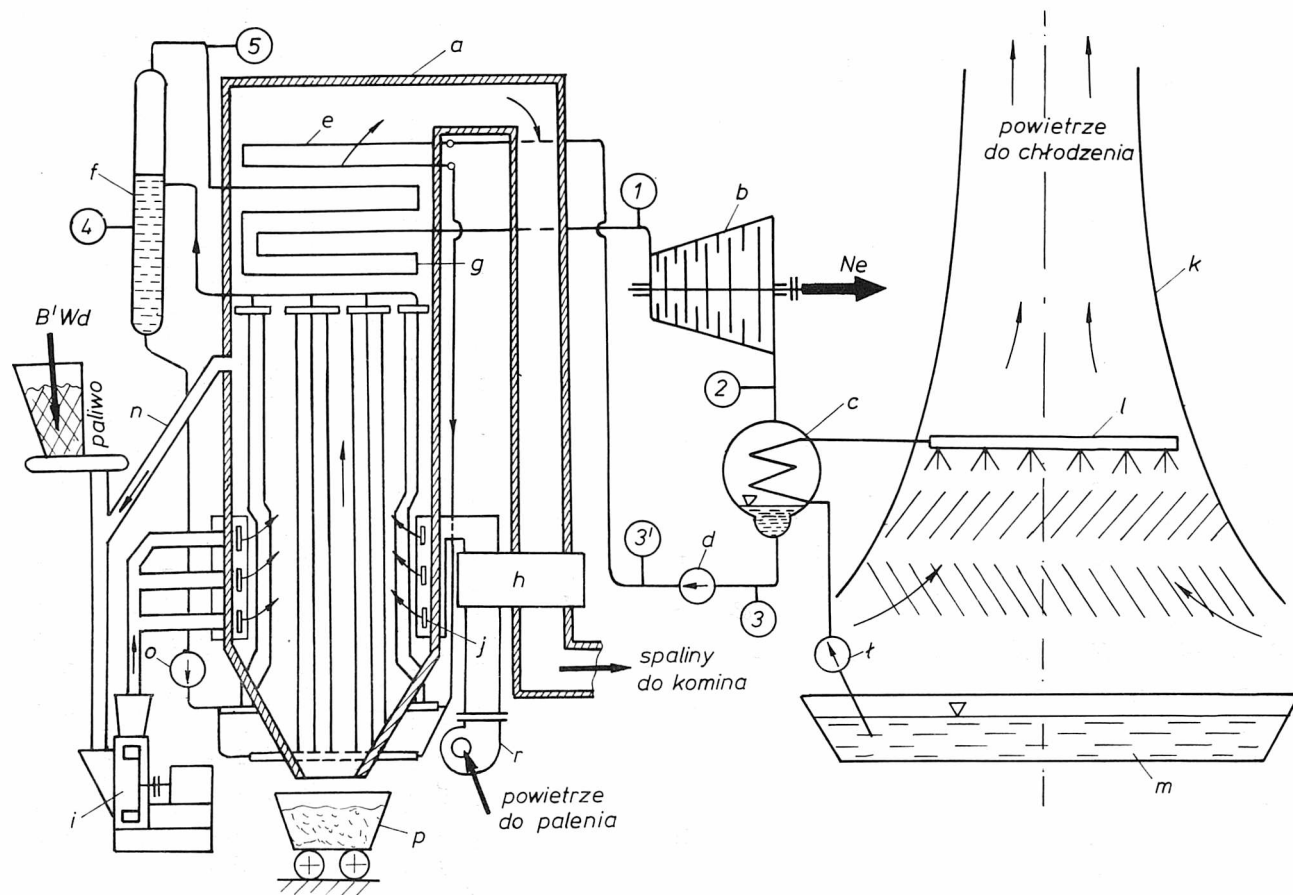
21. Siłownia parowa

Siłownią parową nazywamy zakład, w którym zazwyczaj ciepło spalania paliw^{*)} jest wykorzystywane do uzyskania pracy w termodynamicznym urządzeniu obiegowym. Czynnikiem obiegowym jest para (najczęściej para wodna); w układach tzw. otwartych — np. w parowozie — domykanie obiegu zachodzi w atmosferze (otoczeniu).

Podstawowymi elementami składowymi obiegowego urządzenia siłowni parowej (rys. 21.1) są: kocioł parowy, silnik (turbina lub parowy silnik tłokowy), skraplacz i pompa zasilająca, połączone odpowiednio rurociągami. Oprócz wymienionych elementów podstawowych może występować wyposażenie dodatkowe, jak np. chłodnia kominowa, wymienniki ciepła, pompy przetłaczające i inne.

Para przegrzana o ciśnieniu p_1 i temperaturze t_1 (stan 1) wpływa do silnika parowego, gdzie ekspandując prawie adiabatycznie do stanu 2 wykonuje pracę. W skraplaczu para jest skraplana za pomocą wody chłodzącej, osiągając w stanie 3 stopień suchości $x = 0$. Pompa zasilająca spręża skropliny (kondensat) do ciśnie-

^{*)} W siłowni atomowej źródłem ciepła jest reakcja termojądrowa w elementach paliwowych reaktora.



Rys. 21.1. Schemat siłowni parowej: *a* – kocioł parowy, *b* – turbina, *c* – skraplacz, *d* – pompa zasilająca, *e* – podgrzewacz wody, *f* – separator pary, *g* – przegrzewacz pary, *h* – podgrzewacz powietrza, *i* – młyn paliwa, *j* – wyloty palników, *k* – chłodnia kominowa, *l* – zraszalnik, *m* – taca, *n* – rurociąg spalin suszących paliwo, *o* – pompa recyrkulacyjna, *p* – odpopielanie, *r* – wentylator podmuchu powietrza

nia p_3 , (stan 3') i tłoczy do kotła. W kotle woda o stanie 3' podgrzewa się i odparowuje osiągając stan 4 (stopień suchości x_4 równy prawie 1), następnie w przegrzewaczu pary zostaje odparowana całkowicie i przegrzana do temperatury t_1 osiągając stan 1. Potem cykl się powtarza. Im większe natężenie przepływu czynnika obiegowego, tym większą moc otrzymujemy na wale turbiny lub parowego silnika tłokowego przy tych samych stanach pary.

Do skroplenia pary w skraplaczu jest konieczna duża ilość wody chłodzącej, aby uzyskać niskie ciśnienie. Ciśnienie to zależy tylko od temperatury w skraplaczu, nie należy więc dopuszczać do silnego podgrzania wody chłodzącej (wystarczy tylko kilka stopni).

Jeśli brak źródła dużej ilości wody chłodzącej (duża rzeka, jezioro, morze), to wodę ze skraplacza ochładza się powietrzem w chłodni kominowej. Woda podawana za pomocą pompy przetłaczającej na górę chłodni kominowej zostaje rozdrobniona w dyszach i spływa przez tzw. szykany w dół, ochładzając się od powietrza, które przepływa do góry. Ochłodzona woda zbiera się w tacy, skąd pompa kieruje ją do skraplacza i dalej na górę chłodni kominowej. W ten sposób powstaje obieg wody chłodzącej. Uzupełnienie ilości obiegowej wody chłodzącej nie jest duże i wynika z odparowania części wody podczas chłodzenia powietrzem.

21.1. Idealna siłownia parowa

Jako urządzenia porównawczego dla rzeczywistej siłowni używamy siłowni idealnej, w której

a) nie występuje tarcie, nie ma spadku ciśnienia podczas przepływu płynu rurociągiem i nie ma strat pracy przez tarcie w silniku i pompie

b) izolacje założone na turbinę i rurociągi są doskonałe — nie ma strat ciepła

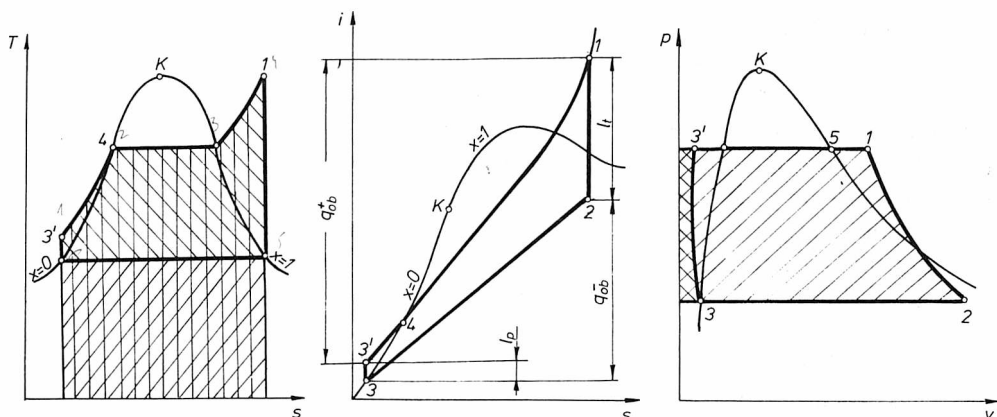
c) turbina jest idealna, tzn. szczelna, adiabatyczna, beztarciowa — ekspansja jest wtedy izentropowa

d) pompa zasilająca spręża kondensat izentropowo i tylko do ciśnienia kotłowego; brak dławienia

e) kocioł parowy jest idealny, tzn. całe ciepło spalania paliwa jest przekazane wodzie obiegowej.

Obieg w siłowni idealnej nazywa się obiegiem Clausiusa-Rankine'a (w skrócie C-R). Na rysunku 21.2 odwzorowano obieg Clausiusa-Rankine'a w układach odpowiednio $p-v$, $T-s$ oraz $i-s$. Pokazano tam, za pomocą odpowiednich pól i odcinków, pracę obiegu, turbiny i pompy oraz dodatnią i ujemną część ciepła obiegu. Sprawność obiegu jest to stosunek pracy obiegu do dodatniej części ciepła obiegu, wyrażona wzorem

$$\eta_{C-R} = \frac{L_{CR}}{Q_{ob}^+}. \quad (21.1)$$



Rys. 21.2. Obieg Clausiusa-Rankine'a w układach $p-v$; $T-s$ oraz $i-s$;

(układ $p-v$),  - l_t - praca turbiny idealnej,

 - l_p - praca pompy idealnej

(układ $T-s$);  - l_{ob} ,  - q_{ob}^+ ,  - q_{ob}^-

Pracę obiegu $C-R$ obliczymy jako różnicę pracy L_t turbiny (ekspansja) i pracy L_p pompy (kompresja)

$$L_{C-R} = L_t - L_p = I_1 - I_2 - (I_{3'} - I_3). \quad (21.2)$$

Dodatnia część ciepła obiegu

$$Q_{ob}^+ = I_1 - I_{3'}. \quad (21.3)$$

czyli

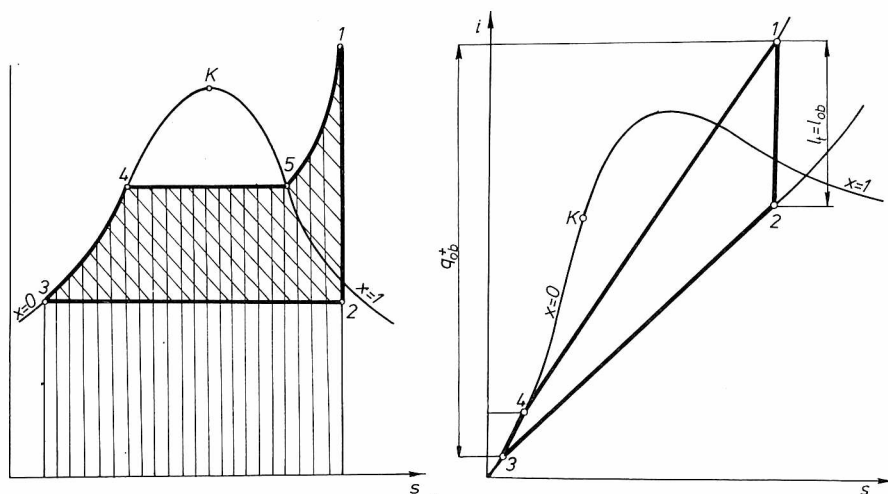
$$\eta_{C-R} = \frac{I_1 - I_2 + I_3 - I_{3'}}{I_1 - I_{3'}} = \frac{i_1 - i_2 + i_3 - i_{3'}}{i_1 - i_{3'}}. \quad (21.4)$$

Jak wynika z wykresów $T-s$ oraz $i-s$, entalpie pary w stanach 3 i 3' są zbliżone. Możemy w przybliżeniu przyjąć, że $i_3 \cong i_{3'}$; wzór określający sprawność przyjmie postać

$$\eta_{C-R} \approx \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i_3}. \quad (21.5)$$

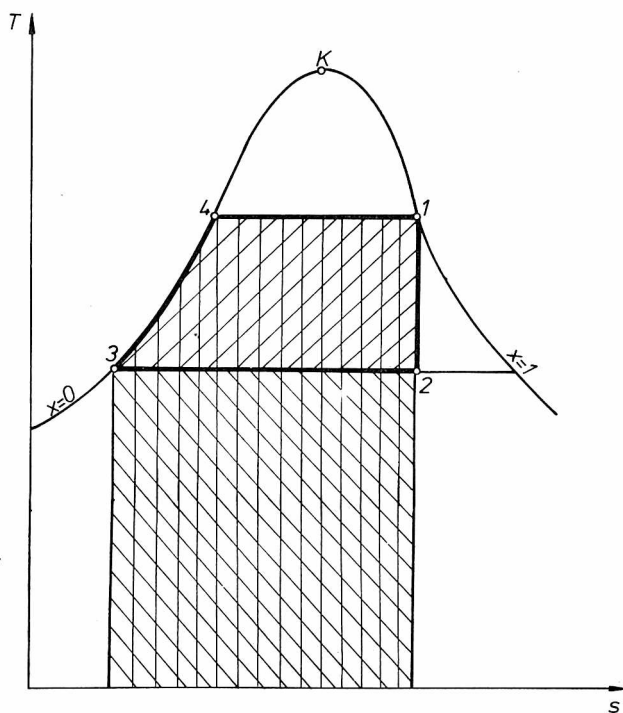
W układzie $T-s$ oraz $i-s$ przebieg izobary w obszarze cieczy pokrywa się prawie z linią $x = 0$. Gdy narysujemy ten przebieg w jednakowej skali, wówczas linia izobary wejdzie w grubość granicznej linii stałej suchości $x = 0$, a stany 3 i 3' w obu omawianych układach pokrywają się. Otrzymamy uproszczony przebieg obiegu Clausiusa-Rankine'a w $T-s$ i $i-s$ przedstawiony na rys. 21.3.

W obszarze pary mokrej obieg $C-R$ ma w układzie $T-s$ przebieg pokazany na rys. 21.4. Jest to tzw. mokry obieg $C-R$.



Rys. 21.3. Uproszczony obieg Clausiusa-Rankine'a w układach $T-s$ oraz $i-s$

▨ - $l_t = l_{ob}$, ▤ - q_{ob}^+



Rys. 21.4. Uproszczony mokry obieg C-R w układzie $T-s$

▨ - $l_{ob} = l_t = i_1 - i_2$,
 ▤ - $q_{ob} = i_1 - i_3$,
 ▧ - $q_{ob} = i_2 - i_3$

21.2. Sprawność siłowni rzeczywistej

Sprawnością efektywną lub ekonomiczną siłowni rzeczywistej nazywamy stosunek mocy efektywnej siłowni, tj. mocy na sprzęgle przekazywanej wałem turbiny parowej, do ciepła spalania $\dot{B}W_d$ podawanego do paleniska paliwa:

$$\eta_e = \frac{N_e}{\dot{B}W_d}. \quad (21.6)$$

Stosunek ten można wyrazić wzorem

$$\eta_e = \frac{N_e}{N_i} \frac{N_i}{N_t} \frac{N_t}{N_{C-R}} \frac{N_{C-R}}{\dot{Q}_{ob}^+} \frac{\dot{Q}_{ob}^+}{\dot{B}W_d}, \quad (21.7)$$

w którym

N_e — moc efektywna silnika,

N_i — moc wewnętrzna silnika,

N_t — moc silnika idealnego (teoretyczna),

N_{C-R} — moc silnika idealnego pracującego w obiegu C-R,

$\dot{Q}_{ob}$ — ciepło przekazane wodzie w kotle,

$\dot{B}W_d$ — ciepło spalania paliwa (wartość dolna).

Poszczególne składniki iloczynu po prawej stronie równania (21.7) stanowią odpowiednie składniki sprawności efektywnej.

Sprawność mechaniczna silnika ujmuje straty mocy wskutek tarcia występującego w łożyskach i mocy zużytej na napęd urządzeń pomocniczych (np. pompy olejowej)

$$\frac{N_e}{N_i} = \eta_m. \quad (21.8)$$

Sprawność wewnętrzna turbiny; dla silnika tłokowego sprawność indykowana

$$\frac{N_i}{N_t} = \eta_i. \quad (21.9)$$

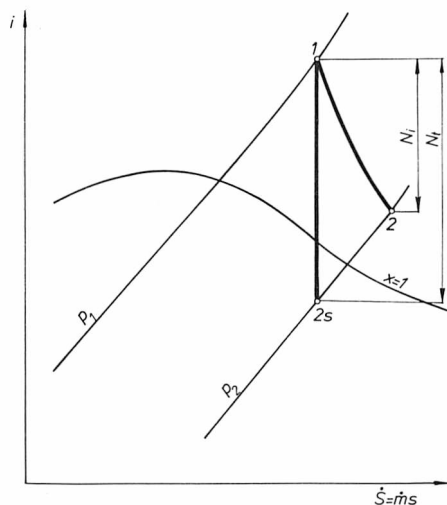
Sprawność ta ujmuje zmniejszenia mocy wewnętrznej turbiny wskutek wirów w kanałach łopatkowych i kierownicach oraz straty mocy z powodu tarcia obracającego się wirnika o ośrodek gazowy.

W tłokowym silniku parowym główną przyczyną zmniejszającą sprawność indykowaną jest tzw. *cieplne oddziaływanie ścianek*. W czasie napełnienia temperatura ścian cylindra jest niższa od temperatury pary i dlatego para jest chłodzona. Podczas wydechu temperatura ścian jest wyższa od temperatury pary, lecz przekazane w tym czasie ciepło nie będzie wykorzystane do wykonania pracy, ponieważ para opuszcza cylinder.

Wpływ tarcia wewnętrznego, wywołanego wirami w kanałach w turbinie, na zmniejszenie mocy wewnętrznej w porównaniu z mocą turbiny idealnej, można pokazać w układzie $i-s$ (rys. 21.5). Ekspansja adiabatyczna z tarciem pary w turbinie powoduje wzrost entropii i stan 2 leży na prawo od stanu $2s$, stanu pary, jaki byłby osiągnięty dla ekspansji adiabatycznej bez tarcia (izentropowej). Ponieważ dla ekspansji adiabatycznej praca turbiny równa się spadkowi entalpii (rys. 21.5), przeto zwiększenie tarcia, przesuwające stan końcowy 2 w kierunku większych entropii, zmniejsza moc turbiny

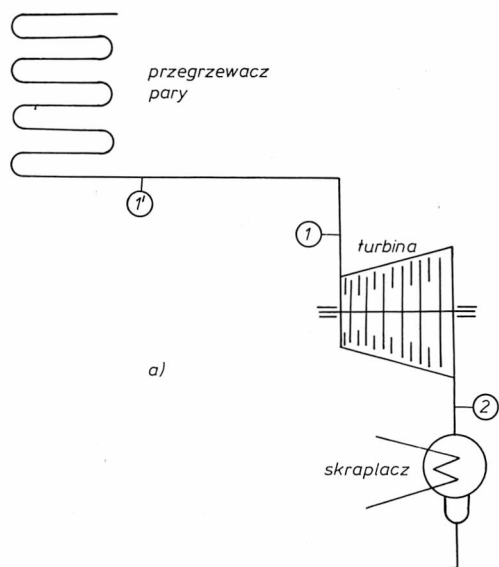
$$\frac{N_t}{N_{C-R}} = \eta_r, \quad (21.10)$$

jest to tzw. sprawność ruropięgów, uwzględniająca zmniejszenie mocy idealnej turbiny wskutek dławienia i strat ciepła w ruropięgach; przede wszystkim w ruropięgu doprowadzającym parę z kotła do turbiny. Wpływ dławienia i strat ciepła pokazano na rys. 21.6. Wymienione zjawiska powodują, że stan 1 pary przed turbiną



Rys. 21.5. Moc wewnętrzna i teoretyczna silnika w układzie $i-s$

powodują, że stan 1 pary przed turbiną



Rys. 21.6. Wpływ ruropięgu na moc silnika: a — część schematu siłowni, b — odwzorowanie w układzie $i-s$

odznacza się zmniejszonym ciśnieniem i temperaturą w porównaniu ze stanem 1 pary na wyjściu z kotła. Dla idealnego rurociągu idealna turbina miałaby moc obiegu $C-R$. Stosunek mocy obiegu $C-R$ do dodatniej części ciepła obiegu jest sprawnością obiegu Clausiusa-Rankine'a (patrz p. 11.2)

$$\frac{N_{C-R}}{\dot{Q}_{ob}^+} = \eta_{C-R} \quad (21.11)$$

Stosunek dodatniej części ciepła obiegu, tj. ciepła przekazanego parze w kotle, do ciepła BW_d paliwa dostarczonego do kotła, jest sprawnością kotła

$$\frac{\dot{Q}_{ob}^+}{BW_d} = \eta_k \quad (21.12)$$

Można zapisać sprawność efektywną siłowni rzeczywistej jako iloczyn sprawności poszczególnych elementów tej siłowni i sprawności obiegu

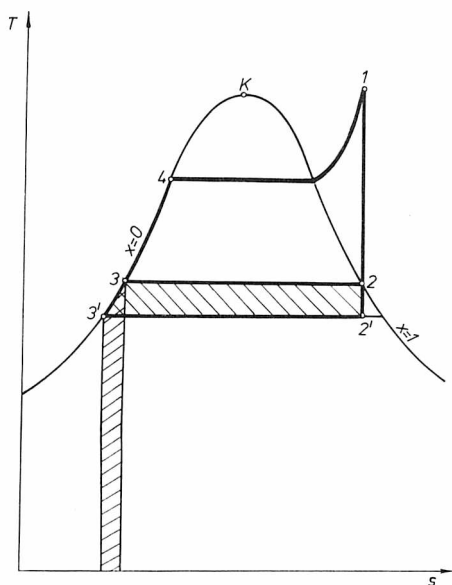
$$\eta_e = \eta_m \eta_i \eta_r \eta_{C-R} \eta_k \quad (21.13)$$

Spotyka się zwykle sprawności w następujących granicach: $\eta_m = 0,95-0,98$, $\eta_i = 0,80-0,90$ (wartości mniejsze odnoszą się do tłokowych silników parowych, a większe do turbin); $\eta_r = 0,98-0,99$ (sprawności te mogą być bliskie jedności); $\eta_{C-R} = 0,1-0,45$ (wartości mniejsze odnoszą się do siłowni o niskim ciśnieniu kotłowym, wartości większe do układów z regeneracją ciepła); $\eta_k = 0,65-0,85$. W celu osiągnięcia wysokiej sprawności należy dążyć do uzyskania wysokich wartości wszystkich sprawności składowych, ale najlepszy rezultat daje poprawienie sprawności składowej o najmniejszej wartości liczbowej. W omawianym przypadku jest to sprawność obiegu Clausiusa-Rankine'a, a następnie sprawność kotła.

21.3. Polepszenie sprawności obiegu $C-R$

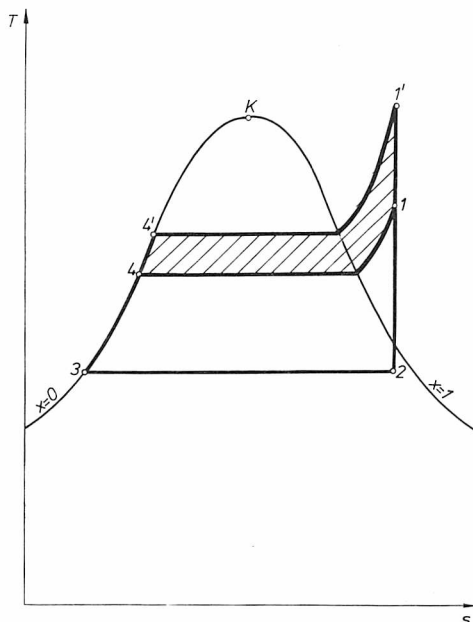
21.3.1. Obniżenie ciśnienia za turbiną

Jak widać na rys. 21.7, obniżenie ciśnienia za turbiną (w skraplaczu) zwiększa pracę obiegu w dużo większym stopniu niż ciepło przekazane w kotle, a to powoduje, że sprawność obiegu $1-2'-3'-4-1$ jest większa niż sprawność obiegu przy wyższym przeciwcisnieniu $1-2-3-4-1$. Kres obniżeniu ciśnienia w skraplaczu kładzie temperatura wody chłodzącej parę. Temperatura pary w przypadku odwracalnego przekazywania ciepła może dojść do temperatury wody chłodzącej, równej temperaturze otoczenia.



Rys. 21.7. Wpływ obniżenia ciśnienia na sprawność obiegu;

 – wzrost pracy
 – dodatkowe ciepło



Rys. 21.8. Wpływ podwyższenia ciśnienia i temperatury w kotle na sprawność obiegu;

 – wzrost pracy równy wzrostowi ciepła

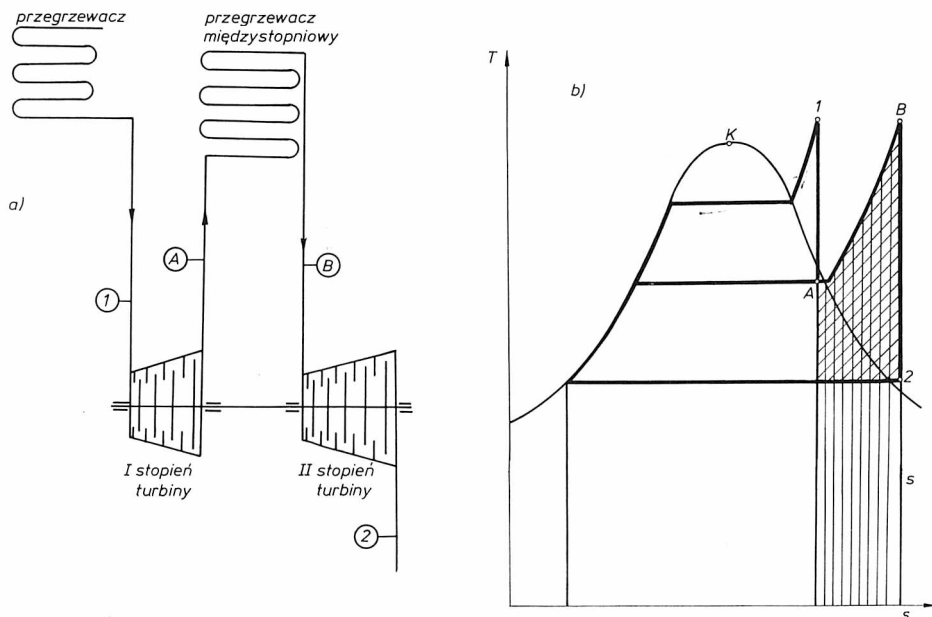
21.3.2. Podwyższanie ciśnienia i temperatury w kotle

Z rysunku 21.8 widać, że podwyższanie ciśnienia i temperatury w kotle zwiększa pole pracy i dodatniej części ciepła obiegu (ciepła przekazanego do obiegu) w jednakowym stopniu, tzn. że każdy dżul ciepła dodatkowo przekazany parze daje dżul pracy. Ponieważ sprawność obiegu jest zawsze mniejsza od jedności (II z.t.), więc sprawność wynikowa obiegu rośnie wraz ze zwiększaniem ciśnienia i temperatury w kotle. Kres polepszaniu sprawności kładzie wytrzymałość materiału.

21.3.3. Przegrzewanie międzystopniowe

Jeśli ekspansja pary zachodzi w kilku, przynajmniej w dwu stopniach turbiny, to można częściowo wyekspandowaną parę o obniżonej temperaturze podgrzać do temperatury początkowej w przegrzewaczu międzystopniowym (rys. 21.9), co poprawia sprawność drugiego stopnia turbiny w porównaniu ze sprawnością tego stopnia bez przegrzania pary. W rezultacie zwiększa to sprawność obiegu.

Na rysunku 21.9 stany A i B^{*)} oznaczają odpowiednio stan przed i za przegrzewaczem międzystopniowym.



Rys. 21.9. Wpływ międzystopniowego przegrzewania pary na sprawność obiegu;

a — część schematu siłowni, b — odwzorowanie w układzie $T-s$;

▨ — dodatkowe ciepło, ▤ — dodatkowa praca

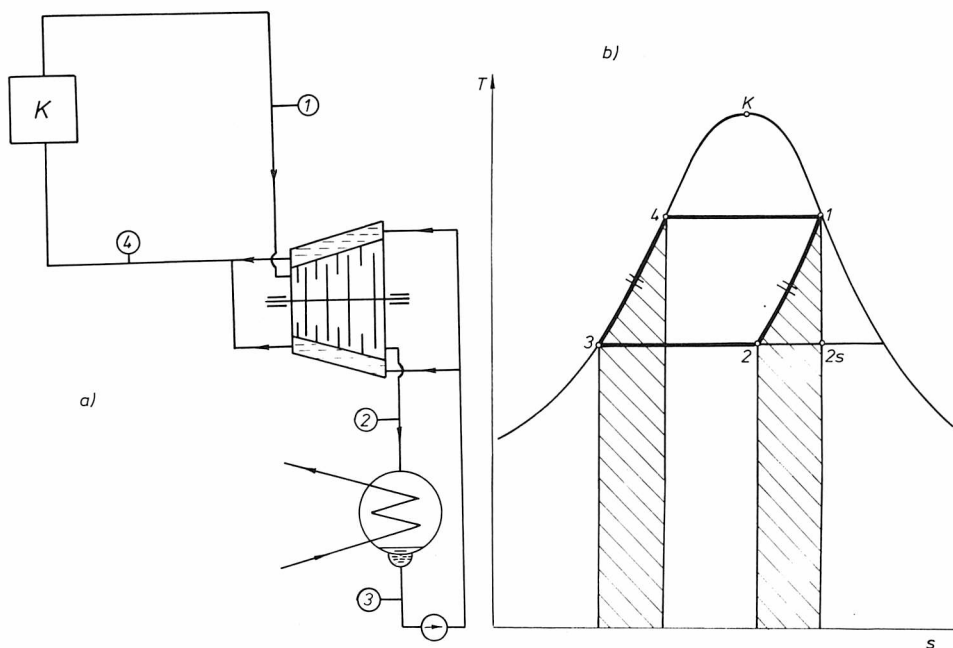
21.3.4. Karnotyzacja obiegu Clausiusa-Rankine'a

Aby ułatwić wywody, rozpatrzmy proces karnotyzacji obiegu $C-R$ w siłowni bez przegrzewacza pary (rys. 21.10).

Turbina ma podwójny płaszcz obudowy zewnętrznej, pozwalający na chłodzenie ekspandującej w turbinie pary za pomocą kondensatu tłoczonego przeciwnie do kierunku przepływu pary. Przez odpowiedni dobór powierzchni chłodzącej przebieg chłodzenia ekspandującej pary odbywa się w ten sposób, że linia przemiany 1-2 jest równoległa do odpowiedniego odcinka 3-4 lewej krzywej granicznej.

Stan $2s$ oznacza stan pary, jaki byłby realizowany w obiegu $C-R$ dla ekspansji izentropowej pary w turbinie. W omawianym obiegu całe ciepło chłodzenia pary jest przekazane kondensatowi, który w odwracalnym przypadku podgrzewa się do temperatury pary, tj. do temperatury $T_4 = T_1$. Z tego powodu w kotle podgrzewamy wodę tylko od stanu 4 do stanu 1. Ciepło przekazane do obiegu jest ciepłem

^{*)} Dodatkowe stany na schematach i wykresach są oznaczone dużymi literami alfabetu.



Rys. 21.10. Skarnotyzowany obieg mokry siłowni: a – schemat, b – odwzorowanie w układzie $T-s$;

 – ciepło zregenerowane

przemiany 4–1. Praca obiegu 1–2–3–4–1 jest nieco zmniejszona w porównaniu z pracą obiegu C–R, tj. obiegu 1–2s–3–4–1 (rys. 21.10). Sprawność wynosi

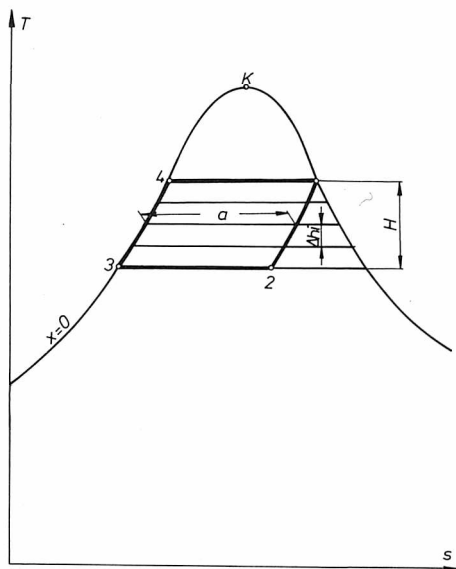
$$\eta_o = \frac{L_{1-2-3-4-1}}{Q_{4-1}}. \quad (21.14)$$

Dzieląc pole pracy obiegu 1–2–3–4–1 (rys. 21.11) na n pasków o wysokości Δh_i , możemy pracę obliczyć jako sumę pól powstałych równoległoboków, czyli

$$L_{1-2-3-4-1} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n a \Delta h_i. \quad (21.15)$$

W przypadku równoległych linii 3–4 i 1–2 podstawa a równoległoboków jest stała; wtedy

$$\begin{aligned} L_{1-2-3-4-1} &= a \int_0^H dh = aH = \\ &= (s_1 - s_4)(T_1 - T_2). \end{aligned} \quad (21.16)$$



Rys. 21.11. Obliczanie pracy skarnotyzowanego obiegu

Dodatnia część ciepła obiegu (ciepło przekazane do obiegu) ma postać

$$q_{4-1} = (s_1 - s_4)T_1. \quad (21.17)$$

Sprawność obiegu można wyrazić wzorem

$$\eta_o = \frac{(s_1 - s_4)(T_1 - T_2)}{(s_1 - s_4)T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (21.18)$$

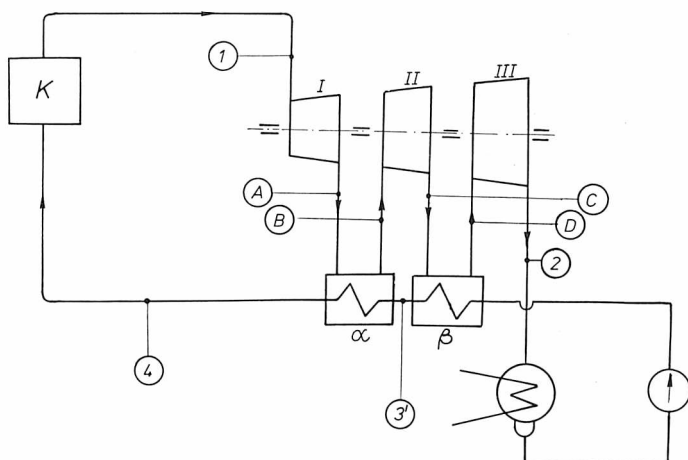
Jako wynik obliczeń otrzymaliśmy wzór określający sprawność obiegu Carnota między temperaturami T_1 i T_2 .

Z równania (21.18) wynika, że sprawność omawianego obiegu jest równa sprawności obiegu Carnota, przynależnego do danego obiegu

$$\eta_o = \eta_c. \quad (21.19)$$

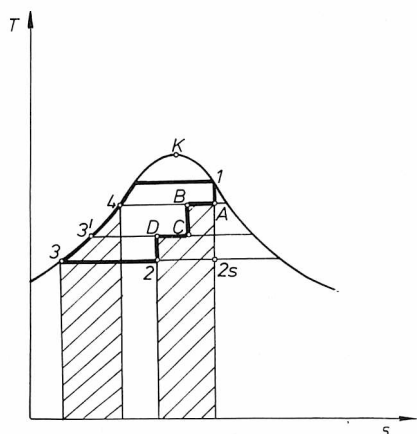
21.3.5. Obiegi regeneracyjne

Ze względów konstrukcyjnych osiągnięcie pełnej karnotyzacji jest niemożliwe. Chłodzenie w podwójnym płaszczu obudowy w taki sposób, aby linia przemiany była równoległa do linii granicznej $x = 0$, nie jest możliwe (za małe powierzchnie). Z tego powodu parę należy chłodzić poza turbiną. Rozpatrzmy układ, w którym cała przepływająca przez turbinę para podlega ochłodzeniu (rys. 21.12). Cała ilość pary, która ma być ochłodzona, wypływa z I stopnia turbiny do wymiennika ciepła α i tam podgrzewa kondensat od temperatury T_3 do temperatury T_4 . Następnie para jest kierowana do II stopnia turbiny. Wypływająca po ekspansji z II stopnia para



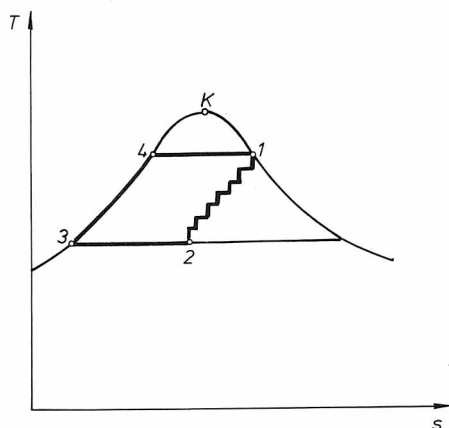
Rys. 21.12. Schemat obiegu regeneracyjnego z chłodzeniem całej pary

podgrzewa w wymienniku ciepła β kondensat od temperatury T_2 do T_3 i wpływa do III stopnia turbiny, skąd jest kierowana do skraplacza. Linia schodkowa 1–2 (rys. 21.13), przez stany pośrednie A, B, C, D, jest linią przemiany pary w turbinie i wymiennikach regeneracyjnych. Pełną karnotyzację można by osiągnąć w omawianym przypadku, gdyby liczba stopni mogła dowolnie rosnąć, a chłodzenie następować w ten sposób, by linia 1–2 dążyła do równoległej, do linii stałego stopnia suchości $x = 0$ (rys. 21.14).



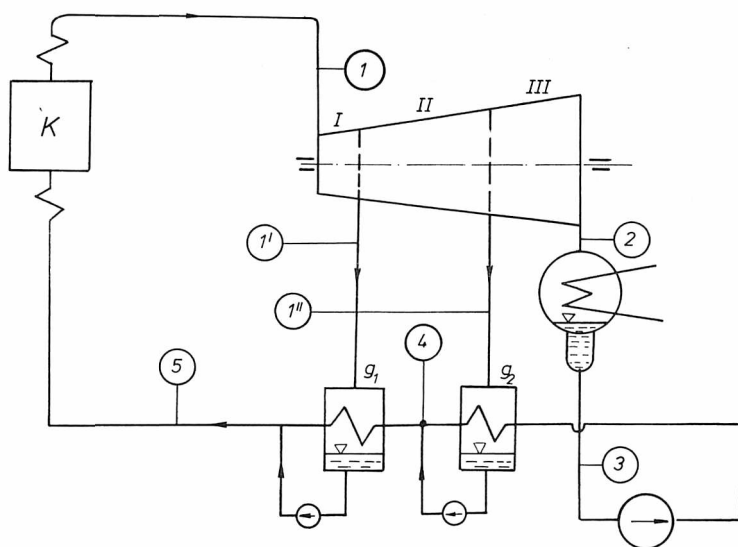
Rys. 21.13. Odwzorowanie w T – s obiegu regeneracyjnego według schematu z rys. 21.12;

 – ciepło zregenerowane



Rys. 21.14. Odwzorowanie obiegu regeneracyjnego z dużą ilością stopni

W praktyce dzieli się zwykle turbinę na nie więcej niż trzy stopnie. W celu realizacji obiegu regeneracyjnego, którego schemat przedstawiono na rys. 21.12, trzeba wykonać przewody doprowadzające i odprowadzające duże ilości pary. Musiałyby dać to rurociągi grube, a nawet bardzo grube, aby uniknąć strat ciśnienia na skutek dławienia, szczególnie w tych partiach turbiny, gdzie zachodzi ekspansja przy niskich ciśnieniach. Konstrukcyjnie jest to nie do rozwiązania. Z tego powodu do realizacji praktycznej stosuje się obiegi regeneracyjne z tzw. upustami pary. Turbina może być wielokadłubowa albo tzw. upustowa, gdzie z korpusu turbiny wyprowadza się pewną ilość pary. Upustów w turbinie upustowej może być obecnie jedenaście. Jeden ze stosowanych obiegów regeneracyjnych z dwoma upustami pary przedstawiono na rys. 21.15. Inne rozwiązania z upustami różnią się sposobem przekazywania kondensatu z wymienników regeneracyjnych do obiegu. W poprzednim obiegu regeneracyjnym cała para skierowana do regeneracyjnych wymienników ciepła była częściowo chłodzona i kierowana z powrotem do turbiny. W obiegach z upustami w celu regeneracji ciepła upuszcza się niewielką, w porównaniu z poprzednim sposobem, ilość pary i skrapla całkowicie, po czym kondensat kieruje się z powrotem do obiegu. Ilość upuszczonej pary dobiera się w taki sposób,



Rys. 21.15. Schemat obiegu regeneracyjnego z dwoma upustami pary

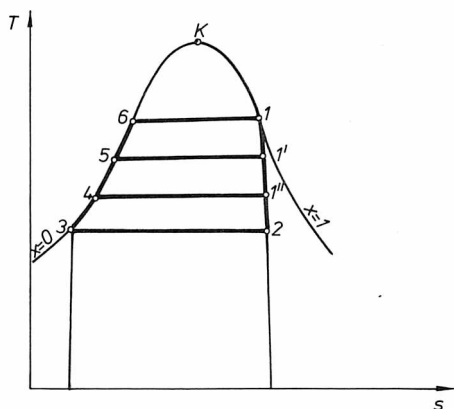
by kondensat podawany do kotła podgrzać do stanu 5 (rys. 21.16), tj. do temperatury nasycenia pary w pierwszym upuście.

Jeśli D oznacza wydajność kotła, a G_1 i G_2 ilości upuszczonej pary, to odpowiednio w pierwszym i drugim upuście otrzymamy z bilansów energii wymienników następujące związki:

$$(D - G_1)(i_5 - i_4) = G_1(i_{1'} - i_5) \quad (21.20)$$

oraz

$$(D - G_1 - G_2)(i_4 - i_3) = G_2(i_{1''} - i_4). \quad (21.21)$$



Rys. 21.16. Odwzorowanie w układzie $T-s$ obiegu regeneracyjnego z dwoma upustami pary

Jeśli współczynniki upustu oznaczmy jako $g_1 = G_1/D$ i $g_2 = G_2/D$ kg pary upuszczonej/kg pary z kotła, to dzieląc równanie (21.20) i (21.21) przez D otrzymamy wzory

$$(1 - g_1)(i_5 - i_4) = g_1(i_{1'} - i_5), \quad (21.22)$$

$$(1 - g_1 - g_2)(i_4 - i_3) = g_2(i_{1''} - i_4), \quad (21.23)$$

w których

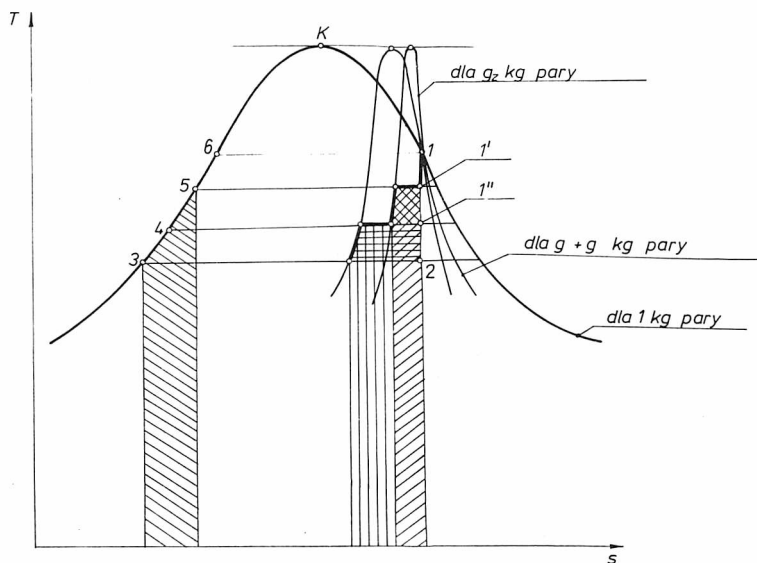
$i_{1'}$ — entalpia pary z pierwszego upustu (o ciśnieniu $p_{1'}$),

$i_{1''}$ — entalpia pary z drugiego upustu (o ciśnieniu $p_{1''}$),

i_3, i_4, i_5 — entalpie kondensatu odpowiednio o stanach 3, 4 i 5.

Z równań (21.22) i (21.23) wyliczamy potrzebne ilości upuszczonej pary g_1 i g_2 w pierwszym i drugim upuszczeniu przypadające na 1 kg pary obiegowej.

Na rysunku 21.16 odwzorowano obieg regeneracyjny przedstawiony schematycznie na rys. 21.15. Ponieważ przez drugą i trzecią część turbiny przepływa niepełna ilość pary produkowanej przez kocioł, więc od pola pracy ekspansji 1–2 należy odjąć prace nie wykonane przez upuszczoną parę. Prace te wyznaczymy (rys. 21.17) kreśląc na wykresie $T-s$, sporządzonym dla 1 kg pary, przebiegi



Rys. 21.17. Praca i ciepło zregenerowane obiegu z dwoma upustami w układzie $T-s$

-  – praca nie wykonana w II stopniu turbiny przez g_I kg upuszczonej pary,
-  – zregenerowane ciepło upustu g_I kg pary,
-  – praca nie wykonana w III stopniu turbiny, przez $g_I + g_{II}$ kg pary,
-  – zregenerowane ciepło drugiego upustu g_{II} kg pary,
-  =  +  – ciepło zregenerowane

upuszczonej pary, przypadające na 1 kg pary obiegowej (dla g_1 oraz $g_1 + g_2$ kg pary). Umieszczając odpowiednio te przebiegi na tle przebiegów dla 1 kg pary wyznaczymy pracę nie wykonaną przez upuszczoną parę oraz ciepło zregenerowane. Linie nasycenia dla g_1 kg pary oraz dla $g_1 + g_2$ kg prowadzimy tak, aby w obu przypadkach prawe linie graniczne $x = 1$ przebiegały przez stan 1.

Przedstawiając w układzie $T-s$ (rys. 21.17) pracę trzech części turbiny, odniesioną do 1 kg pary obiegowej otrzymujemy, uwzględniając schodkową linię pogrubioną, rysunek pól pracy i ciepła zregenerowanego, podobnie jak w poprzednio omówionym przypadku, gdy cała ilość pary podlega ochłodzeniu. Sprawność tego obiegu

$$\eta_{reg} = \frac{i_1 - i_{1'} + (1 - g_1)(i_{1'} - i_{1''}) + (1 - g_1 - g_2)(i_{1''} - i_2)}{i_1 - i_5} \quad (21.24)$$

i jest ona większa niż dla obiegu C-R przebiegającego przez stany 1–2–3–6–1.

21.3.6. Gospodarka skojarzona

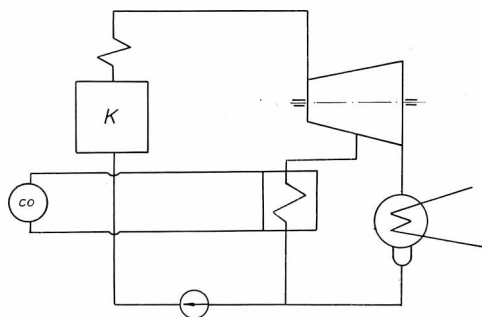
Jeśli zakład potrzebuje pary do celów technologicznych, np. do ogrzewania suszarni, urządzeń wyparnych itp., a jednocześnie potrzebuje mocy, to stosuje się tzw. energetyczną gospodarkę skojarzoną, używając przeciwprężnej turbiny. Ciśnienie pary za taką turbiną jest większe od ciśnienia atmosferycznego i dobiera się je według wymagań technologicznych. Parę odlotową z turbiny wykorzystuje się do grzania. Siłownia przetwarza moc efektywną N_e i przekazuje parę odlotową do wykorzystania z niej ciepła skroplenia Q_t . Sprawność takiego układu silnie rośnie ze

względnie na wykorzystanie ciepła chłodzenia czynnika obiegowego. Sprawność układu w gospodarce skojarzonej wyrazimy wzorem

$$\eta_{skoj} = \frac{N_e + \dot{Q}_t}{\dot{B}W_d} \quad (21.25)^*$$

Jeśli ciepło chłodzenia czynnika obiegowego jest wykorzystane do ogrzewania pomieszczeń, czyli do tzw. centralnego ogrzewania (CO), to otrzymujemy układ elektrociepłowni (rys. 21.18). Ponieważ zapotrzebowanie ciepła do celów ogrzewczych występuje tylko w okresie

zimowym, więc siłownia pracuje w zimie jako przeciwprężna, a w lecie jako kondensacyjna. Najlepiej nadaje się do tego turbina dwustopniowa lub upustowa.



Rys. 21.18. Schemat elektrociepłowni z turbiną upustową

21.4. Polepszenie sprawności kotła

Drugą przyczyną obniżającą sprawność efektywną siłowni jest niedoskonałość kotła parowego. Sprawność kotła jest to stosunek ciepła przekazanego wodzie obiegowej do ciepła $\dot{B}W_d$ paliwa podawanego do kotła. Można to zapisać za pomocą strat $\dot{Q}_{si}$ ciepła, tzw. ciepła odpadowego, a więc

*) Stosowanie układu o gospodarce skojarzonej daje oszczędność ciepła $\dot{Q}_p$, uzyskanego ze spalania paliwa (a więc paliwa)

$$\dot{Q}_p = N_e \left(\frac{1}{\eta_c} - \frac{1}{\eta_{skoj}} \right) + \dot{Q}_t \left(\frac{1}{\eta_c} - \frac{1}{\eta_{skoj}} \right)$$

gdzie η_c — sprawność ciepłowni.

$$\eta_k = \frac{\dot{Q}_{ob}^+}{\dot{B}W_d} = \frac{\dot{B}W_d - \sum_{i=1}^{i=4} \dot{Q}_{si}}{\dot{B}W_d}, \quad (21.26)$$

oznaczamy procentowy udział strat ciepła przez S_i :

$$\eta_k = 100 - S_k - S_p - S_{ot} - S_{od}, \quad (21.27)$$

gdzie S_k — strata kominowa,

S_p — strata w popiele i żużlu,

S_{ot} — strata na rzecz otoczenia,

S_{od} — strata odmuliniania^{*)}.

Największą z wymienionych strat jest strata kominowa. Wynika ona z następujących przyczyn:

a) spaliny (produkty) opuszczają kocioł z temperaturą wyższą od temperatury substratów (tu temperatury otoczenia),

b) w spalinach mogą być gazowe produkty niezupełnego spalania, jak: tlenek węgla, amoniak, wodór,

c) spaliny zawierają tzw. lotny koksik, tj. drobne cząsteczki odgazowanego węgla, unoszone ciągiem kominowym do kanałów dymowych i otoczenia.

Straty kominowej nie da się uniknąć, i aby była możliwie mała, należy dbać, aby temperatura spalin nie była zbyt wysoka. Uzyskujemy to przez stosowanie dodatkowych powierzchni chłodzących, np. podgrzewacza wody kotłowej itp. Należy uważać, aby ilość spalin nie była za duża i dlatego stosujemy odpowiedni, nie za duży, współczynnik nadmiaru powietrza. Zbyt mały współczynnik może spowodować stratę w nie spalonych częściach gazowych. Ilość lotnego koksiku zależy od sortymentu paliwa i ciągu kominowego. Paliwo powinno być dobrane sortymentem do rodzaju paleniska, a szczególnie rusztu.

Duża jest również strata w popiele i żużlu. W popiele znajdują się nie spalone części stałe paliwa, tzw. przesyp (podczas żużlowania wraz z żużlem są usuwane nie dopalone części paliwa). Także popiół, a zwłaszcza żużel, mają wysokie temperatury. Należy żużlowanie przeprowadzać umiejętnie, tak aby spowodować jak najmniejszy przesyp i usunąć jak najmniej paliwa wraz ze stopionym żużlem.

Strata ciepła do otoczenia wynika z konstrukcji kotła i oporu cieplnego ścian. Straty w odmulinach wynikają stąd, że kocioł opuszczają odmuliny o wysokich temperaturach.

Przykład 21.1. Ciśnienie pary w kotle wynosi $p_1 = 5,5$ MPa i temperatura na wyjściu z przegrzewacza pary $t_1 = 550^\circ\text{C}$. Parametry pary przed turbiną wynoszą $p_1 = 5,0$ MPa i $t_1 = 540^\circ\text{C}$. Ciśnienie w skraplaczu $p_2 = 0,008$ MPa. Stopień suchości pary wpływającej do skraplacza wynosi $x_2 = 0,95$. Obliczyć moc i sprawność efektywną siłowni, jeśli sprawność kotła $\eta_k = 0,85$ i sprawność mechaniczna turbiny $\eta_m = 0,95$. Wydajność kotła $D = 120$ t/h pary.

^{*)} Odmulina jest to woda zawierająca dużo zanieczyszczeń, wypuszczona z dołu kotła w celu uniknięcia wzrostu zasolenia wody kotłowej oraz wzrostu tzw. twardości wody.

Odczytane z wykresu (lub tablic) parametry pary:
 stan 1' pary na wyjściu z kotła (rys. 21.6a)

$$i_{1'} = 3549 \text{ kJ/kg}, \quad s_{1'} = 7,08 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)};$$

stan 1 pary przed turbiną

$$i_1 = 3525 \text{ kJ/kg}, \quad s_1 = 7,09 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)};$$

stan pary za turbiną pracującą w obiegu C-R (rys. 21.6b)

$$i_{2,C-R} = 2210 \text{ kJ/kg}, \quad s_{2,C-R} = 7,08 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)};$$

stan pary za turbiną idealną

$$i_{2s} = 2220 \text{ kJ/kg}, \quad s_{2s} = 7,09 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)};$$

stan pary za turbiną rzeczywistą $p_2 = 0,008 \text{ MPa}$, $x_2 = 0,96$

$$i_2 = 2476 \text{ kJ/kg}, \quad s_2 = 7,92 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)};$$

stan cieczy na wejściu do kotła

$$t_3 = 43^\circ\text{C} \quad i_3 = c_p t_3 = 4,187 \cdot 43 = 167 \text{ kJ/kg};$$

sprawność obiegu C-R

$$\eta_{C-R} = \frac{i_{1'} - i_{2C-R}}{i_{1'} - i_3} = \frac{3549 - 2210}{3549 - 167} = 0,39 \quad 39\%;$$

sprawność wewnętrzna turbiny

$$\eta_i = \frac{l_i}{l_i} = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i_{2s}} = \frac{3525 - 2476}{3525 - 2220} = 0,80 \quad 80\%;$$

sprawność rurociągów

$$\eta_r = \frac{l_t}{l_{C-R}} = \frac{i_1 - i_{2s}}{i_{1'} - i_{2C-R}} = \frac{3525 - 2220}{3549 - 2210} = 0,975 \quad 97,5\%;$$

obliczenie właściwej pracy wewnętrznej l_i turbiny

$$l_i = i_1 - i_2 = 3525 - 2476 = 1049 \text{ kJ/kg};$$

właściwa moc efektywna turbiny

$$l_e = \eta_m l_i = 0,95 \cdot 1049 = 996,6 \text{ kJ/kg};$$

moc efektywna siłowni (moc turbiny)

$$N_e = 10^3 \frac{D}{3600} l_e = 10^3 \frac{120}{3600} 996,6 = 33219 \text{ kW},$$

$$N_e = 33,2 \text{ MW},$$

sprawność efektywna siłowni

$$\eta_e = \eta_m \eta_i \eta_r \eta_{C-R} \eta_k = 0,950 \cdot 0,80 \cdot 0,975 \cdot 0,39 \cdot 0,850 = 0,246,$$

$$\eta_e = 24,6\%.$$

Zadanie 21.1. Obliczyć spadek $\Delta\eta$ sprawności siłowni spowodowany wzrostem ciśnienia w skraplaczu od $p_2 = 0,008$ MPa do ciśnienia $p_2 = 0,03$ MPa. Stan pary przed turbiną określony przez $p_1 = 10,0$ MPa, $t_1 = 550^\circ\text{C}$. Pozostałe urządzenia siłowni pracują bez zmian.

Odpowiedź: $\Delta\eta = 2,5\%$.

Zadanie 21.2. Obliczyć sprawność η_1 idealnej siłowni z międzystopniowym przegrzewaczem pary. Stan pary na wyjściu z kotła jest określony przez $p_1 = 20,0$ MPa, $t_1 = 500^\circ\text{C}$. Ciśnienie w wyjściu z pierwszego stopnia turbiny $p_A = 0,7$ MPa (stan A, rys. 21.9) i po przegrzaniu w międzystopniowym przegrzewaczu temperatura pary dochodzi ponownie do $t_1 = 500^\circ\text{C}$ (stan B). Następnie para jest skierowana do drugiego stopnia turbiny. Ciśnienie pary w skraplaczu wynosi $p_2 = 0,008$ MPa. Porównać otrzymaną sprawność ze sprawnością η_2 , jaką miałyby siłownia bez przegrzewania międzystopniowego.

Odpowiedź: $\eta_1 = 42,4\%$, $\eta_2 = 40,6\%$.

22. Sprężarki (kompresory)

Celem sprężania jest:

- zwiększenie ciśnienia,
- magazynowanie czynnika przez osiąganie dużej gęstości,
- podwyższenie temperatury czynnika,
- uzyskanie dodatniego efektu Joule'a-Thomsona, co jest stosowane w skraplaniu gazów przez adiabatyczne dławienie izentalpowe.

Zależnie od sposobu sprężania sprężarki dzielimy na:

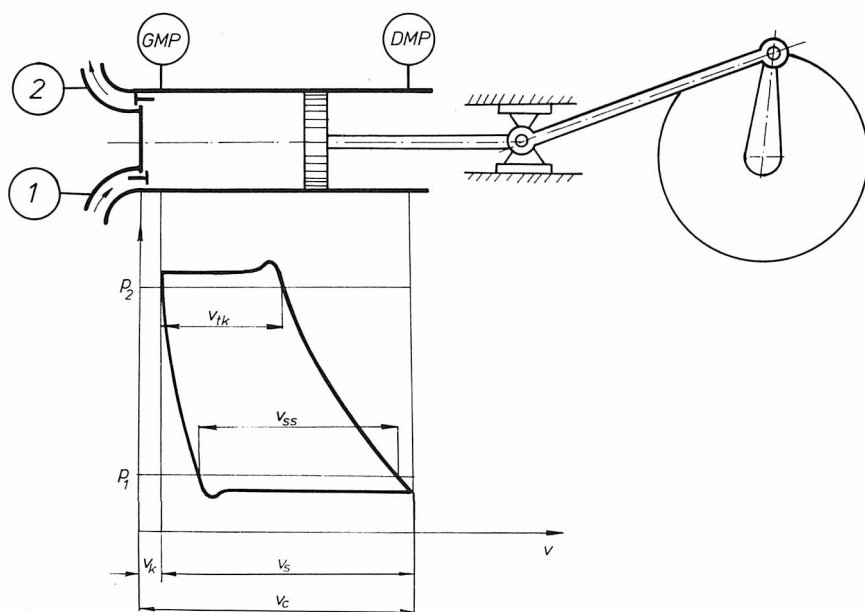
- tłokowe,
- rotodynamiczne,
- rotacyjne.

W sprężarkach rotacyjnych ciśnienie podwyższa się przez zmniejszenie objętości gazów dokonane w komorze sprężarki przez tłok wirujący. Proces przebiega podobnie jak w sprężarkach tłokowych, gdzie ruch tłoka jest posuwisto-zwrotny.

22.1. Sprężarki tłokowe

Zasadniczymi elementami konstrukcyjnymi sprężarki tłokowej są: cylinder z zaworami, tłok i mechanizm napędu. Schematycznie sprężarka taka jest przedstawiona na rys. 22.1.

Zawory w sprężarkach są zwykle samoczynne, tzn. otwierają się i zamykają pod wpływem różnicy ciśnienia. Zawór ssący otwiera się, gdy ciśnienie w cylindrze jest mniejsze niż w rurociągu ssącym 1 i zamyka się, gdy ciśnienie w cylindrze nieco wzrośnie. Zawór tłoczny otwiera się, gdy istnieje pewna nadwyżka ciśnienia w cylindrze nad ciśnieniem w rurociągu tłocznym 2, a zamyka, gdy ciśnienie w cylindrze nieco spadnie.



Rys. 22.1. Schemat sprężarki tłokowej i wykres pracy

Ze względów konstrukcyjnych każda sprężarka tłokowa ma tzw. objętość V_k kompresyjną. Jest to objętość, którą odcina w cylindrze tłok znajdujący się w górnym martwym położeniu (GMP). Powierzchnia tłoka przesuwając się między górnym martwym położeniem a dolnym wyznacza tzw. objętość skokową. Sumę objętości skokowej i kompresyjnej nazywamy objętością całkowitą V_c .

Pracę sprężarki rozpatrzmy od położenia, gdy tłok znajduje się w GMP po skończonym suwie wytłaczania czynnika. W położeniu tym w cylindrze znajduje się gaz o objętości V_k i ciśnieniu nieco wyższym od ciśnienia w rurociągu tłocznym 2. Ciśnienie to musi być nieco większe od ciśnienia w rurociągu tłocznym ze względu na dławienie czynnika przy wylocie. Ta nadwyżka ciśnienia jest konieczna, aby gaz wypływał z cylindra. Gdy tłok mija GMP, wówczas zawór tłoczny samoczynnie się zamyka i w cylindrze zaczyna rosnąć objętość gazu, a ciśnienie spada, aż do ciśnienia nieco mniejszego od p_1 , panującego w rurociągu ssącym. W chwili otwarcia zaworu jest wymagany nieco większy spadek ciśnienia, aby ze względu na bezwładność zaworu nadać mu ruch przyspieszony, a następnie podciśnienie w cylindrze maleje (ciśnienie wzrasta) o tyle tylko, aby wystarczyło do pokonania oporów przepływu w zaworze ssącym. Z chwilą otwarcia się zaworu ssącego zwiększenie objętości w cylindrze powoduje zassanie nowego gazu do cylindra. Ssanie kończy się w dolnym martwym położeniu (DMP). Zmiana kierunku przesuwania się tłoka powoduje zamknięcie zaworu ssącego i rozpoczyna się sprężanie zassanej porcji gazu. Oba zawory są zamknięte. Gdy wskutek kompresji ciśnienie gazu w cylindrze wzrośnie ponad ciśnienie w rurociągu tłocznym i to o tyle, że powstała nadwyżka

ciśnienia pokona bezwładność zaworu tłocznego powodując jego otwarcie, wówczas rozpoczyna się wytłaczanie sprężonego gazu z cylindra. W czasie wytłaczania ciśnienie w cylindrze nieco spada w stosunku do ciśnienia w chwili otwarcia się zaworu tłocznego, a nadwyżka ciśnienia utrzymuje się tylko ze względu na dławienie w zaworze tłocznym. Wytłaczanie sprężonego gazu trwa aż do GMP, po czym cykl pracy się powtarza.

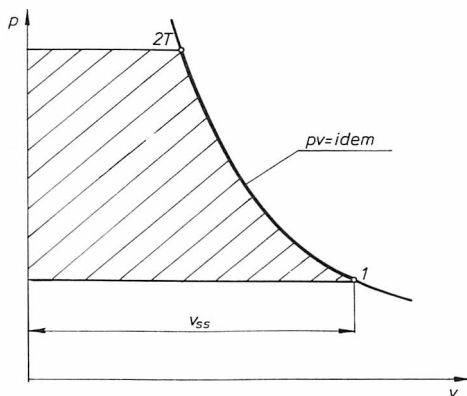
22.1.1. Sprawność sprężarki

Praca, jaką należy przekazać sprężonemu gazowi na cykl przemian i procesów zachodzących w sprężarce (na 1 obrót wału napędowego), równa się polu przedstawionemu na rys. 22.1 i nazywa się pracą indykowaną. Jest to praca, jaką wyznaczamy posługując się przyrządem zwanym indykatorem, określającym zależność między ciśnieniem gazu w cylindrze a położeniem tłoka. Pracę, którą należy przekazać wałowi napędowemu sprężarki, nazywamy pracą efektywną. Praca efektywna L_e jest większa od pracy indykowanej L_i o pracę oporów tarcia w łożyskach i mechanizmach napędu oraz tarcia tłoka o ścianki cylindra. Stosunek pracy indykowanej do efektywnej nazywamy sprawnością mechaniczną sprężarki i wyrażamy wzorem

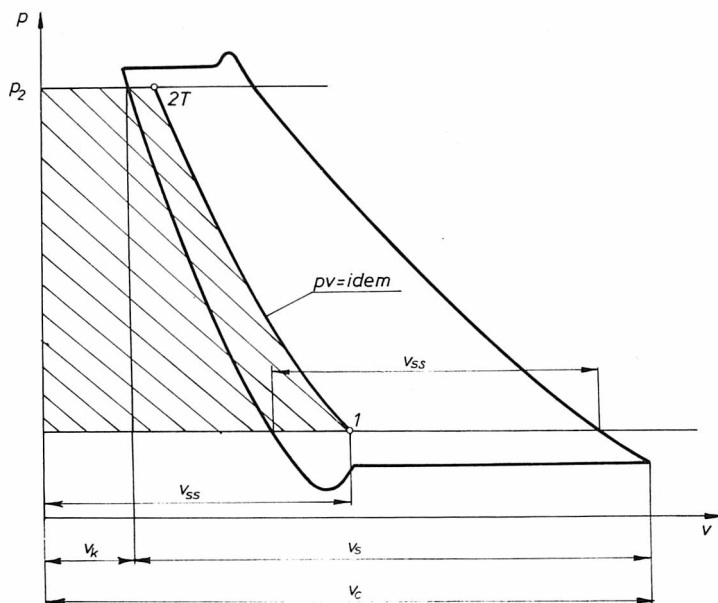
$$\eta_m = \frac{L_i}{L_e}. \quad (22.1)$$

Aby ocenić sprężarkę, porównujemy ją z tzw. sprężarką idealną. Zależnie od celu, jakiemu służy sprężarka, rozróżniamy idealną sprężarkę izotermiczną i adiabatyczną i zentropową.

Jeżeli celem sprężenia jest zwiększanie ciśnienia lub magazynowanie czynnika, to idealna będzie taka sprężarka, która wykona to zadanie przy minimalnym wkładzie pracy; będzie to odwracalna sprężarka izotermiczna (rys. 22.2). Sprężarka idealna jest szczelna i wykorzystuje całą objętość skokową do zassania czynnika, co jest możliwe wtedy, gdy objętość kompresyjna $V_k = 0$. Zasysa ona taką samą ilość czynnika na cykl co sprężarka rzeczywista. Idealna sprężarka izotermiczna wymaga chłodzenia. Stany 1 i 2 na rys. 22.2. i 22.3 są to stany czynnika o parametrach takich, jakie są odpowiednio w rurociągu ssącym i tłocznym. Jeśli celem sprężania jest podwyższenie temperatury, to sprężarki takie nie są



Rys. 22.2. Wykres pracy idealnej sprężarki izotermicznej



Rys. 22.3. Wykres indykatorowy sprężarki rzeczywistej i idealnej sprężarki izotermicznej: V_c – objętość całkowita, V_s – skokowa, V_k – kompresyjna, V_{ss} – zassania

chłodzone. Sprężarką idealną dla tego procesu będzie adiabatyczna sprężarka odwracalna, tj. izentropowa (rys. 22.4).

W układzie $T-s$ na rys. 22.5 przedstawiono pracę sprężarki idealnej izotermicznej i izentropowej. Pracę tę na podstawie równania I z.t. można wyrazić wzorami

$$L_{os} = I_{2s} - I_1, \quad (22.2)$$

$$L_{oT} = Q_{T1-2}. \quad (22.3)$$

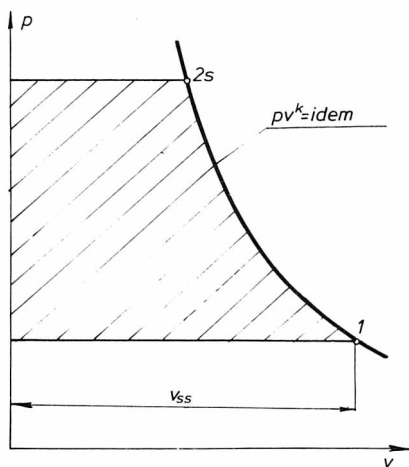
Sprawnością indykowaną sprężarki nazywamy stosunek pracy sprężarki idealnej do pracy indykowanej sprężarki rzeczywistej. Wynosi ona:

- dla sprężarek chłodzonych

$$\eta_{iT} = \frac{L_{oT}}{L_i} \quad (22.4)$$

- dla sprężarek niechłodzonych

$$\eta_{is} = \frac{L_{os}}{L_i} \quad (22.5)$$



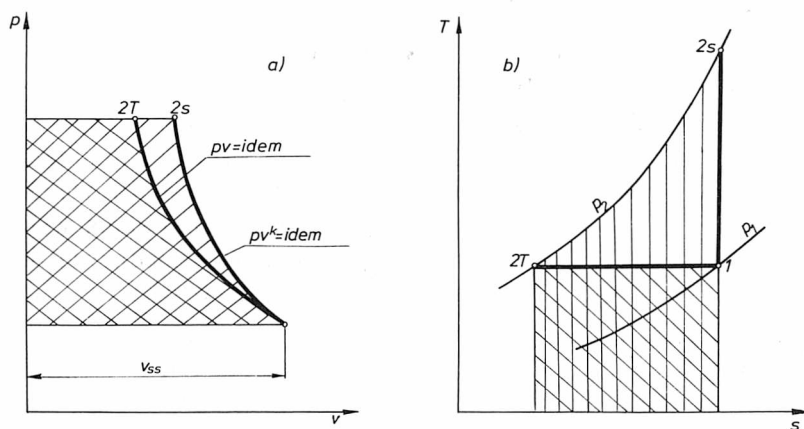
Rys. 22.4. Wykres pracy idealnej sprężarki izentropowej

Sprawnością efektywną (całkowitą) sprężarki nazywamy stosunek pracy sprężarki idealnej do pracy efektywnej, czyli

$$\eta_{eT} = \frac{L_{ot}}{L_e} = \frac{L_{oT}}{L_i} \frac{L_i}{L_e} = \eta_{iT} \eta_m, \quad (22.6)$$

lub

$$\eta_{es} = \frac{L_{os}}{L_e} = \frac{L_{os}}{L_i} \frac{L_i}{L_e} = \eta_{is} \eta_m. \quad (22.7)$$



Rys. 22.5. Porównanie prac idealnych sprężarek: izotermicznej i izentropowej: a – w układzie $p-v$, b – w układzie $T-s$; a –  – L_{oT} ,  – L_{os} , b –  L_{os} ,  – L_{oT}

22.1.2. Zdolność zassania sprężarki tłokowej

Przez zdolność zassania λ_z sprężarki rozumiemy stosunek ilości m czynnika, jaką wytłacza rzeczywiście sprężarka do ilości m_o , jaką wytłacza (a także i zassysa) sprężarka idealna o tej samej objętości V_s skokowej co sprężarka rzeczywista

$$\lambda_z = \left(\frac{m}{m_o} \right)_{V_s} = \left(\frac{V_{ss} \rho_{ss}}{V_o \rho_o} \right)_{V_s}. \quad (22.8)$$

Zdolność zassania można wyrazić wzorem

$$\lambda_z = \eta_v \eta_s, \quad (22.9)$$

w którym

η_v – sprawność volumetryczna (jest to stosunek objętości V_{ss} gazu, zassanej przez

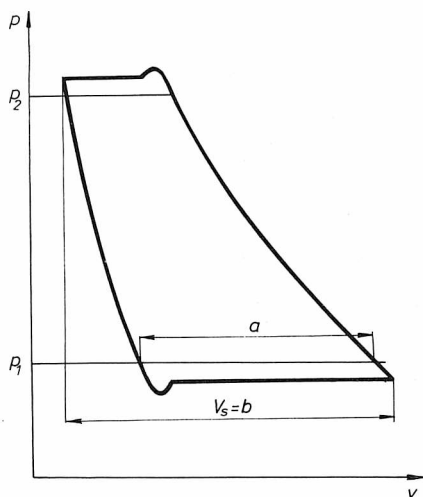
sprężarkę rzeczywistą, do objętości V_o , zassanej przez sprężarkę idealną o tej samej objętości skokowej),

η_s — czynnik uwzględniający wpływ zmiany gęstości gazu wskutek tzw. cieplnego oddziaływania ścianek,

ρ_{ss} — gęstość gazów zassanych przez sprężarkę rzeczywistą do cylindra w końcu suwu ssania,

ρ_o — gęstość gazów w rurociągu ssącym.

Sprawność volumetryczną można wyznaczyć z wykresu indykatorowego sprężarki (rys. 22.6)



Rys. 22.6. Wykres indykatorowy sprężarki rzeczywistej

$$\eta_v = \left(\frac{V_{ss}}{V_o} \right)_{v_s} = \frac{a}{b}, \quad (22.10)$$

gdzie a i b — odpowiednie odcinki na wykresie indykatorowym.

Zmiana gęstości gazu w cylindrze sprężarki w porównaniu z gęstością w rurociągu ssącym wynika z cieplnego oddziaływania ścianek. Dla szczelnej sprężarki przy niedużych zmianach temperatur stosuje się wzór

$$\eta_s \approx \frac{T_s}{T_{ss}}; \quad (22.11)$$

w którym

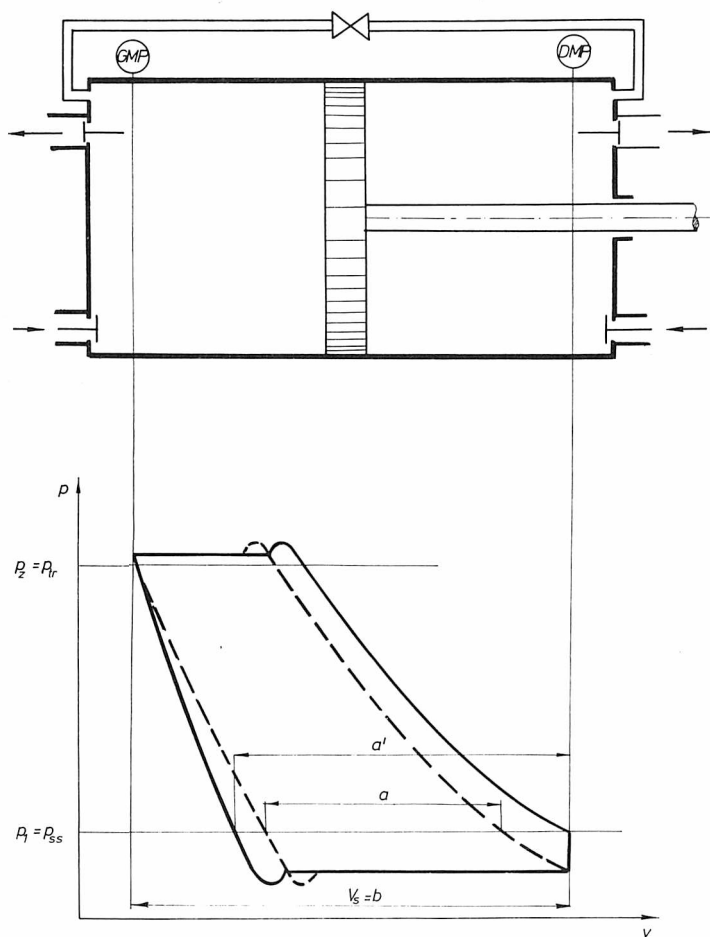
T_s — temperatura gazów w rurociągu ssącym,
 T_{ss} — temperatura gazów w cylindrze w końcu suwu ssania.

Współczynnik η_s uwzględnia także wpływ nieszczelności sprężarki i wyznacza się go eksperymentalnie mierząc zdolność zasysania λ_z i wyznaczając z wykresu indykowanego sprawność volumetryczną η_v . Aby zwiększyć zdolność zasysania dwustronnie działającej sprężarki, stosuje się tzw. rurociąg wyrównawczy.

Na rysunku 22.7 pokazano przebieg wykresu indykatorowego jednej strony sprężarki tłokowej dwustronnie działającej z rurociągiem i zaworem wyrównawczym. Linia kreskowana oznacza przebieg wykresu bez rurociągu.

Linia ekspansji gazów pozostałych w przestrzeni kompresyjnej jest bardziej stroma, gdyż część gazów z tej przestrzeni przepływa na stronę ssącą po drugiej stronie tłoka, podnosząc tam ciśnienie w cylindrze w końcu suwu ssania. Dlatego $a' > a$ przy tej samej objętości skokowej $V_s = b$, widać to na rys. 22.7.

Wynika stąd, że sprawność volumetryczna sprężarki z rurociągiem wyrównawczym jest większa, a więc większa jest także zdolność zassania takiej sprężarki.



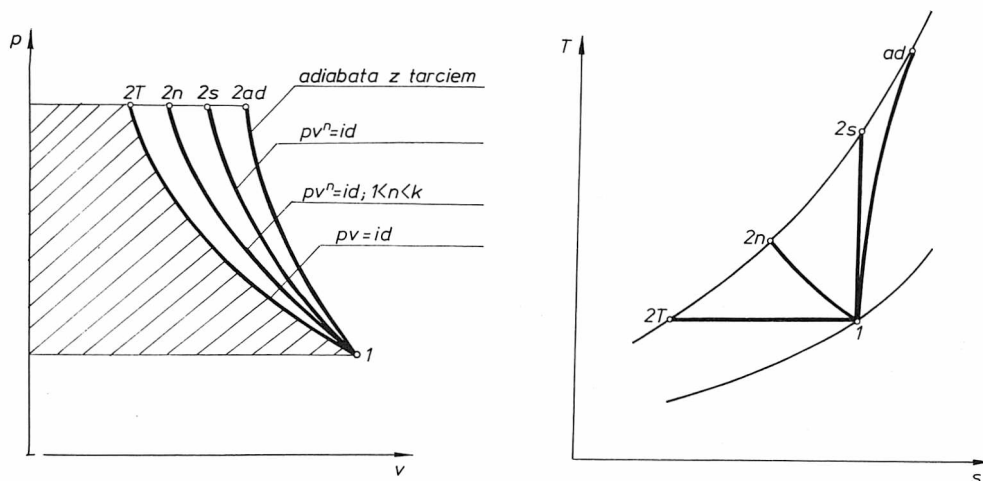
Rys. 22.7. Dwustronnie działająca sprężarka tłokowa z rurociągiem i zaworem wyrównawczym (schemat i wykres indykatorowy strony odkorbowej)

22.1.3. Praca sprężania

Sprężarką wymagającą minimalnej pracy do uzyskania tego samego stosunku sprężania p_2/p_1 danej ilości gazu jest idealna sprężarka izotermiczna. Stosujemy tam maksymalne ochłodzenie czynnika do temperatury otoczenia, tj. temperatury podczas ssania. Ochłodzenie poniżej temperatury otoczenia wymaga zwiększenia pracy (por. urządzenia chłodnicze). W sprężarkach rzeczywistych, nawet podczas intensywnego chłodzenia cylindra podczas sprężania, gaz nie osiąga temperatury otoczenia, a więc sprężanie nie jest izotermiczne. Maksymalną temperaturę pod

koniec kompresji uzyskuje czynnik podczas sprężania adiabatycznego (wyższą temperaturę można osiągnąć tylko w przypadku dogrzewania czynnika od zewnątrz podczas sprężania).

Z rysunku 22.8 przedstawiającym przebieg sprężania w układzie $p-v$ w postaci politropowej bez chłodzenia, z częściowym chłodzeniem oraz z pełnym dochłodze-



Rys. 22.8. Przebieg politropowego sprężania w układach $p-v$ i $T-s$;

▨ — minimalne zapotrzebowanie pracy

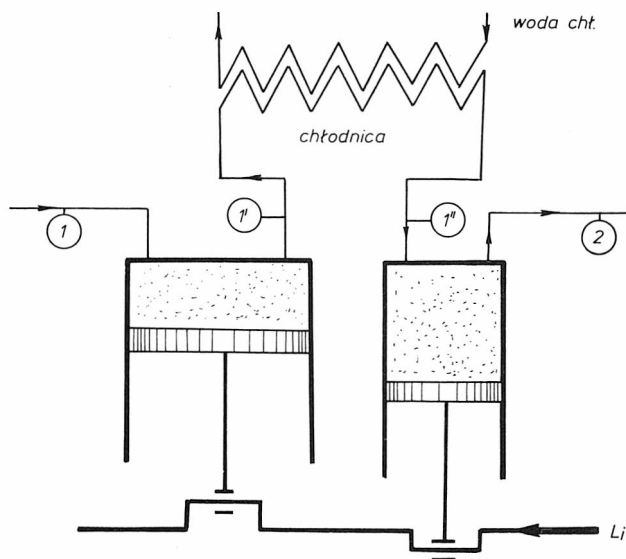
niem do temperatury otoczenia widać, że im wyższa temperatura w końcu sprężania, tym większa jest praca sprężania. Nakreślono także przebieg sprężania adiabatycznego rzeczywistego (z tarcie).

22.1.4. Sprężarki wielostopniowe

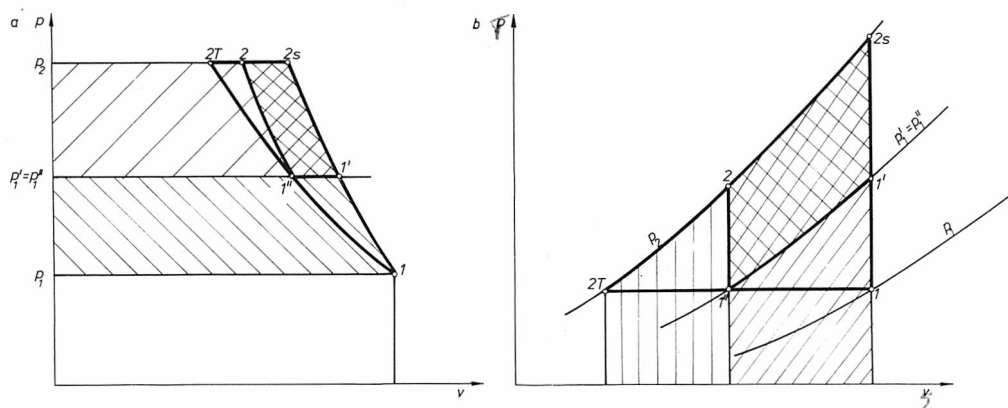
Przy większym stosunku sprężania p_2/p_1 stosujemy tzw. sprężanie wielostopniowe, w sprężarkach wielostopniowych (rys. 22.9). Stosowanie stopni sprężania umożliwia intensywne chłodzenie międzystopniowe, przez co poprawia się sprawność indykowaną sprężarki (rys. 22.10) i zwiększa zdolność zassania. Stosowanie stopni umożliwia bardziej zwartą konstrukcję kompresora i unikanie zbyt wysokich temperatur.

Podział sprężania na stopnie odbywa się tak, aby praca sprężania każdego stopnia była równa. Z tego warunku wynika zależność określająca stosunek sprężania ε dla poszczególnych stopni przy podziale sprężania na z stopni

$$\varepsilon = z \sqrt{\frac{p_2}{p_1}}. \quad (22.12)$$

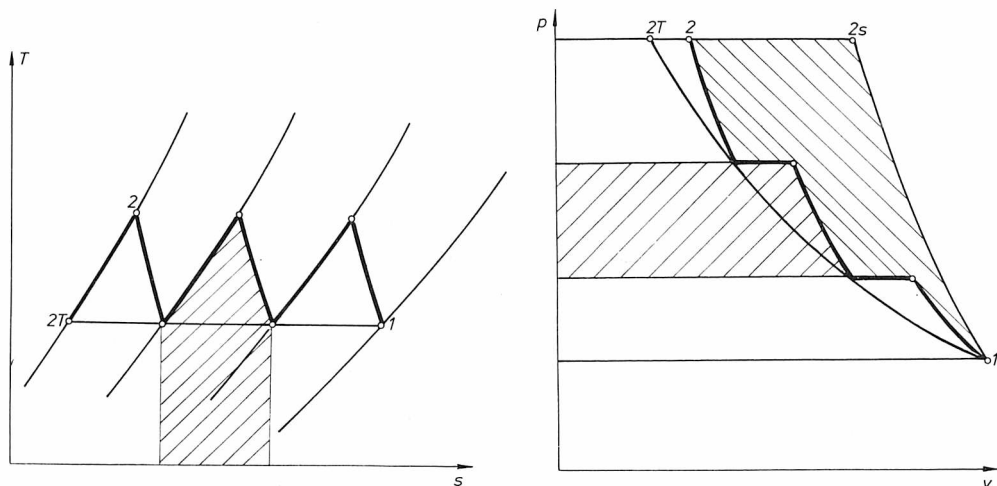


Rys. 22.9. Schemat dwustopniowej sprężarki z chłodnicą międzystopniową:
a – chłodnica, b – woda chłodząca



Rys. 22.10. Odwzorowanie sprężania w układach $p-v$ i $T-s$ w dwustopniowej sprężarce izentropowej z chłodzeniem międzystopniowym; a –  – zysk pracy,  – praca I stopnia sprężarki,  – praca II stopnia sprężarki, b –  – zysk pracy,  – praca I stopnia sprężarki,  – praca II stopnia sprężarki

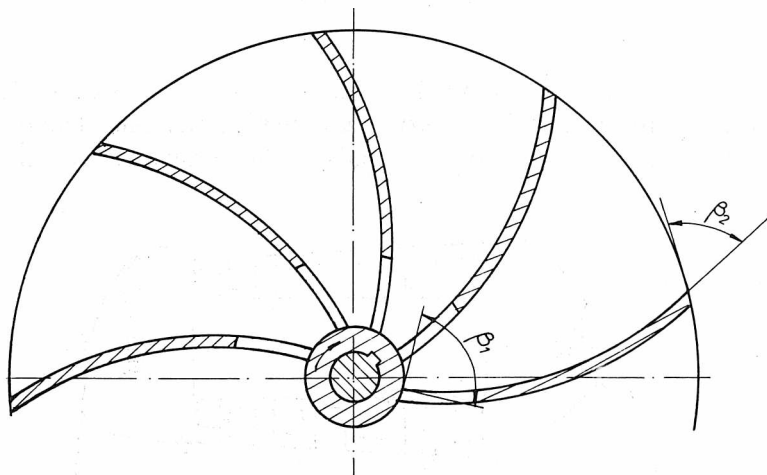
Jeśli oprócz chłodzenia międzystopniowego stosuje się także chłodzenie cylindra, to sprężanie będzie przebiegać jak na wykresie przedstawionym na rys. 22.11.



wielostopniowych sprężarek rotodynamicznych jest niewielki (w granicach $p_2/p_1 = 1,25-1,20$ i mniej). Aby uzyskać wyższy stosunek sprężania, należy stosować wiele stopni. Wielostopniowa sprężarka rotodynamiczna nazywa się turbosprężarką, a gdy są niższe stosunki sprężania — turbodmuchawą. Zależnie od kierunku przepływu gazu w wirniku rozróżniamy sprężarki promieniowe (jeśli ruch odbywa się promieniowo w stosunku do osi wirnika) i osiowe (jeśli równoległe do tej osi). Jednostopniowa turbodmuchawa nazywa się wentylatorem, jeżeli przyrost ciśnienia nie przekracza 100 mm H₂O.

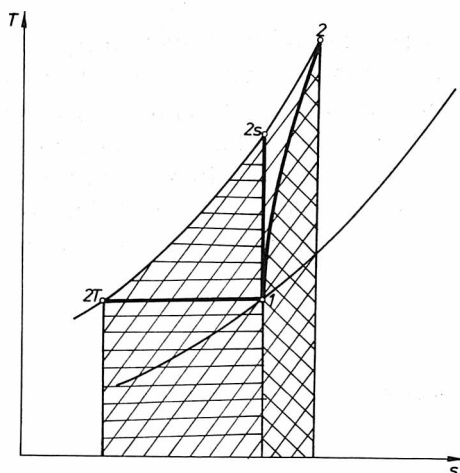
22.2.1. Sprężarki promieniowe

W kanale wirnika promieniowego (rys. 22.13) następuje przyspieszenie gazu i częściowe jego sprężanie. Wysokość sprężania w kanale wirnika zależy od prędkości obrotowej, średnicy wirnika i kształtu kanału łopatkowego. Kształt kanału łopatkowego wyznaczają liczba łopatek oraz kąty na wlocie i wylocie kanału β_1 i β_2 . Kąt β_2 może być mniejszy, równy i większy od kąta prostego. Im większy kąt β_2 , tym większe sprężenie uzyskuje się w samym wirniku (wtedy jest zmniejszona wydajność). Głównym jednak zadaniem wirnika jest nadanie dużej prędkości gazowi.

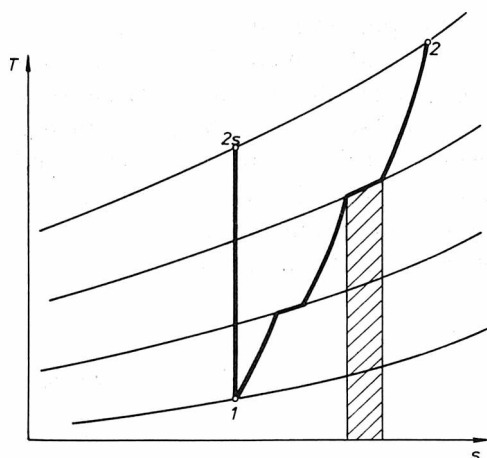


Rys. 22.13. Kanały łopatkowe wirnika wentylatora

Zasadniczy proces sprężania odbywa się w statorze. Kanał zbiorczy statora musi być odpowiednio ukształtowany w postaci tzw. dyfuzora — kanału, w którym przez wyhamowanie prędkości uzyskuje się wzrost ciśnienia (i entalpii) (rys. 22.14 i 22.15).



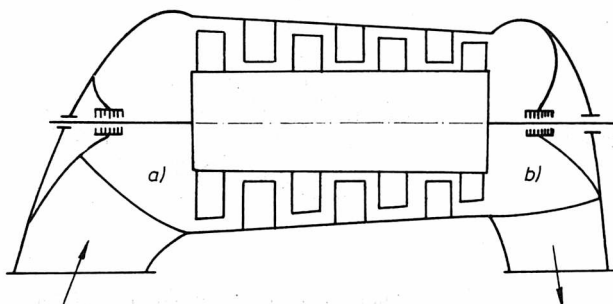
Rys. 22.14. Proces sprężania adiabatycznego w sprężarce jednostopniowej;  – praca sprężania adiabatycznego i izentropowego,  – ciepło tarcia,  – praca sprężania adiabatycznego z tarciem



Rys. 22.15. Proces sprężania w adiabatycznej sprężarce trójstopniowej;  – ciepło tarcia w kanałach międzystopniowych

22.2.2. Sprężarki osiowe

Na rysunku 22.16 przedstawiono 4-stopniową sprężarkę osiową. Kanał wlotowy jest uformowany w kształcie dyszy z kierownicą wstępną, kanał wylotowy w kształcie dyfuzora. Sprężarki osiowe mają duże sprawności dochodzące do $\eta_{is} = 0,9$.

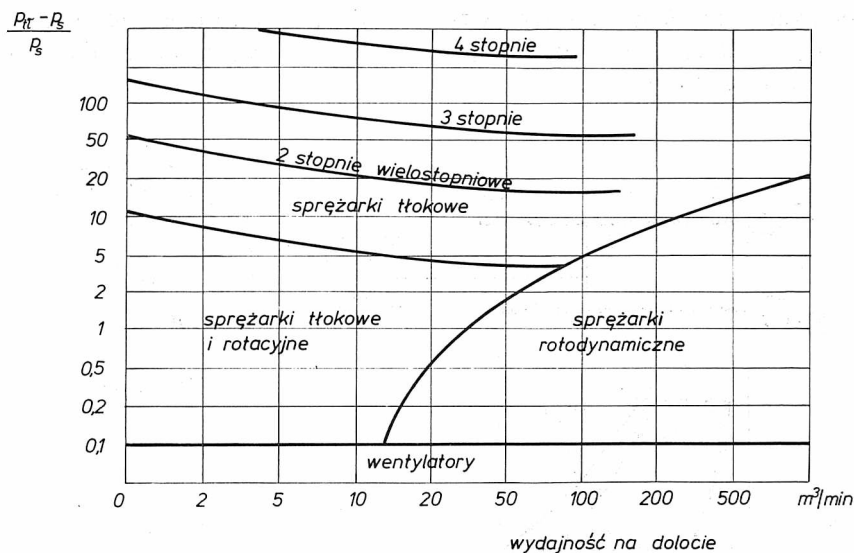


Rys. 22.16. Schematyczny rysunek turbosprężarki osiowej: a – dysza, b – dyfuzor

Po odwróceniu kierunku przepływu gazu sprężarka osiowa z powodzeniem może pracować jako turbina.

22.3. Zakresy stosowania różnych typów sprężarek

Sprężarki tłokowe, szczególnie wielostopniowe, łatwo wytwarzają wysokie stosunki sprężania, jednak wydajność ich jest ograniczona obrotami i pojemnością cylindra. Wentylatory przy małym stosunku sprężania mogą przetłaczać bardzo duże ilości czynnika. Gdy zależy nam na dużych wydajnościach, przy niezbyt dużym stosunku sprężania, wówczas stosujemy turbosprężarki. Na rysunku 22.17 przedstawiono orientacyjne zakresy stosowania poszczególnych typów sprężarek.



Rys. 22.17. Zakresy stosowalności sprężarek: p_t — ciśnienie tłoczenia, p_s — ciśnienie ssania

23. Silniki parowe

W technice stosuje się tłokowe silniki parowe, zwane popularnie *maszynami parowymi* i wirnikowe silniki parowe, tzw. *turbiny*.

W lokalnych siłowniach zakładowych o gospodarce skojarzonej, o mocach nie większych niż kilka MW, stosuje się tłokowe silniki parowe. W celu uzyskania dużych mocy, w zakładach energetycznych, elektrowniach stosuje się wyłącznie turbiny parowe. Moc produkowanych obecnie turbin dochodzi do 1500 MW.

Zależnie od warunków, w jakich ma pracować silnik parowy, rozróżniamy silniki:

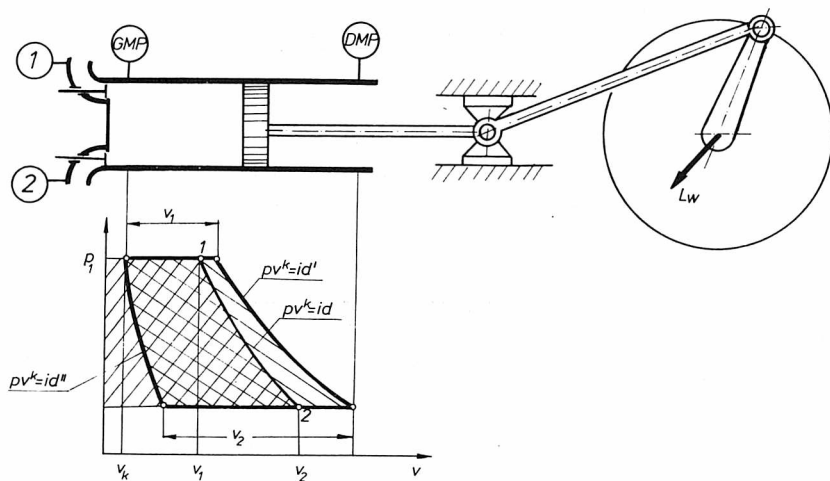
a) przeciwprężne, jeśli ciśnienie pary wylotowej jest większe niż ciśnienie otoczenia,

b) wydmuchowe, gdy para wylotowa o ciśnieniu otoczenia ulatnia się do atmosfery,

c) kondensacyjne, gdy ciśnienie pary wylotowej z silnika jest mniejsze niż ciśnienie otoczenia.

23.1. Tłokowe silniki parowe

Na rysunku 23.1 przedstawiono schematycznie silnik parowy. W silniku idealnym nie ma przestrzeni kompresyjnej, nieszczelności, tarcia i silnik taki jest doskonale izolowany. Silnik wzorcowy tym różni się od idealnego, że ma przestrzeń kompresyjną V_K . Rzeczywiste silniki parowe są zwykle wykonywane jako dwustronnie działające (rys. 23.2).

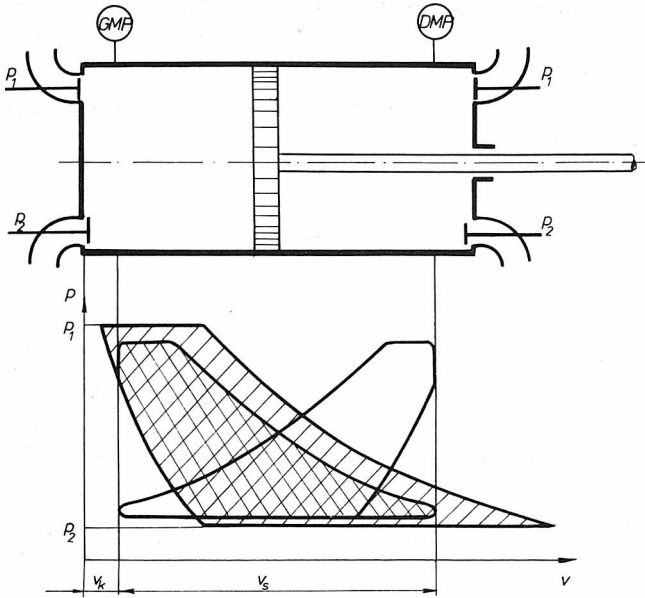


Rys. 23.1. Schemat i wykres indykatorowy wzorcowego jednostronnie działającego tłokowego silnika parowego oraz idealnego;  - L_w ,  - L_o ,  = 

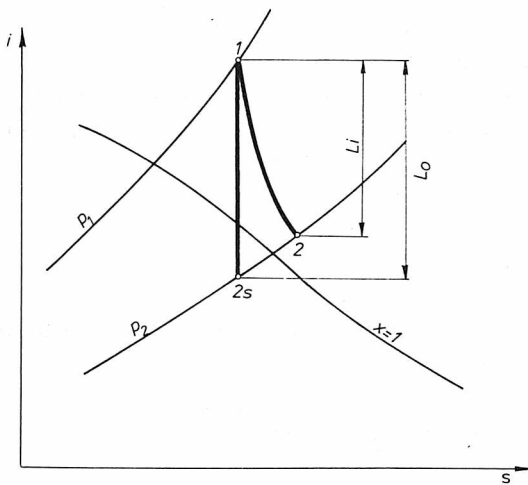
Sprawność indykowana silnika jest to stosunek pracy indykowanej L_i silnika rzeczywistego do pracy L_o silnika idealnego (por. rys. 23.3)

$$\eta_i = \frac{L_i}{L_o} \quad (23.1)$$

Tłokowy silnik parowy ze względu na konstrukcję zaworu wylotowego (mały przekrój otworu) w małym stopniu wykorzystuje próżnię za silnikiem, wytworzoną zwykle przez tzw. skraplacz mieszkankowy, w którym zachodzi mieszanie wody chłodzącej z parą. Z tego względu, obecnie aby polepszyć sprawność obiegu, nie



Rys. 23.2. Schemat i wykresy indykatorowe rzeczywistego i wzorcowego dwustronnie działającego tłokowego silnika parowego;  – L_w ,  – L_i



Rys. 23.3. Przebieg ekspansji w idealnym i rzeczywistym silniku parowym w $i-s$

stosuje się układu kondensacyjnych siłowni parowych z silnikiem tłokowym. Stosowane obecnie tłokowe silniki parowe pracują zwykle jako przeciwpiężne w układach o gospodarce skojarzonej. Parę wylotową z maszyny parowej wykorzystuje się do technologicznych celów grzewczych. Sprawność obiegu takiego układu jest duża (por. p. 21.3.6).

Ekspansja w tłokowym silniku parowym jest okresowa (przez pewien kąt obrotu wału korbowego w każdym obrocie).

23.2. Turbiny

Konstrukcja turbiny składa się z wirnika wyposażonego w łopatki i obudowy z dyszami kierującymi, tzw. kierownicami, ułożonymi w wieńce. Przynależna para wieńca kierownic i wirnika nazywa się stopniem turbiny. Obecnie budowane turbiny są wielostopniowe. Pierwszą jednostopniową turbinę parową zbudował de Laval w 1883 r. W turbinie, w odróżnieniu od silnika tłokowego, ekspansja pary jest ciągła.

W turbinie, ze względu na duży przekrój wylotowy, może nastąpić ekspansja pary do bardzo niskich ciśnień uzyskiwanych w skraplaczu (tu zwykle powierzchniowym)*). Pozwala to na realizację sprawnych obiegów siłowni kondensacyjnych w elektrowniach.

Turbiny dzielimy na akcyjne i reakcyjne, osiowe i promieniowe, jednokadłubowe i wielokadłubowe, niezależnie od podziału omówionego w rozdz. 23.

W turbinie akcyjnej (rys. 23.4) ciśnienie pary przed i za wirnikiem jest takie samo, nie licząc oporów przepływu przez łopatki, tzn. że ekspansja pary i jej przyspieszenie odbywa się tylko w kierownicach, a w kanale łopatkowym zmienia się kierunek przepływu pary i przy prawie stałej prędkości w względnej spada prędkość c bezwzględna (por. rys. 23.9).

W turbinie reakcyjnej ekspansja odbywa się częściowo w kierownicach, a częściowo w kanałach łopatkowych, co poznać po kształcie łopatek wirnika (rys. 23.5). Stosunek spadku entalpii w wirniku do spadku entalpii w stopniu (rys. 23.6 i 23.7) nazywamy stopniem reakcyjności ρ_r turbiny

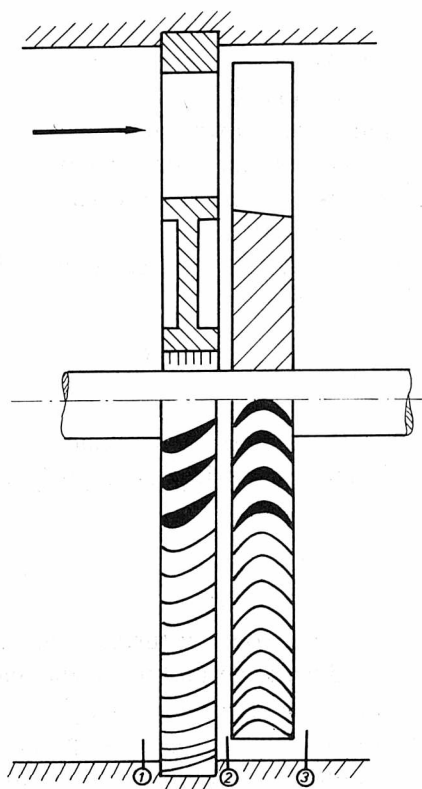
$$\rho_r = \frac{H_w}{H} \quad (23.2)$$

Dla turbiny akcyjnej stopień reakcyjności równy jest zeru.

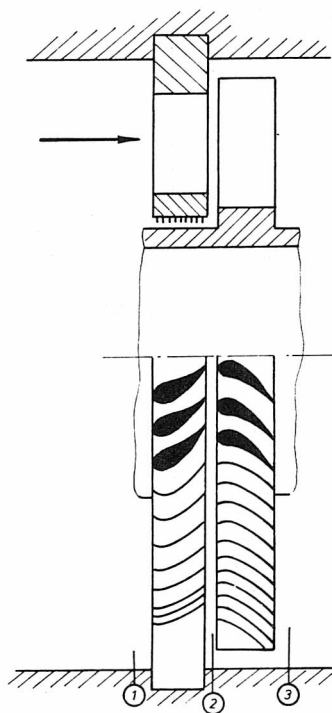
Z bilansu wieńca wirnika łopatkowego (rys. 23.8), znajdującego się w stanie ustalonym ($\Delta E_u = 0$), wynika

$$\dot{m} \left(i_2 + \frac{c_2^2}{2} \right) = \dot{m} \left(i_3 + \frac{c_3^2}{2} \right) + N_u, \quad (23.3)$$

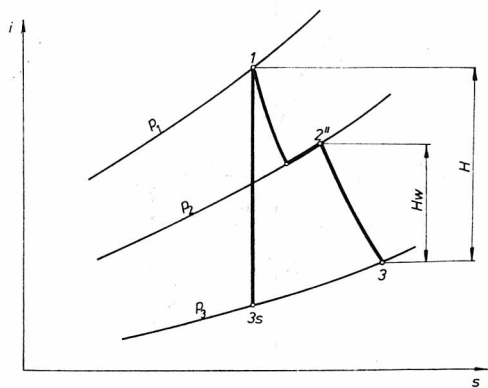
* O wymiennikach ciepła patrz [7].



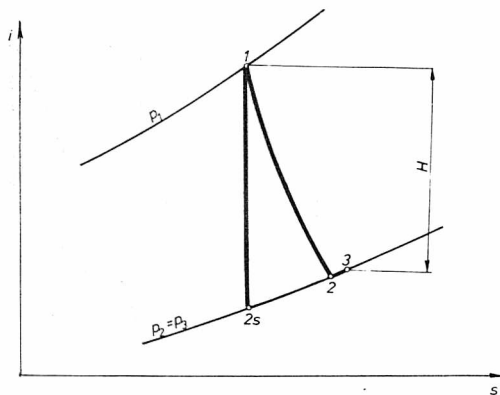
Rys. 23.4. Stopień osiowej turbiny akcyjnej



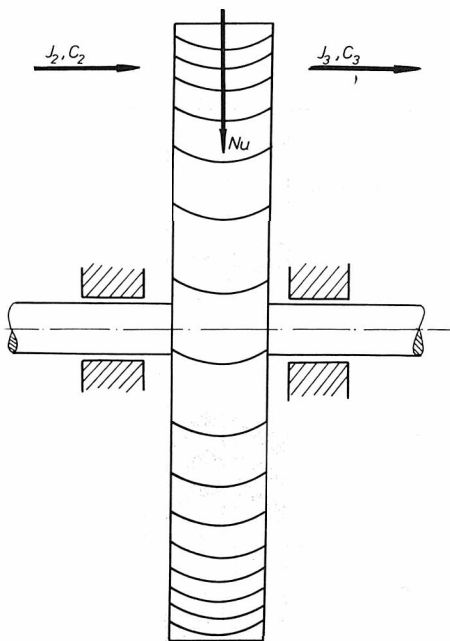
Rys. 23.5. Stopień osiowej turbiny reakcyjnej



Rys. 23.6. Ekspansja w stopniu turbiny reakcyjnej



Rys. 23.7. Ekspansja w stopniu turbiny akcyjnej



Rys. 23.8. Bilans energii wirnika turbiny

w którym

c_2, c_3 — prędkości pary przy wlocie i wylocie z łopatek,

N_u — moc obwodowa (moc taką otrzymalibyśmy na wale turbiny, gdyby wirnik obracał się w ośrodku bez-tarciowym).

Z równania (23.3) obliczymy właściwą pracę obwodową

$$l_u = i_2 - i_3 + \frac{c_2^2 - c_3^2}{2}. \quad (23.4)$$

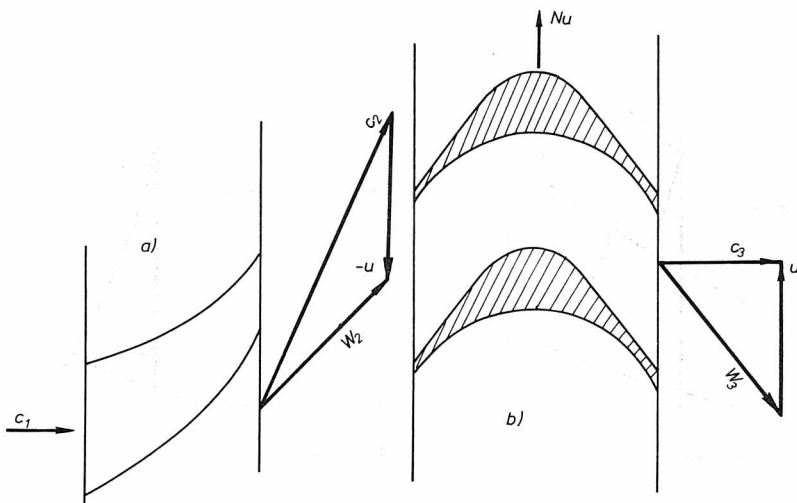
W turbinie akcyjnej w kanałach łopatkowych nie ma ekspansji pary, czyli $i_2 \approx i_3$, wtedy

$$l_u = \frac{c_2^2 - c_3^2}{2}, \quad (23.5)$$

a więc praca obwodowa w turbinie akcyjnej równa się spadkowi energii kinetycznej pary.

Dla danej prędkości początkowej c_2 , wartość c_3 wyznacza się z tzw. trójkątów prędkości

(rys. 23.9). Moc wewnętrzna turbiny jest mniejsza od mocy obwodowej o straty mocy wskutek tarcia wewnątrz turbiny (rys. 23.10). Sprawność wewnętrzna turbiny



Rys. 23.9. Trójkąty prędkości w turbinie akcyjnej: a — kierownica, b — wirnik

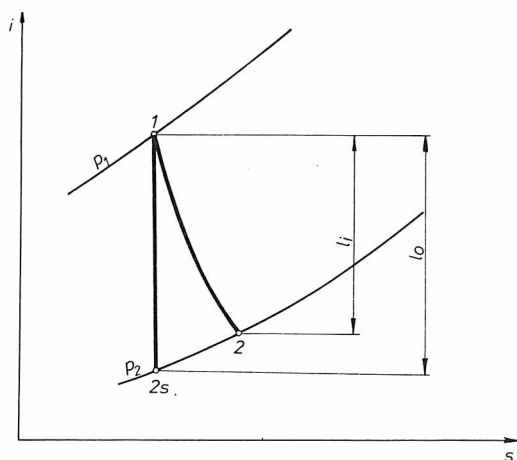
jest to stosunek pracy l_i wewnętrznej do pracy l_o turbiny idealnej, tj. szczelnej, beztarciowej i doskonale izolowanej

$$\eta_i = \frac{l_i}{l_o} = \frac{N_i}{N_o}, \quad (23.6)$$

przy czym

$N_i = \dot{m} l_i$ — moc wewnętrzna turbiny,

N_o — moc turbiny idealnej.



Rys. 23.10. Praca wewnętrzna turbiny idealnej i rzeczywistej w układzie $i-s$

Moc N_e przekazana wałowi turbiny, tzw. moc efektywna, jest pomniejszona w stosunku do mocy wewnętrznej z powodu oporów tarcia w łożyskach turbiny oraz mocy zużytej na napęd mechanizmów związanych z turbiną (np. pompa olejowa). O wielkości strat mocy w łożyskach i mechanizmach świadczy sprawność mechaniczna turbiny, która jest określona jako stosunek mocy efektywnej do mocy wewnętrznej turbiny

$$\eta_m = \frac{N_e}{N_i}. \quad (23.7)$$

24. Urządzenia chłodnicze (ziębnicze); pompy ciepła

Obniżenie temperatury ciała do temperatury otoczenia nie wymaga specjalnych urządzeń. Można tego dokonać np. przez bezpośrednie chłodzenie powietrzem lub wodą o temperaturze otoczenia. Natomiast obniżenia temperatury ciał poniżej temperatury otoczenia w podobny sposób dokonać nie można, byłoby to sprzeczne

z drugą zasadą termodynamiki. Obniżenie temperatury ciał poniżej temperatury otoczenia wymaga specjalnych urządzeń zwanych urządzeniami chłodniczymi. Jest tendencja, by obniżanie temperatury ciał podzielić na dwa procesy – chłodzenie jako proces obniżania temperatury ciał do temperatury otoczenia i ziębienie, czyli obniżanie temperatury ciał poniżej temperatury otoczenia. Obecnie urządzenia powodujące obniżanie temperatury ciał poniżej temperatury otoczenia powszechnie nazywa się urządzeniami chłodniczymi lub ziębniczymi. Małe urządzenia chłodnicze nazywa się chłodziarkami (ziębiarkami) lub tradycyjnie lodówkami, od pierwszych urządzeń, w których wychłodzenie następowało za pomocą lodu. Ze względu na konstrukcję urządzenia chłodnicze dzieli się na:

- a) sprężarkowe,
- b) absorpcyjne.

Absorpcyjne urządzenia chłodnicze mogą być dwuskładnikowe i trójskładnikowe z tzw. gazem obojętnym.

Chłodziarki sprężarkowe, w których obieg jest realizowany przez czynnik przechodzący przemiany fazowe (gaz–para), nazywamy chłodziarkami parowymi.

Do tzw. głębokiego wychłodzenia jako czynnik obiegowy można stosować propan i etan oraz gaz nie przechodzący przemian fazowych. Chłodziarki, w których stosujemy taki czynnik obiegowy, nazywamy chłodziarkami gazowymi.

Lewobieżne urządzenie obiegowe może mieć inny cel niż wychłodzenie pomieszczenia lub jakiegoś ciała. Celem tym może być grzanie pomieszczenia lub ciała czynnikiem obiegowym, gdy ma on wysoką temperaturę. Urządzenie, w którym ciepło do grzania pobiera się ze źródła o niższej temperaturze (źródła dolnego) i przekazuje do grzanego pomieszczenia (źródła górnego) przez realizację obiegu lewobieżnego, nazywamy pompą ciepła. Urządzeniem tym może być chłodziarka, w której dolnym źródłem jest otoczenie.

24.1. Sprężarkowe urządzenia chłodnicze

W urządzeniach tego typu są stosowane obiegi lewobieżne, tzw. chłodnicze.

Jako czynnika obiegowego używa się gazów, które podczas obiegu nie zmieniają stanu skupienia, i czynników, które w czasie obiegu przechodzą przemiany fazowe, czyli par.

Dobry obiegowy czynnik chłodniczy ma następujące właściwości: niską temperaturę krzepnięcia lub zestalenia (w zakresie ciśnień stosowanych w urządzeniach chłodniczych), duże ciepło parowania (przez to potrzeba mniej czynnika), małą objętość właściwą par (małe wymiary sprężarki), nie jest trujący, jest niekorodujący i tani.

Z częściej stosowanych czynników chłodniczych należy wymienić: amoniak (NH_3), chlorek metylu (CH_2Cl_2), dwutlenek siarki (SO_2), dwutlenek węgla (CO_2),

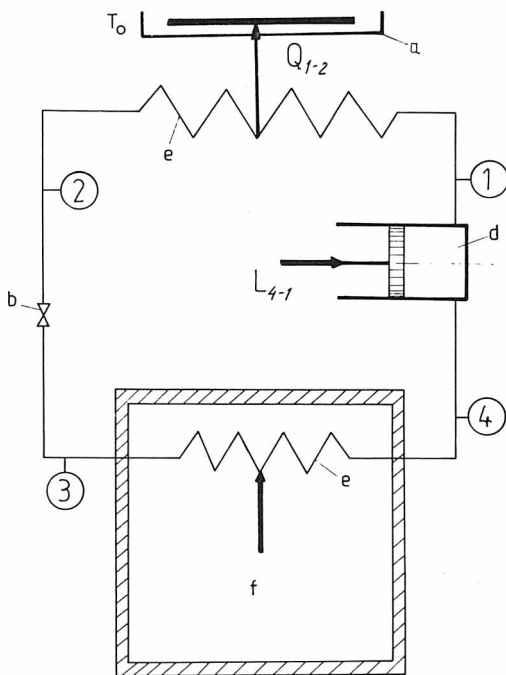
propan (C_3H_8), etan (C_2H_6) i fluorochlorowe pochodne niższych węglowodorów, tzw. freony.

W przemysłowych urządzeniach chłodniczych stosuje się zwykle amoniak, mimo że jest trujący i silnie korodujący miedź oraz jej stopy, ale jest tani i ma największe z wymienionych czynników chłodniczych ciepło parowania. Wszystkie elementy stykające się z amoniakiem są wykonane ze stali.

Urządzenia do silnego wychładzania są wypełnione etanem lub propanem. Małe domowe urządzenia chłodnicze i w lokalach użyteczności publicznej — freonem. Dobre właściwości chłodnicze ma dwutlenek węgla, lecz ze względu na mały współczynnik przejmowania ciepła^{*)} par CO_2 skraplacz musi mieć duże wymiary.

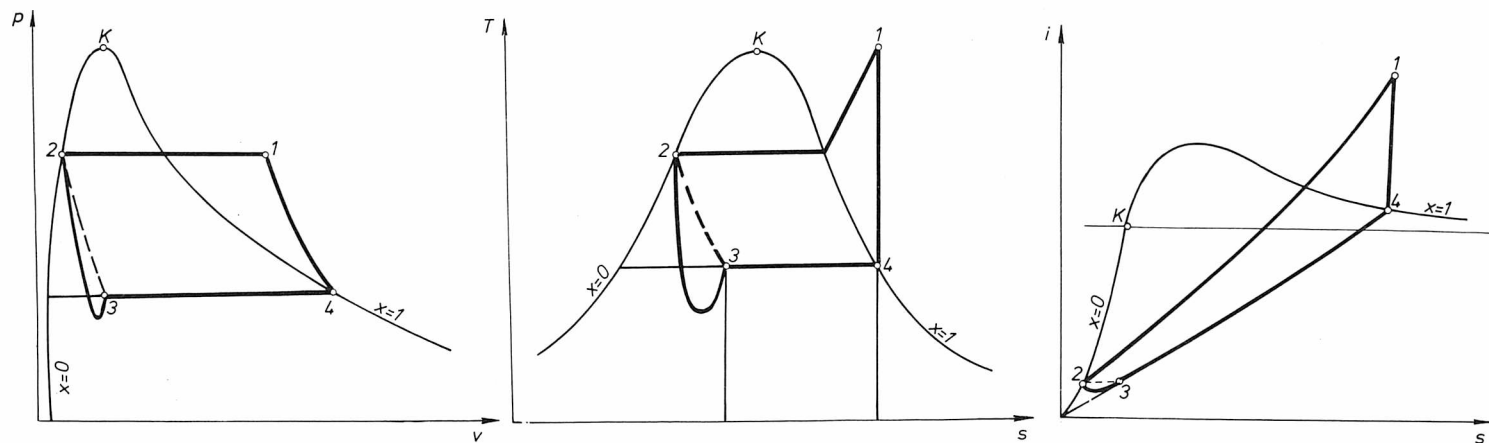
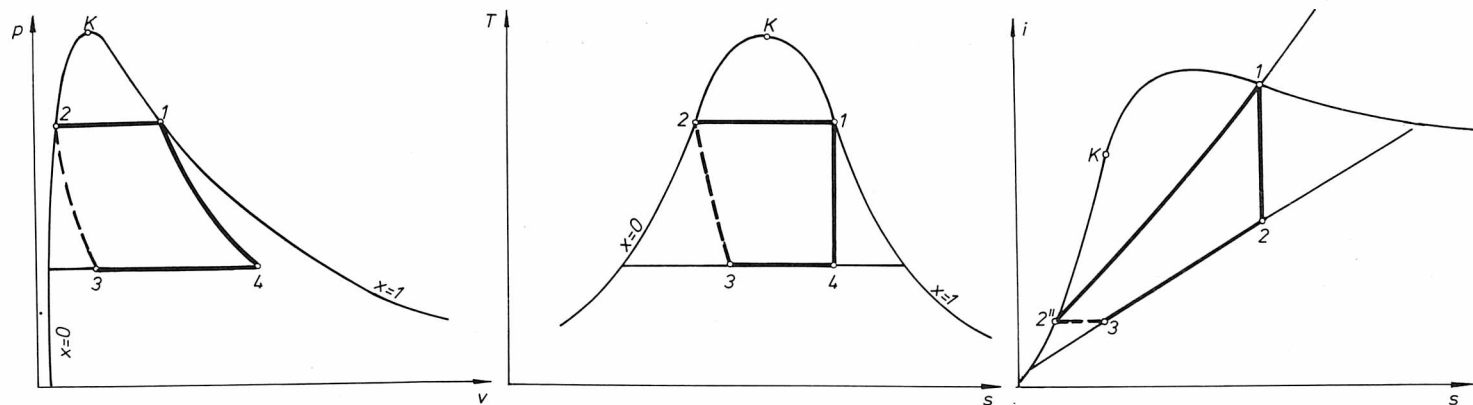
Najczęściej stosowane sprężarkowe urządzenia chłodnicze przedstawiono schematycznie na rys. 24.1. Składa się ono z następujących elementów zasadniczych: sprężarki, skraplacza, zaworu dławiącego, parownika i pomieszczenia chłodniczego, tzw. komory chłodniczej. Sprężony w sprężarce czynnik obiegowy zwiększa swoje ciśnienie i temperaturę osiągając stan 1, po czym wpływa do skraplacza. Skraplacz jest to powierzchniowy wymiennik ciepła, w którym pary czynnika obiegowego podlegają skropleniu dzięki chłodzeniu wodą lub powietrzem przez przegrodę rozgraniczającą; dla wody gładką, dla powietrza zwykle żebrowaną. Skroplony czynnik obiegowy o stanie 2 podlega ekspansji w zaworze dławiącym osiągając stan 3. Na skutek dławienia ciśnienie czynnika obiegowego spada i częściowo czynnik ten odparowuje. Powoduje to obniżenie temperatury nasyceń, która jest zależna tylko od ciśnienia. Zimny czynnik obiegowy wpływa do parownika, gdzie pobierając ciepło z komory chłodniczej wychładza ją. Odparowany w parowniku czynnik obiegowy osiąga stan 4 pary nasyconej suchej. Powstałą parę zasysa sprężarka i spręża do stanu 1, po czym cykl się powtarza.

Porównawczym obiegiem dla omówionego cyklu przemian będzie obieg Lindego, jeśli przyjmimy, że sprężanie jest adiabatyczne i izentropowe, nie ma strat



Rys. 24.1. Schemat chłodziarki sprężarkowej: a — woda chłodząca, b — zawór dławiący, c — skraplacz, d — sprężarka, e — parownik, f — komora chłodnicza

^{*)} Współczynnik ten omówiono w publikacji [7].

Rys. 24.2. Obieg Lindego w układzie $p-v$, $T-s$ oraz $i-s$ Rys. 24.3. Mokry obieg Lindego w układach $p-v$, $T-s$ oraz $i-s$

ciśnienia (dławienia) w rurociągach, w skraplaczu i parowniku, a dławienie występuje tylko w zaworze dławiącym.

Linia 1–2 (rys. 24.2) przedstawia przemianę izobarycznego skroplenia par wtłoczonych do skraplacza przez kompresor. Przybliżony przebieg przemian 2–3 dławienia adiabatycznego na rys. 24.2 jest pociągnięty linią ciągłą, linia przerywana oznacza przebieg izentalpy. Stany 2 i 3 leżą na tej samej izentalpie, co jest charakterystyczne dla dławienia izentalpowego (p. 13.1.5.2). Przemiana 3–4 (rys. 24.2) jest realizowana w parowniku jako izobaryczne odparowanie mokrej i zimnej pary wpływającej do parownika. Po całkowitym odparowaniu para ta zostaje przez sprężarkę zassana i adiabatycznie beztarciowo sprężona do stanu 1.

Jeśli do kompresora wpływa para mokra i po sprężeniu jej stan końcowy leży nadal w obszarze pary nasyconej, to obieg nazywa się mokrym obiegiem Lindego (rys. 24.3).

Sprawność chłodzenia ε obiegu chłodniczego jest to stosunek ciepła przekazanego do obiegu Q_{ob}^+ , czyli tzw. skutku chłodniczego, albo wydajności chłodniczej do pracy L_{ob} obiegu wziętej ze znakiem przeciwnym (wtedy sprawność chłodzenia wyrazi się liczbą dodatnią)

$$\varepsilon = \frac{Q_{ob}^+}{-L_{ob}}. \quad (24.1)$$

Dla obiegu Lindego będzie to

$$\varepsilon_L = \frac{q_{3-4}}{-l_{4-1}}. \quad (24.2)$$

Jednostkowe ciepło przemiany izobarycznej 3–4, zgodnie z drugą postacią I z.t.,

$$q_{3-4} = i_4 - i_3 \quad (24.3)$$

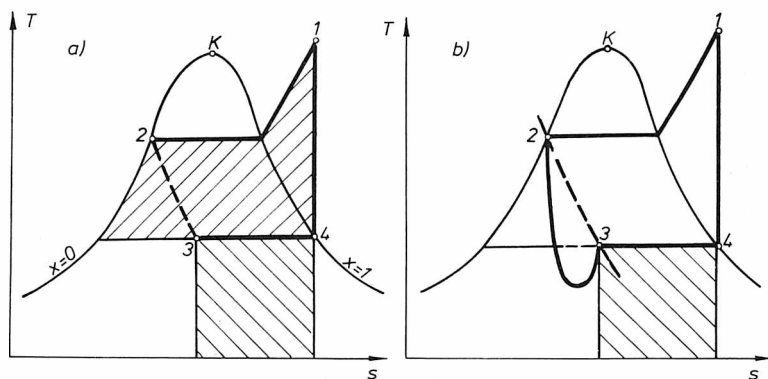
i praca przemiany izentropowej 4–1

$$l_{4-1} = i_4 - i_1 = l_L. \quad (24.4)$$

Wymienione ciepło przemiany 3–4 i pracę l_{4-1} da się przedstawić w układzie $T-s$ jako odpowiednie pola (rys. 24.4). Wstawiając równania (24.3) i (24.4) do równania (24.1) otrzymamy

$$\varepsilon_L = \frac{i_3 - i_4}{i_1 - i_4}. \quad (24.5)$$

Sprawność rzeczywistego urządzenia chłodniczego jest mniejsza niż wyliczona z równania (24.5) ze względu na istniejące opory przepływu w rurociągach. Podczas sprężenia adiabatycznego występuje tarcie w czynniku i mechanizmach sprężarki. Dławienie czynnika w zaworze dławiącym nie jest adiabatyczne. Skutek chłodniczy nie jest w całości wykorzystany ze względu na niedoskonałość izolacji odcinka



Rys. 24.4. Skutek chłodniczy i praca w układach $T-s$; a –  – q_{ob}^+ ,
 – $l_{i,4-1} = l_L$, b –  – q_{ob}

rurociągu od zaworu dławiącego do komory chłodniczej oraz od komory do sprężarki. Sprawność efektywną ε_e urządzenia chłodniczego można wyrazić wzorem

$$\varepsilon_e = \frac{\dot{Q}_e}{\dot{L}_e}, \quad (24.6)$$

przy czym

$\dot{Q}_e$ – użyteczny skutek chłodniczy,

$\dot{L}_e$ – efektywna moc napędowa sprężarki.

Sprawność tę można również określić wzorem

$$\varepsilon_e = \frac{\dot{Q}_e}{\dot{Q}_L} \frac{\dot{Q}_L}{\dot{L}_L} \frac{\dot{L}_L}{\dot{L}_i} \frac{\dot{L}_i}{\dot{L}_e}, \quad (24.7)$$

w którym $\dot{Q}_e/\dot{Q}_L = \varepsilon_Q$ – stopień wykorzystania skutku chłodniczego,

$\dot{Q}_L/\dot{L}_L = \varepsilon_L$ – sprawność chłodzenia obiegu Lindego,

$\dot{L}_L/\dot{L}_i = \varepsilon_i$ – sprawność indykowana sprężarki,

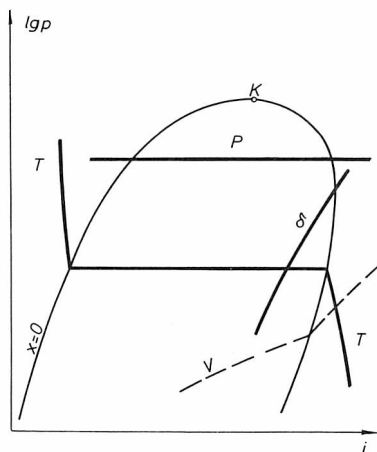
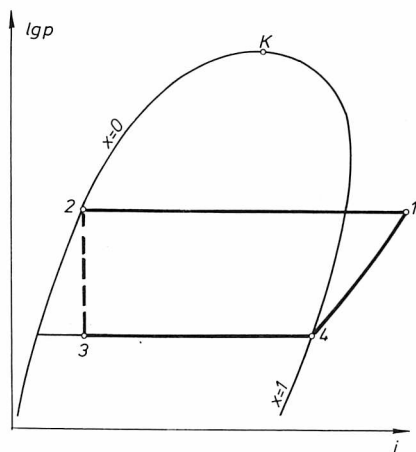
$\dot{L}_i/\dot{L}_e = \varepsilon_m$ – sprawność mechaniczna sprężarki.

Sprawność efektywną ε_e urządzenia chłodniczego

$$\varepsilon_e = \varepsilon_Q \varepsilon_L \varepsilon_i \varepsilon_m. \quad (24.8)$$

Sprawność efektywna urządzeń chłodniczych może być mniejsza, równa, a najczęściej większa od jedności. Oczywiście zawsze jest mniejsza od sprawności obiegu porównawczego (tu obiegu Lindego).

W chłodnictwie, do praktycznych obliczeń, zwykle posługujemy się, oprócz tablic, wykresem $i-p$, w którym oś p jest sporządzona w skali logarytmicznej. Przebiegi przemian charakterystycznych w tym układzie są pokazane na rys. 24.5, a obieg Lindego na rys. 24.6. Na wykresie tym praca sprężarki i skutek chłodniczy oraz ciepło skroplenia są odpowiednimi odcinkami Δi . Łatwo więc je odczytać z wykresu $i-p$.

Rys. 24.5. Układ i -log p Rys. 24.6. Obieg Lindego w układzie i -log p

Przykład 24.1. Sprężarka urządzenia chłodniczego o sprawności mechanicznej $\eta_m = 0,9$ i sprawności indykowanej $\eta_i = 0,85$ spręża amoniak od ciśnienia 0,3 MPa do ciśnienia 1,2 MPa. Efektywnie wykorzystany skutek chłodniczy $\dot{Q}_e = 60$ kW, gdy stopień jego wykorzystania $\varepsilon_Q = 0,97$.

Obliczyć natężenie przepływu czynnika obiegowego, moc efektywną sprężarki i sprawność efektywną urządzenia chłodniczego.

Z wykresu i -log p dla amoniaku:

dla $p = 0,3$ MPa, $t_3 = t_4 = -10^\circ\text{C}$,

dla $p = 1,2$ MPa, $t_2 = t_1 = +30^\circ\text{C}$,

dla stanów 2 i 3

$$i_2 = i_3 = 155 \text{ kJ/kg},$$

dla stanu 4

$$i_4 = 1253 \text{ kJ/kg}, \quad s_4 = 5,43 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)},$$

dla stanu 1, $p = 1,2$ MPa i $s_1 = s_4 = 5,43 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}$,

$$i_1 = 1416 \text{ kJ/kg} \quad t_1 = 100^\circ\text{C}.$$

Sprawność chłodzenia obiegu Lindego

$$\varepsilon_L = \frac{i_4 - i_3}{i_1 - i_4} = \frac{1253 - 155}{1461 - 1253} = 5,28.$$

Natężenie przepływu czynnika obiegowego

$$\begin{aligned} \dot{Q}_e &= \varepsilon_Q \dot{Q}_{\text{chl}} = \varepsilon_Q \dot{m} q_{3-4}, \\ \dot{m} &= \frac{\dot{Q}_e}{\varepsilon_Q q_{3-4}} = \frac{\dot{Q}_e}{\varepsilon_Q (i_4 - i_3) \cdot 10^3} = \frac{60}{0,97(1253 - 155)} = 0,0565 \text{ kg/s}, \\ \dot{m} &= 203 \text{ kg/h}. \end{aligned}$$

Właściwa praca obiegu Lindego

$$l_L = -l_{4-1} = i_1 - i_4 = 1461 - 1253 = 208 \text{ kJ/kg}.$$

Moc obiegu Lindego

$$N_L = \dot{m}l_L = 0,0565 \cdot 208 = 11,72 \text{ kW}.$$

Moc efektywna sprężarki

$$N_e = \frac{N_L}{\eta_i \eta_m} = \frac{11,72}{0,85 \cdot 0,9} = 15,35 \text{ kW}.$$

Sprawność efektywna urządzenia chłodniczego

$$\varepsilon_e = \frac{\dot{Q}_e}{N_e} = \frac{60}{15,35} = 3,91.$$

Zadanie 24.1. Moc obiegu Lindego wynosi 20 kW. Ciśnienie par amoniaku w skraplaczu $p_2 = 1,5$ MPa, a w parowniku $p_3 = p_4 = 0,15$ MPa. Sprężarka ssie parę nasyconą suchą. Obliczyć natężenie przepływu czynnika obiegowego, skutek chłodniczy i sprawność.

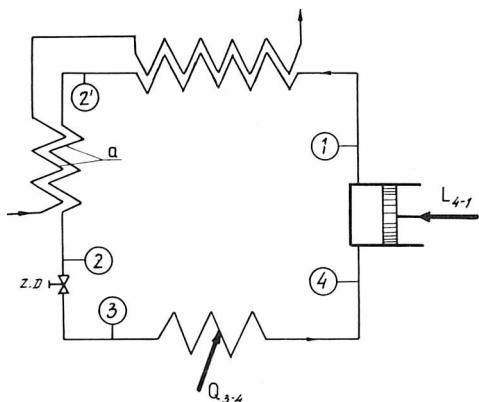
Odpowiedź: $\dot{m} = 0,0572$ kg/s, $Q_{chl} = 60$ kW, $\varepsilon_L = 3,0$.

24.1.1. Sposoby polepszania sprawności chłodzenia

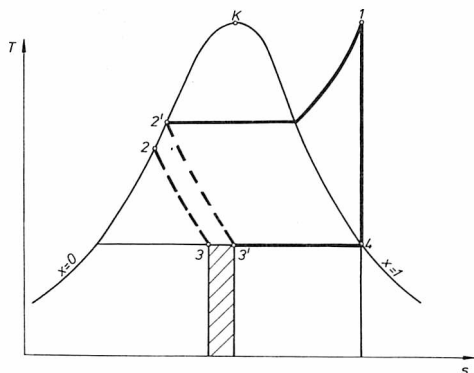
Jest oczywiste, że polepszenie sprawności efektywnej ε_e urządzenia chłodniczego uzyskuje się przez zwiększenie wszystkich czynników sprawności efektywnej: stopnia wykorzystania skutku chłodniczego, sprawności wewnętrznej i mechanicznej sprężarki oraz sprawności chłodzenia obiegu. Szerzej zajmiemy się tutaj sposobami polepszenia sprawności chłodzenia obiegu chłodniczego, a konkretnie omawianego obiegu Lindego.

Polepszenie sprawności chłodzenia można uzyskać przez zwiększenie teoretycznego skutku chłodniczego albo zmniejszenie pracy sprężarki, albo stosując oba zabiegi jednocześnie. Zwiększenie skutku chłodniczego następuje przez tzw. dochłodzenie czynnika obiegowego. Znaczy to, że skroplony w skraplaczu czynnik obiegowy poddaje się dalszemu ochłodzeniu, przez co temperatura jego ulega obniżeniu poniżej temperatury nasycenia.

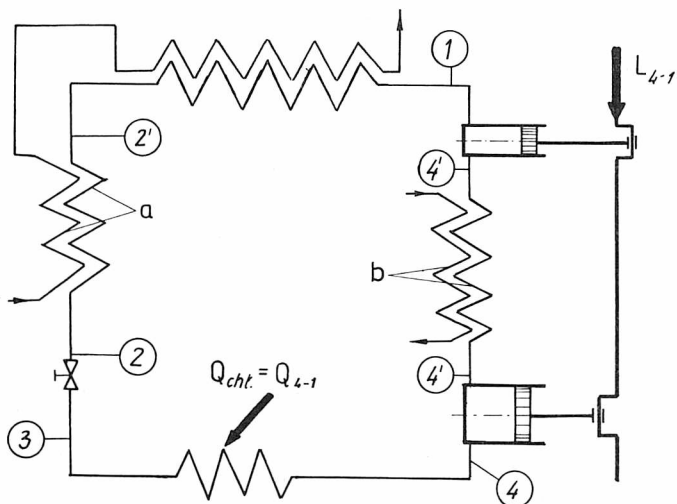
Dochłodzenie następuje w tzw. dochładzacz, dodatkowym wymienniku ciepła (rys. 24.7). Woda chłodząca użyta do skroplenia sprężonych par czynnika obiegowego ma temperaturę niższą od temperatury nasycenia tych par. Obniżenie temperatury skroplonego czynnika poniżej temperatury nasycenia jest możliwe dzięki skierowaniu wody chłodzącej najpierw do dochładzacza, a następnie do skraplacza. Gdyby dochłodzenia nie było, ekspansja w zaworze dławiącym zaczęłaby się w stanie 2', a skończyła w stanie 3'. Skutek chłodniczy wyraziłby się ciepłem przemiany 3'–4. Po zastosowaniu dochłodzenia do stanu 2 ekspansja w zaworze dławiącym zakończy się w stanie 3 i odparowanie w parowniku zacznie się od tego stanu. Skutek chłodniczy wyniesie q_{3-4} i będzie większy, a przez to większa sprawność chłodzenia ε_L obiegu. Na rysunku 24.8 pokazano zysk na skutku chłodniczym, spowodowany dochłodzeniem czynnika obiegowego.



Rys. 24.7. Schemat obiegu Lindego z dochładzaczem a



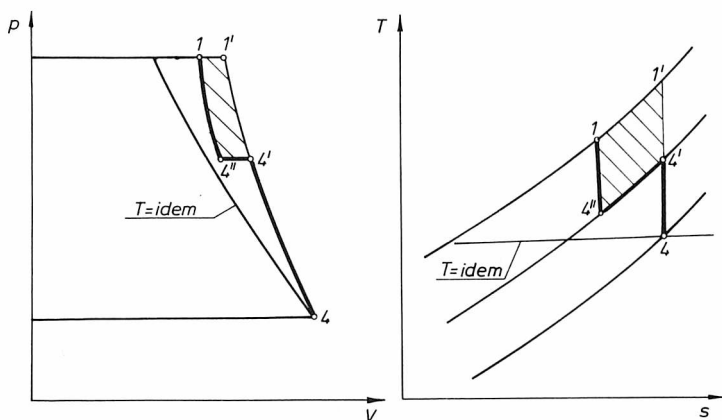
Rys. 24.8. Odwzorowanie obiegu Lindego z dochładzaczem;  — zysk na skutku chłodniczym



Rys. 24.9. Schemat urządzenia chłodniczego z dochładzaczem i chłodzeniem międzystopniowym: a — dochładzacz, b — chłodnica międzystopniowa

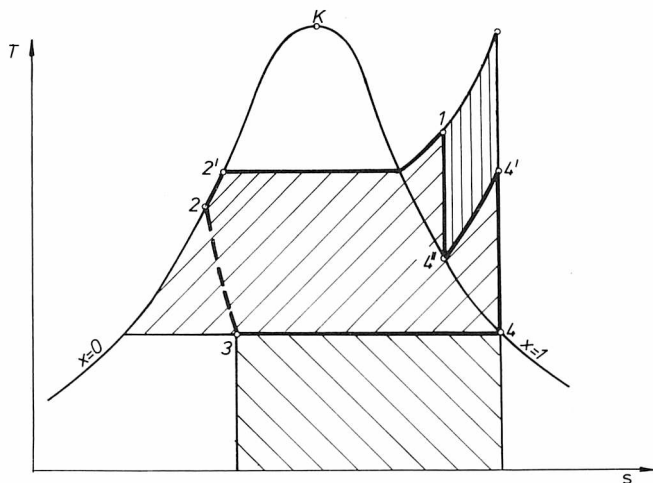
Innym sposobem polepszenia sprawności ε_L jest zmniejszenie mocy napędowej sprężarki. Dokonać tego można przez podział sprężania na stopnie i zastosowanie chłodzenia międzystopniowego (rys. 24.9).

Gdyby nie było chłodzenia międzystopniowego podczas sprężania, wówczas byłby osiągnięty stan $1'$ końcowy sprężania (rys. 24.10) przez idealną sprężarkę izentropową.



Rys. 24.10. Sprężanie z chłodzeniem międzystopniowym w układach $p-v$ i $T-s$;  – zysk na pracy

Wykonana praca sprężania wyniosłaby $l_{4-1'}$. Przez zastosowanie chłodzenia między stopniami sprężarki idealnej praca l_{4-1} wykonana przez oba stopnie jest mniejsza od pracy $l_{4-1'}$, o pole pracy pokazane na rys. 24.11. Sprawność chłodzenia obiegu rośnie.



Rys. 24.11. Odwzorowanie w układzie $T-s$ obiegu Lindego z dochładzaczem i chłodnicą międzystopniową;  – l_L ,  – q_{chl} ,  – zysk na pracy

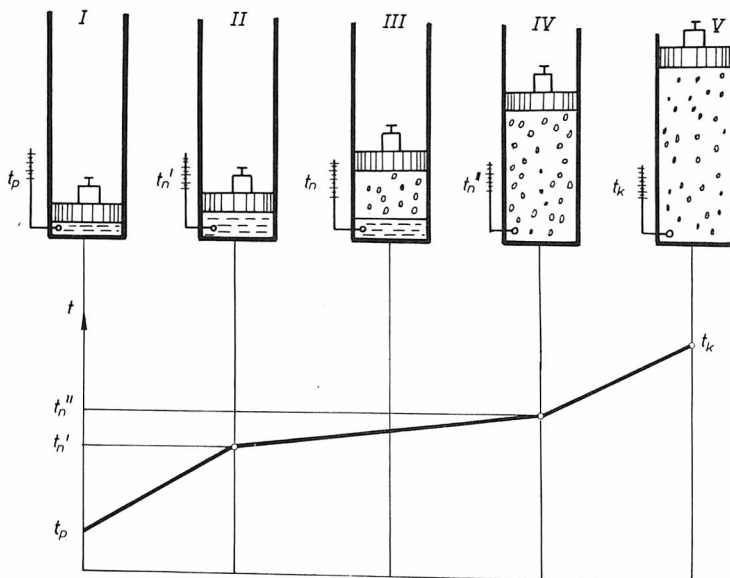
Zadanie 24.2. W obiegowym sprężarkowym urządzeniu chłodniczym zastosowano dochładzacz i chłodnicę międzystopniową. Ciśnienie w parowniku wynosi 0,2 MPa, a w skraplaczu 1,5 MPa. W dochładzaczu skropliny amoniaku dochłodzono do temperatury niższej od temperatury nasycenia ($\Delta t = 7$ K). Ciśnienie par amoniaku w chłodnicy międzystopniowej wynosi 0,43 MPa i temperaturę ich obniżono do temperatury nasycenia. Obliczyć ε_L i przyrost $\Delta\varepsilon_L$ sprawności obiegu Lindego spowodowany dochładzaczem i chłodzeniem międzystopniowym.

Odpowiedź: $\varepsilon_L = 4,03$ $\Delta\varepsilon_L = 0,45$.

24.2. Absorpcyjne urządzenia chłodnicze

W absorpcyjnych urządzeniach chłodniczych wykorzystuje się zazwyczaj właściwości wodnego roztworu amoniaku. Jednym z procesów zachodzących w tych urządzeniach jest absorpcja par amoniaku w tzw. absorberze (pochlaniaczu) i stąd nazwa tych urządzeń.

Na wstępie zajmiemy się właściwościami roztworów dwuskładnikowych. Rozpatrzmy proces o fazach I–V (rys. 24.12) izobarycznego odparowania takiego roztworu



Rys. 24.12. Przebieg temperatury przy izobarycznym odparowaniu dwuskładnikowego roztworu o koncentracji x_α

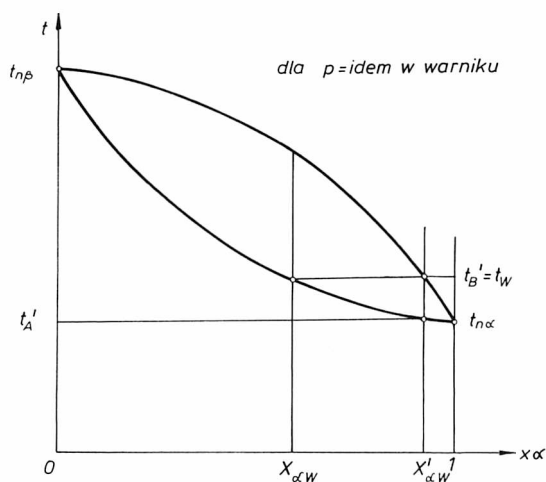
o składnikach α i β , w których temperatura wrzenia czystego składnika α jest mniejsza niż składnika β . Przyjmijmy, że w cylindrze jest ogrzewany izobarycznie roztwór x_α , w którym

$$x_\alpha = \frac{m_\alpha}{m}, \quad (24.9)$$

m_α — ilość składnika α w roztworze,

m — ilość roztworu.

Oznacza to, że koncentracja składnika β jest $x_\beta = 1 - x_\alpha$. Roztwór ten zacznie wrzeć w temperaturze t'_n (tzw. temperatura pęcherzyków), przy czym koncentracja x'_α fazy α w gazie jest większa niż x_α . W miarę grzania i dalszego odparowywania roztworu temperatura wrzenia rośnie i powstające pary ubożają o składnik α , a ciecz jest coraz bogatsza w składnik β , aż w temperaturze t''_n znika ostatnia jej kropelka.



Rys. 24.15. Proces wrzenia wodnego roztworu amoniaku w waku i skraplania powstałych par ($p = \text{idem w waku}$)

bogate w amoniak. Pary te przepływając przez skraplacz podlegają skropleniu poczynając od temperatury t'_B i kończąc w t'_A (rys. 24.15).

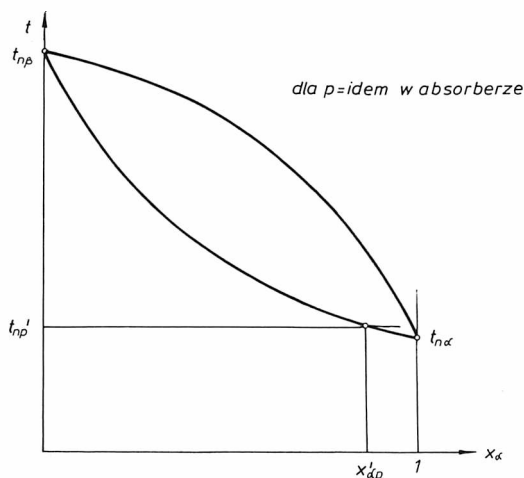
Skroplony ciekły roztwór bogaty w amoniak podlega ekspansji w zaworze dławiącym i dlatego spada temperatura nasycenia za zaworem. Parujący w niskiej temperaturze w parowniku amoniak powoduje wychłodzenie komory chłodniczej, pobierając przekazany mu użyteczny skutek chłodniczy Q_e . Usuwanie powstałych par z parownika odbywa się przez ich absorpcję w zimnym roztworze w pochłaniaczu. Pochłanianie par ustaloby po nasyceniu roztworu w temperaturze t'_{np} (rys. 24.16), co nastąpiłoby przy koncentracji x'_{NH_3p} roztworu w pochłaniaczu (absorberze). Aby do tego nie dopuścić, pompa stale przetłacza wzbogacony w pochłaniaczu roztwór do waku. Jednocześnie zubożały w amoniak roztwór wodny z waku jest kierowany do absorbera. Przed nadmiernym przelaniem roztworu z waku do absorbera zabezpiecza zawór regulacyjny a . Ponieważ z waku wypływa gorący roztwór, a z absorbera zimny, więc wykorzystuje się ciepło schłodzenia roztworu gorącego w wymienniku ciepła, co wpływa na polepszenie sprawności urządzenia.

Sprawność efektywna chłodniczego urządzenia absorpcyjnego wyraża się wzorem

$$\varepsilon_e = \frac{Q_e}{Q_z + L_p}. \quad (24.10)$$

Ponieważ praca pompy $L_p \ll Q_z$, więc sprawność można obliczyć w sposób przybliżony

$$\varepsilon_e \approx \frac{Q_e}{Q_z}. \quad (24.11)$$

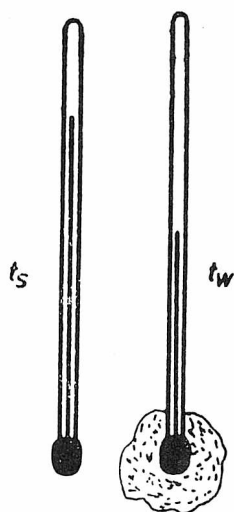


Rys. 24.16. Graniczna koncentracja $x'_{\alpha p}$ amoniaku w dwuskładnikowym roztworze wodnym amoniaku w absorberze ($p = \text{idem}$ w absorberze)

W celu uzyskania efektywnego skutku chłodniczego w urządzeniu absorpcyjnym jako pewnego rodzaju *siły motorycznej* używamy ciepła Q_z . Z tego względu urządzenia takie mogą być m.in. budowane do wykorzystania *ciepła odpadowego* w przemyśle, nawet o stosunkowo niskich temperaturach.

24.2.2. Absorpcyjne urządzenia chłodnicze trójskładnikowe (z tzw. gazem obojętnym)

Urządzenia tego typu omawia się na przykładzie chłodziarki absorpcyjnej typu Igloo lub Polar TA. W chłodziarkach tych obniżenie temperatury parowania w parowniku dokonuje się przez odpowiednio intensywne parowanie cieczy (tu amoniaku), w otoczeniu gazów *obojętnych*, tj. gazów, które w danym zakresie temperatur i ciśnień nie przechodzą przemian fazowych. W omawianych chłodziarkach rolę tę spełnia wodór. Jako skutek intensywnego parowania amoniaku w otoczeniu wodorowym ciepło parowania częściowo pochodzi ze spadku energii wewnętrznej cieczy, a częściowo z par znajdujących się w parowniku. Spadek energii wewnętrznej powoduje obniżenie temperatury parowania, co umożliwia osiągnięcie temperatury zbliżonej do temperatury nasycenia, odpowiadającej ciśnieniu cząstkowemu par amoniaku w gazowej mieszaninie wodoroamoniakalnej w parowniku (rys. 24.17). Podobne zjawisko zauważamy w wilgotnym powietrzu (rys. 16.12) p. 16.5.4. Im powietrze bardziej suche, tym niższa temperatura termometru wilgotnego. W powietrzu nasyconym parą wodną temperatury obu termometrów (suchego i wilgotnego) są równe temperaturze powietrza. W miarę nasycania parami amoniaku mieszaniny wodoroamoniakalnej temperatura parowania amoniaku rośnie. Aby temu przeciwdziałać, należy utrzymywać w nieprzekraczalnych granicach ciśnienia cząstkowe par amoniaku w parowniku przez stałe usuwanie mieszaniny gazowej



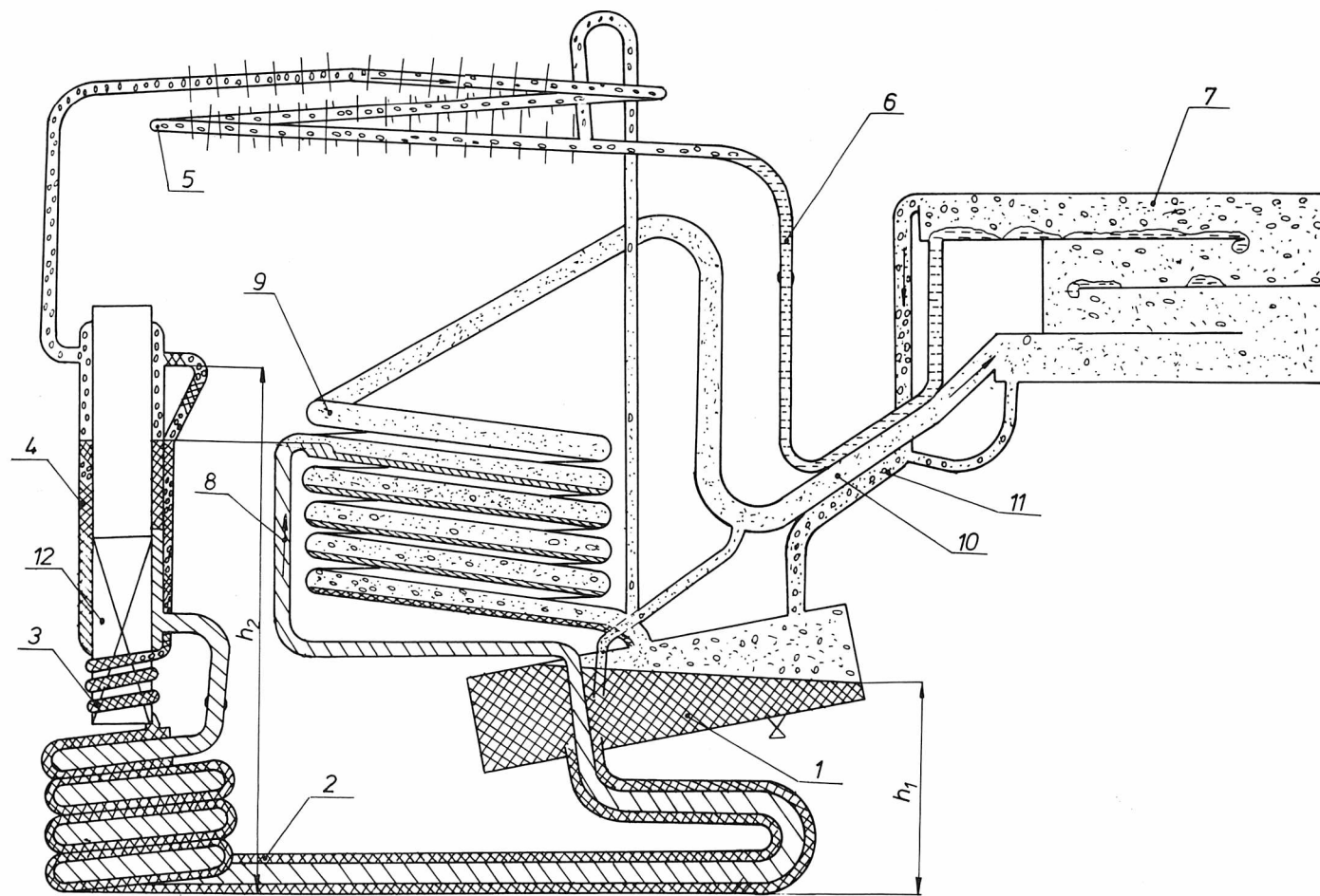
Rys. 24.17. Zjawisko termometru wilgotnego w wodorze z parami amoniaku: t_s — temperatura termometru suchego, t_w — temperatura termometru wilgotnego,
 $t_{wmin} > t_n (p_{NH_3})$,
 $t_{wmax} = t_s$

bogatej w te pary i umożliwienie napływu świeżego suchego wodoru oraz ciekłego amoniaku. Reszta agregatu ma na celu zapewnienie ciągłości wymienionego procesu. Schemat agregatu przedstawiono na rys. 24.18.

Ze zbiornika 1 roztwór wody amoniakalnej, podgrzany w wymienniku ciepła 2, jest podawany za pomocą rurki 3 (rurka termosyfonowa) do warnika 4. Pokonanie różnicy poziomów cieczy h_2-h_1 w warniku i zbiorniku odbywa się przez intensywne podgrzewanie bogatego roztworu wody amoniakalnej w cienkiej rurce termosyfonowej. Powoduje to, że wydzielone pary, bogate w gazowy amoniak, siłą wyporu wrzucają kropelki bogatego roztworu wody amoniakalnej do warnika. Podgrzewanie rurki termosyfonowej i warnika dokonuje się za pomocą grzejnika 12. Podgrzewany w warniku roztwór, bogaty w amoniak, zaczyna wrzeć i wydziela pary o dużej koncentracji amoniaku. Pary te są kierowane do skraplacza powietrznego 5, który ma po stronie powietrza żebrowanie do zintensyfikowania chłodzenia. Pierwsza część rurki skraplacza ma spadek w kierunku warnika, aby porwane podczas wrzenia ewentualne kropelki roztworu mogły tam z powrotem spłynąć; ta część rurki nazywa się deflegmatorem. Na skutek chłodzenia, pary o dużej koncentracji amoniaku ulegają skropleniu i rurką 6, w sposób grawitacyjny, ciekły amoniak spływa

do parownika 7. Jednocześnie do parownika rurką 10 stale dopływa w przeciwnym kierunku suchy wodór (tzn. bez par amoniaku). Ciekły amoniak spływając rurkami parownika paruje w atmosferze wodoru o niewielkiej zawartości amoniaku. Powoduje to obniżenie temperatury parowania i temperatura całego parownika spada przyjmując wartości ujemne. Zimny parownik wychładza komorę chłodniczą, skąd jest przekazywane ciepło na odparowanie ciekłego amoniaku. Mieszanina gazowa wodoru z parami amoniaku jest kierowana grawitacyjnie przez górną część zbiornika 1 do rurek absorbera 9. Do absorbera jest doprowadzana rurką 8 woda amoniakalna uboga w amoniak, która spływając rurkami absorbera pochłania pary amoniaku z mieszaniny gazowej wodoroamoniakalnej.

Woda amoniakalna uboga w amoniak, po odparowaniu z niej par bogatych w amoniak, wypływa grawitacyjnie z warnika. Aby oszczędzić ciepło, roztwór ten spływa przez wymiennik ciepła 2, gdzie obniża swoją temperaturę ogrzewając płyn bogaty w amoniak spływający ze zbiornika 1 i polepszając swoje właściwości pochłaniania oraz sprawność urządzenia. Po zaabsorbowaniu par amoniaku z gazowej mieszaniny wodoroamoniakalnej czysty wodór rurką 10 jest kierowany z powrotem do parownika. Różnica temperatury mieszaniny gazowej wypływającej z parownika i wodoru opuszczającego pochłaniacz powoduje ruch grawitacyjny, tzw.



Rys. 24.18. Schemat chłodziarki absorpcyjnej trójskładnikowej;  – roztwór bogaty w amoniak,  – wodór + pary amoniaku,  – roztwór ubogi w amoniak,  – ciekły amoniak,  – wodór,  – gazowy amoniak

siłę motoryczną obiegu wodoru. Spływający rurkami absorbera wodny roztwór wzbogaca się w amoniak i jako bogaty roztwór wodny amoniaku spływa do zbiornika 1, po czym proces zaczyna się od nowa.

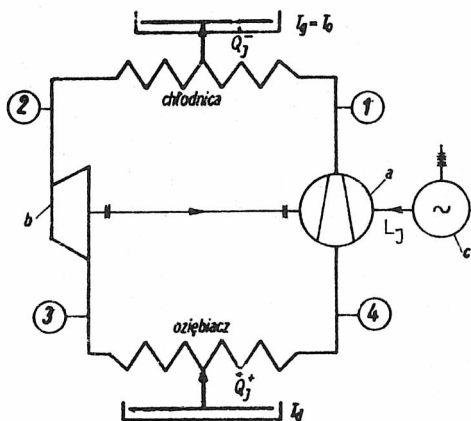
24.3. Chłodziarki gazowe

24.3.1. Obieg Joule'a

W starszych typach chłodziarek jako czynnika obiegowego używano powietrza. Obecnie chłodziarki te mogą być stosowane do głębokiego (bardzo niskotemperaturowego) chłodzenia. Jako czynnika można użyć innych gazów, np. azotu.

Urządzenie składa się z dwu izobarycznych wymienników ciepła: niskotemperaturowego — zwanego oziębiaczem, i wysokotemperaturowego — zwanego chłodnicą, sprężarki i rozprężarki — zwykle umieszczonych na wspólnym wale.

Przyjmuje się, że sprężanie i rozprężanie jest adiabatyczne. Na rysunku 24.19 przedstawiono schemat chłodziarki gazowej pracującej według obiegu Joule'a, a na rys. 24.20 odwzorowany obieg z naniesionymi stanami charakterystycznymi.



Rys. 24.19. Schemat chłodziarki gazowej:
a — sprężarka, b — rozprężarka, c — silnik
napędowy, $\dot{Q}_J^- = \dot{Q}_J^+ + L_J$

Sprawność chłodzenia

$$\varepsilon_J = \frac{Q_J}{|L_J|} = \frac{\Sigma dQ_J}{\Sigma |dL_J|} = \frac{1}{n} \Sigma \frac{dQ_J}{dL_J}, \quad (24.12)$$

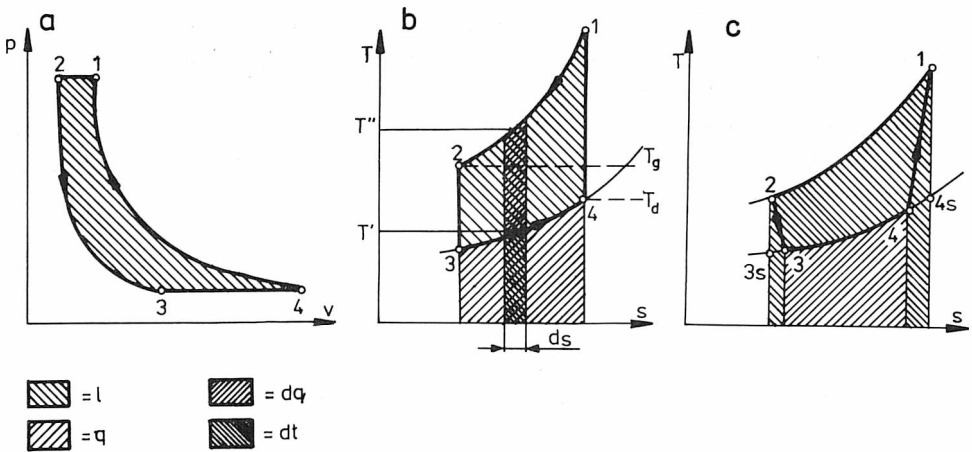
przy czym n — liczba podziału obiegu Joule'a na części (dowolna).

Rozpatrywane na obiegu Joule'a obiegі infinitezymalne można traktować jak elementarne obiegі Carnota, dla których sprawność $\varepsilon_{J\text{elem}}$ między dwiema tymi samymi izobarami

$$\varepsilon_{J\text{elem}} = \frac{dQ_J}{dL_J} = \frac{T'' ds}{(T' - T'') ds} = \frac{T''}{T' - T''} = \frac{1}{\frac{T''}{T'} - 1}. \quad (24.13)$$

Ponieważ dla adiabaty traktowanej jako izentropa

$$\left(\frac{p_1}{p_4}\right)^{(k-1)/k} = \frac{T_1}{T_4} = \frac{T_2}{T_3} = \frac{T''}{T'}, \quad (24.14)$$



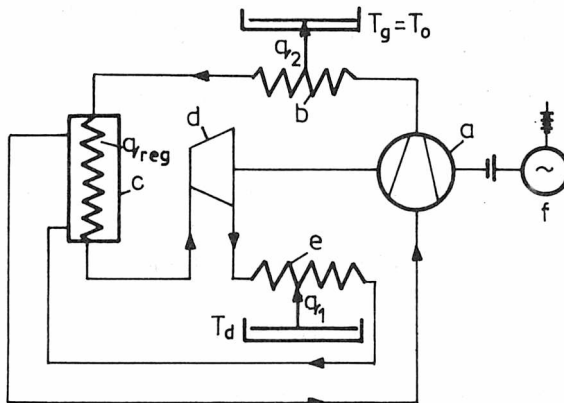
Rys. 24.20. Obieg Joule'a: a — teoretyczny w układzie $p-v$, b — teoretyczny w układzie $T-s$, c — rzeczywisty w układzie $T-s$

więc wobec stałych p_1 i p_4 , sprawność każdego obiegu elementarnego jest stała. Sprawność całego obiegu jest więc równa sprawności obiegu elementarnego.

Ostatecznie sprawność chłodzenia obiegu Joule'a

$$\varepsilon_J = \frac{1}{\left(\frac{p_1}{p_4}\right)^{(k-1)/k} - 1} \quad (24.15)$$

Sprawność ta spada wraz ze wzrostem stosunku p_1/p_4 sprężenia. Wymagany stosunek sprężenia w obieg Joule'a zależy od głębokości wychłodzenia. Ponieważ $T_d \geq T_4$, a $T_g \leq T_2$, więc z tego warunku wynika wymagany dobór p_1/p_4 .

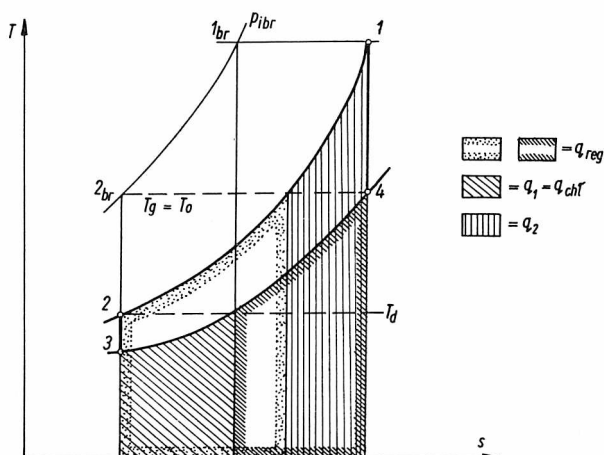


Rys. 24.21. Schemat chłodziarki z podgrzewem regeneracyjnym:
a — sprężarka, b — chłodnica, c — wymiennik powierzchniowy,
d — rozprężarka, e — oziębiacz, f — silnik napędowy

Sprawność tę można jednak utrzymać przy zmniejszonym stosunku sprężenia stosując regenerację ciepła w powierzchniowym wymienniku przeciwprądowym. Umożliwia to zastosowanie turbosprężarek i turborozprężarek (turbiny gazowych). Schemat obiegu z regeneracją ciepła przedstawiono na rys. 24.21, a odwzorowanie na rys. 24.22. Proces regeneracji ciepła zachodzi wewnątrz układu, więc nie ma wpływu na zewnętrzny bilans energii

$$\varepsilon_{reg} = \frac{q_{chl}}{(l_{J reg})} = \frac{q_1}{q_1 - q_2} = \frac{1}{\frac{q_1}{q_2} - 1}, \quad (24.16)$$

przy czym $q_1 = q_{chl}$ właściwa wydajność chłodnicza,
 q_2 – ciepło przekazane w chłodnicy (do otoczenia).



Rys. 24.22. Odwzorowanie obiegu z podgrzewem regeneracyjnym:
 q_{reg} – ciepło zregenerowane

Po obliczeniu ciepła q_1 „doprowadzonego” i q_2 „odprowadzonego” otrzymamy

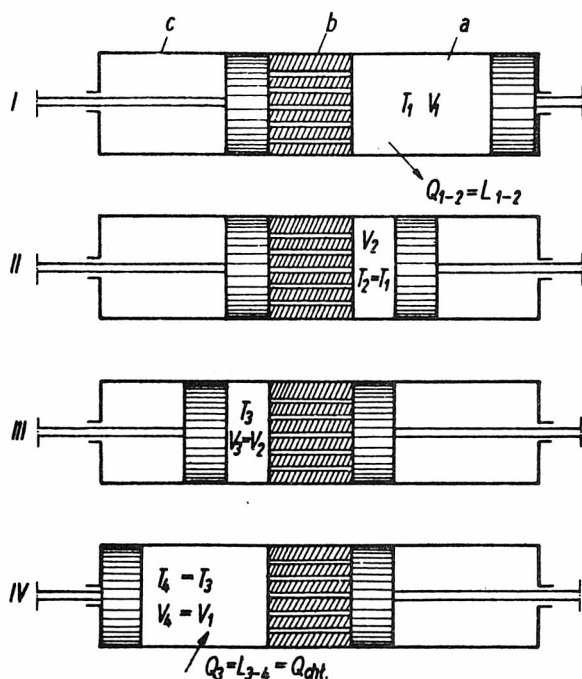
$$\varepsilon_{reg} = \frac{1}{\frac{T_1 - T_g}{T_d - T_2} - 1}, \quad (24.17)$$

wzór określający sprawność chłodzenia obiegu Joule’a z regeneracją ciepła.

24.3.2. Obieg Stirlinga

Obieg ten składa się z dwu izoterm i dwu izochor. Podczas pełnej regeneracji ciepła umożliwia on w przypadku teoretycznym (odwracalnym) uzyskanie sprawności obiegu Carnota (patrz p. 21.3.4; w obiegu Stirlinga izochory są przystające i względem siebie równoległe przesunięte).

Chłodziarka pracująca według omawianego obiegu umożliwia uzyskanie głębokiego wychłodzenia (120 K w komorze chłodniczej i niżej). Jako czynnika obiegowego można użyć powietrza lub azotu. Na rysunku 24.23 przedstawiono urządzenie do realizacji obiegu Stirlinga, stosowane przez firmę Philips w chłodziarkach do

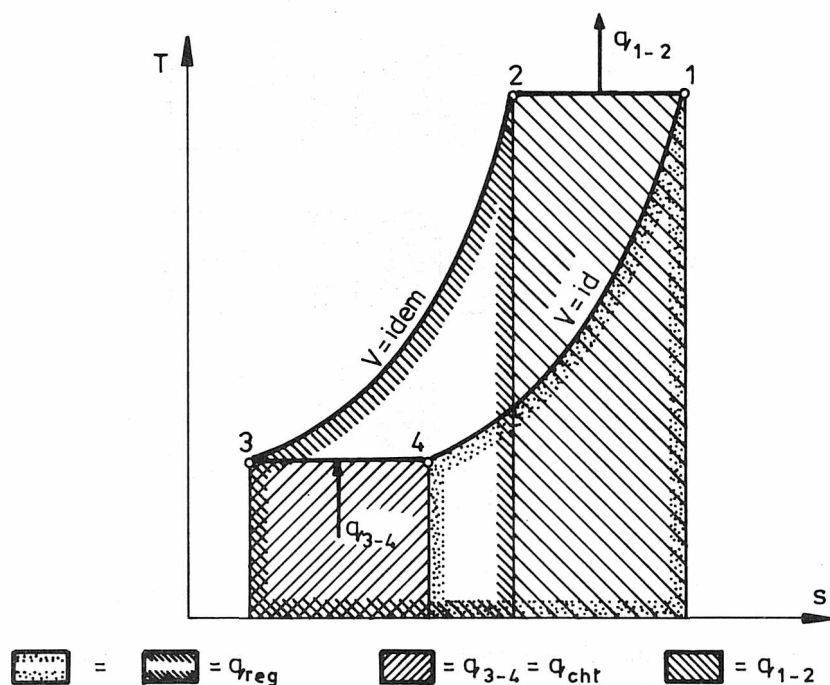


Rys. 24.23. Urządzenie do realizacji obiegu Stirlinga:
a — sprężarka, *b* — regenerators zimna, *c* — rozprężarka

głębokiego wychłodzenia. Regenerację ciepła prowadzi się w wymienniku regeneracyjnym, zwanym *regeneratorem zimna*. Teoria obliczeń jest taka sama jak dla regeneratorów ciepła ([7], rozdz. 12), z tym że inne są współczynniki przejmowania (wnikania) ciepła. Układ składa się z dwu połączonych regeneratorem *b* cylindrów, *a* — kompresyjnego, *c* — ekspansyjnego. Ruchy tłoków *c* i *d* są odpowiednio sprzężone i sterowane.

W położeniu I gaz znajduje się w cylindrze kompresyjnym i rozpoczyna się proces sprężania izotermicznego. Ciepło q_{1-2} sprężania jest przekazane na zewnątrz przez chłodzenie ścian cylindra. W położeniu II proces sprężania jest zakończony i gaz jest w stałej objętości przesuwany do cylindra ekspansyjnego. Podczas ruchu tłoka sprężającego, przepychającego gaz, przesuwa się także tłok w cylindrze ekspansyjnym w ten sposób, że jest zachowana stała objętość gazu. Gaz przepływając przez kanały regeneratora, który z poprzedniego cyklu został wyziębiony,

obniża swoją temperaturę od T_2 do T_3 , co powoduje podgrzanie wypełnienia regeneratora. Położenie III charakteryzuje osiągnięty stan końcowy izochorycznego oziębienia czynnika. Następnie zachodzi ekspansja izotermiczna, podczas której czynnik obiegowy pobiera ciepło, zwane skutkiem chłodniczym, od ciał które mają być chłodzone. W położeniu IV kończy się ekspansja izotermiczna i zaczyna przepychanie wyziębionego czynnika obiegowego przez regenerator zimna (co powoduje jego wyziębienie) do cylindra kompresyjnego. Położenie I jest stanem, w którym przepychanie się zakończyło, a zaczyna się sprężanie. Na rysunku 24.24 przedstawiono w układzie $T-s$ teoretyczny obieg Stirlinga. Cylinder kompresyjny wraz z tłokiem stanowi sprężarkę, a ekspansyjny z tłokiem — rozprężarkę^{*)} (detander).



Rys. 24.24. Obieg Stirlinga

24.4. Chłodzenie kaskadowe

Gdy mamy dokonać głębokiego wychłodzenia za pomocą chłodziarek parowych (rozdz. 24.1), wtedy jest trudno dobrać czynnik obiegowy, który w dużym zakresie temperatur miałby odpowiednie i pożądane właściwości. Jeżeli takiego czynnika

^{*)} Rozprężarka z wirnikiem łopatkowym działa i jest zbudowana tak samo jak silnik pneumatyczny, z tym że jej głównym celem nie jest uzyskanie mocy, lecz uzyskanie wychłodzenia przez ekspansję.

brak, to można się posłużyć kaskadowym układem chłodzenia, składającym się z kilku niezależnych obiegów chłodniczych, i dobrać dla każdego z nich inny czynnik obiegowy. Na rysunku 24.25 przedstawiono dwukaskadowe urządzenie chłodnicze. W układzie kaskadowym parowacz urządzenia o temperaturach wyższych jest skraplaczem urządzenia o temperaturach niższych.

24.5. Pompy ciepła

Lewobieżne urządzenie obiegowe, którego celem jest ogrzewanie (pomieszczeń lub czynników), nazywamy pompą ciepła. Pompa ciepła, zużywając moc napędową, pobiera ciepło ze źródła dolnego (zwykle jest nim otoczenie) i przekazuje je wraz z mocą napędową lub ciepłem napędowym (w urządzeniach absorpcyjnych) do źródła górnego. Dobierając odpowiedni stosunek sprężenia w urządzeniu lewobieżnym możemy uzyskiwać żądane temperatury w skraplaczu (lub chłodnicy), który jest źródłem ciepła do ogrzewania.

Pompa ciepła jest zbudowana tak samo jak chłodziarka, z tym że inne są stosowane temperatury źródła dolnego i górnego oraz inny jest cel zastosowania urządzenia.

Jeżeli stosujemy lewobieżne urządzenie sprężarkowe, to bodźcem napędowym jest zwykle moc elektryczna. Ponieważ w zasadzie cała moc N_i indykowana wraz z ciepłem Q_{chl} przekazanym do parowacza służy do ogrzewania, więc sprawność pompy ciepła

$$\varepsilon_p = \frac{Q_{chl} + N_i}{N_i} > 1, \quad (24.18)$$

$$N_i = \eta_m \eta_{el} N_{el}, \quad (24.19)$$

gdzie

N_i — moc wewnętrzna sprężarki,

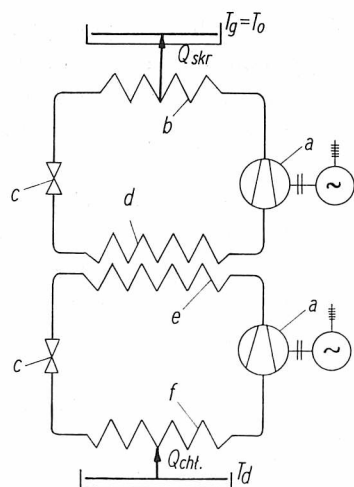
η_m — sprawność mechaniczna sprężarki,

η_{el} — sprawność elektryczna silnika,

N_{el} — moc silnika elektrycznego.

Przyjmując idealną odwracalną pompę ciepła, pracującą zgodnie z obiegiem Carnota, uzyskamy maksymalną możliwą sprawność pompy ciepła

$$\varepsilon_{pmax} = \frac{T_g}{T_g - T_d}. \quad (24.20)$$



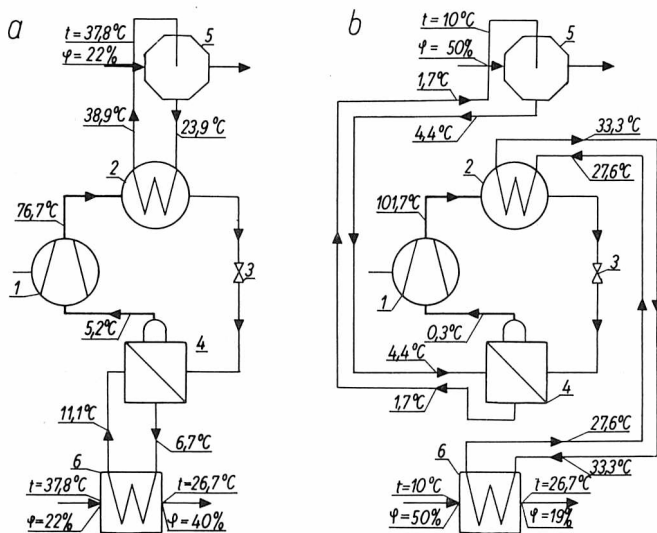
Rys. 24.25. Chłodzenie kaskadowe: *a* — sprężarka, *b* — skraplacz, *c* — zawór dławiący, *d* — parowacz obiegu wysokotemperaturowego, *e* — skraplacz obiegu niskotemperaturowego, *f* — parowacz

W układach rzeczywistych sprawność jest znacznie mniejsza. Ponieważ pompa ciepła i chłodziarka są urządzeniami identycznymi, więc dzięki zmianom przepływów w rurociągach można posługiwać się nimi w zależności od potrzeb: w lecie jak chłodziarką (np. do celów klimatyzacji pomieszczeń), a w zimie jak pompą ciepła.

Ze względu na duże koszty inwestycyjne pompy ciepła i uzyskiwanie zbyt niskiej sprawności w naszych warunkach klimatycznych, posługiwanie się nią jako urządzeniem grzejnym nie jest opłacalne. Mogą jednak występować warunki, w których stosowanie pompy ciepła może być opłacalne.

Jeżeli dysponujemy źródłem dolnym o znacznie wyższej niż otoczenie temperaturze, a cena energii elektrycznej lub ciepła napędowego w porównaniu z cenami paliw będzie stosunkowo mała, to eksploatacja pompy ciepła może być opłacalna.

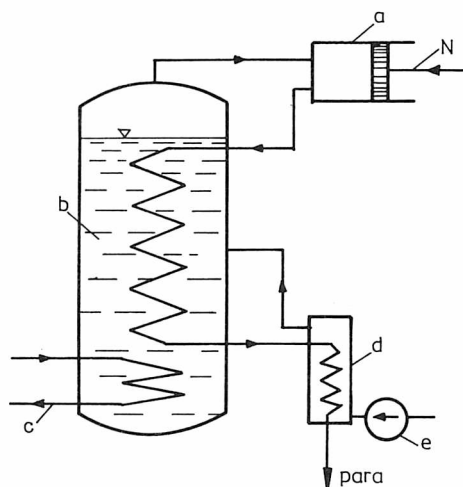
Na rysunku 24.26 przedstawiono schemat urządzenia lewobieżnego, które może pracować tak jak chłodziarka oraz jak pompa ciepła. Pompy ciepła można używać



Rys. 24.26. Schemat urządzenia pracującego jako: a – chłodziarka, b – pompa ciepła;
 1 – sprężarka, 2 – skraplacz, 3 – zawór, 4 – parownik, 5 – chłodziarka wody,
 6 – chłodziarka – nagrzewnica powietrza

również do odparowania cieczy. Na rysunku 24.27 przedstawiono schemat wyparki działającej na zasadzie pompy ciepła. W wyparce tej bodźcem napędowym nie jest ciepło, lecz moc N sprężarki. Wykorzystuje się tę właściwość, że para o wyższym ciśnieniu ma wyższą temperaturę nasycenia. Para czynnika odparowywanego po sprężeniu może służyć za czynnik grzejący. W celu rozruchu wyparki czynnik odparowywany należy wstępnie podgrzać, po czym ogrzewanie nie jest potrzebne.

Mogą występować warunki, w których skojarzenie urządzenia chłodniczego i pompy ciepła jest celowe. Gdy występują dwa ciepłne procesy technologiczne, np. w procesach chemicznych, w których jest wymagane równocześnie ziębienie i grzanie, wówczas można je zrealizować jednym urządzeniem. Może to być chłodziarka, w której temperatura T_d w parowaczu (lub oziębiaczu) jest tak dobrana, że realizuje proces chłodzenia w jednym z procesów, a temperatura T_g w skraplaczu (lub chłodnicy) powoduje, że jest on używany jako grzejnik w procesie drugim. Gdy różnice temperatury T_g i T_d są niewielkie, wówczas proces taki może być ekonomicznie uzasadniony.



Rys. 24.27. Wyparka działająca na zasadzie pompy ciepła: a — sprężarka, b — wyparka, c — urządzenie rozruchowe, d — podgrzewacz, e — pompa zasilająca

25. Skraplanie gazów

Przez pojęcie *gazy* w sensie popularnym rozumiemy takie czynniki, których obszar parametrów par nasyconych znajduje się w znacznym oddaleniu od obszaru parametrów przeciętnie występujących w przyrodzie. Do takich gazów należą: tlen, azot, hel, argon, neon i inne. Gazy, których temperatury skraplania dla ciśnienia 0,1 MPa nie są niższe od temperatur azotowych należą do tzw. gazów grupy A. Gazy, do skroplenia których trzeba się posłużyć niższymi temperaturami, należą do grupy B (hel, neon, argon). Wykresy dla niektórych w wymienionych gazów zamieszczono w Dodatku.

Fizyka niskich temperatur (kriogenika) zajmuje się procesami zachodzącymi w niskich temperaturach. W temperaturach tych zachodzą znaczne zmiany we właściwościach ciał (nadprzewodność, zanik ciepła właściwego i in.).

Dział zajmujący się wykorzystaniem do celów użytecznych zjawisk zachodzących w niskich temperaturach (w przemyśle, laboratoriach, medycynie itp.) ma nazwę techniki niskich temperatur lub kriotechniki. Szczególne znaczenie w technice niskich temperatur ma sam problem uzyskania niskich temperatur i ich utrzymanie przez stosowanie zabezpieczeń zimnochronnych (izolacje proszkowe, próżniowe, superizolacje itp.).

Niskie temperatury można m.in. uzyskać za pomocą ciekłych gazów, które przechodząc przemianę fazową i parując utrzymują stałą i niską temperaturę

W procesie porównawczym przyjmujemy $T_5 = T_2 = T_1 = T_0$. Na skutek dławienia izentalpowego na zaworze d wychłodzone powietrze przechodzi w obszar par wilgotnych i w oddzielniku e krople osiadają na dnie, a pary uchodzą do wymiennika. Po uruchomieniu sprężarki należy odczekać, aż sprężone powietrze osiągnie tak niską temperaturę T_3 , że po zdławieniu do ciśnienia otoczenia wejdziemy w obszar par wilgotnych. Jest to tzw. okres rozruchu aparatu.

Na rysunku 25.3 proces dławienia jest przedstawiony dla stanów uzyskanych w warunkach ustalonej pracy aparatu.

Bilans energii dla aparatu Lindego

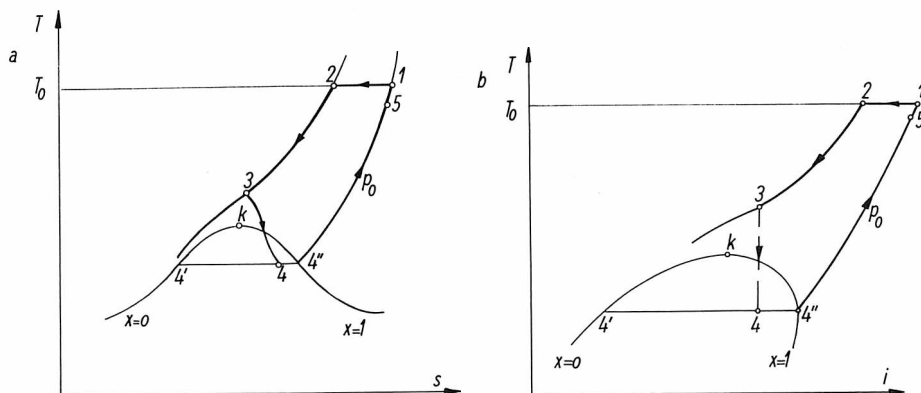
$$i_2 + q_o = y_L i_{4'} + (1 - y_L) i_5, \quad (25.5)$$

stąd względna wydajność y_L skroplonego gazu (z 1 kg gazu doprowadzonego)

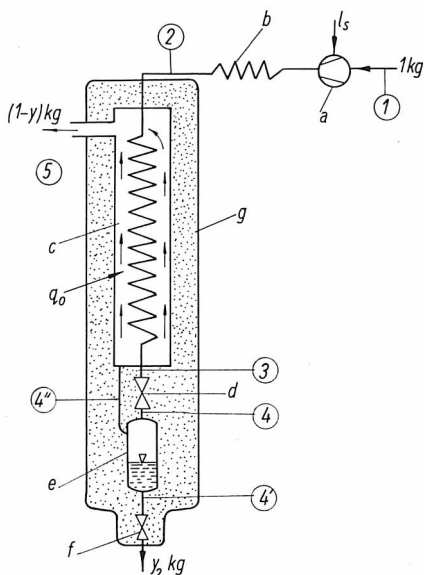
$$y_L = \frac{i_5 - i_2 - q_o}{i_5 - i_{4'}}. \quad (25.6)$$

Maksymalną wydajność osiągnie aparat wtedy, gdy będzie on doskonale zaizolowany ($q_o = 0$) i opary zostaną maksymalnie wykorzystane do wychłodzenia sprężonego powietrza, co wystąpi, gdy $T_5 = T_1$, ($i_5 = i_1$), czyli

$$y_{L \max} = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i_{4'}}. \quad (25.7)$$



Rys. 25.3. Odwzorowanie procesu skraplania w aparacie Lindego:
a – w układzie $T-s$, b – w układzie $T-i$



Rys. 25.2. Schemat aparatu Lindego:
a – sprężarka, b – chłodnica, c – wymiennik ciepła, d – zawór dławiący, e – oddzielnik cieczy, f – zawór spustowy, g – izolacja

W skraplaniu operuje się także wkładem pracy l_L , koniecznej do skroplenia 1 kg gazu

$$l_L = \frac{l_s}{y}, \quad (25.8)$$

przy czym l_s – praca sprężania. Teoretyczny wkład pracy

$$l_{Lt} = \frac{l_T}{y_{L \max}}, \quad (25.9)$$

przy czym l_T – praca sprężania izotermicznego (minimalna praca sprężania).

Zgodnie z oznaczeniami na rys. 25.3 ciepło izobarycznego skraplania 1 kg gazu

$$q_{p1-4'} = i_1 - i_{4'}. \quad (25.10)$$

Ponieważ skropleniu ulega maksymalnie $y_{L \max}$ kg ciekłego gazu w przeliczeniu na 1 kg gazu na wlocie do skraplarki, więc ciepło $Q_{p1-4'}$ skroplenia $y_{L \max}$ kg gazu

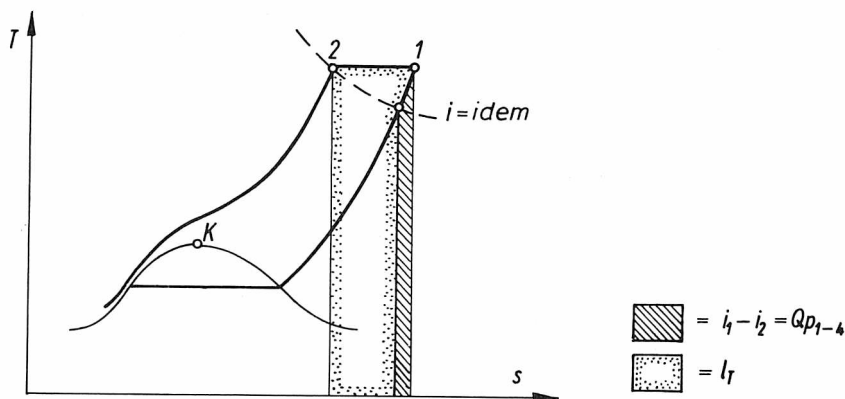
$$Q_{p1-4'} = y_{L \max} q_{p1-4'}. \quad (25.11)$$

Jeśli (25.7) podstawimy do (25.11) i pomnożymy, to otrzymamy

$$Q_{p1-4'} = i_1 - i_2, \quad (25.12)$$

zgodnie z I z.t.

$$d l_{t1-2} = T ds - di. \quad (25.13)$$



Rys. 25.4. Odwzorowanie w układzie T - s pracy l_T izotermicznego sprężania

Jeżeli przyjmiemy sprężanie od stanu 1 do 2 przy minimalnym wkładzie pracy do sprężarki, czyli sprężanie izotermiczne (p. 22.1.3), to praca sprężania jako wynik całkowania

$$l_{t1-2} = l_T = T(s_2 - s_1) - (i_2 - i_1). \quad (25.14)$$

Pracę tę można przedstawić wykreślnie w układzie T - s (patrz rys. 25.4).

Jeżeli sprężaniu podlega gaz doskonały, to $i_1 = i_2$, czyli

$$l_T = T(s_1 - s_2) = RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (25.15)$$

W sprężarce rzeczywistej wkład pracy jest większy i wynosi

$$l_s = \frac{l_T}{\eta_m \eta_{iT}} = k RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad (25.16)$$

gdzie

η_m, η_{iT} — sprawności sprężarki odpowiednio: mechaniczna i wewnętrzna,
 k — mnożnik.

Dla stosowanych sprężarek, jak wynika z praktyki, $k = 1,6-1,7$.

Tabela 25.1

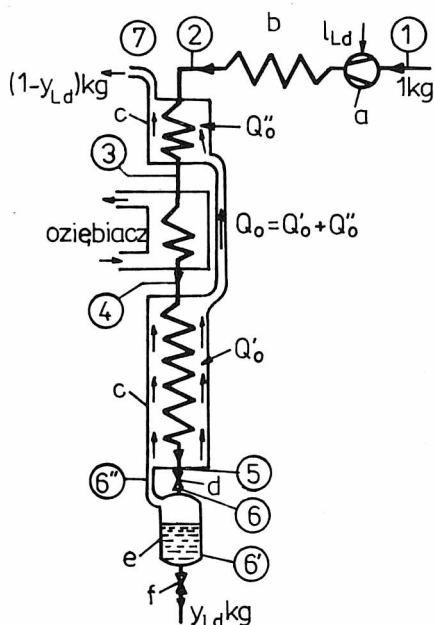
Teoretyczna względna wydajność $y_{L\max}$ skroplonego gazu i teoretyczny układ pracy l_T do skroplenia 1 kg gazu, gdy $p_1 = 0,1$ MPa i $T_1 = 288,15$ K (15°C)

p_2 MPa	$i_1 - i_2$ kJ/kg	$y_{L\max}$	$l_{Lt} = \frac{l_T}{y_{L\max}}$ kJ/kg
5	10,9	0,027	12 000
10	21,4	0,053	7 100
20	38,5	0,095	4 560

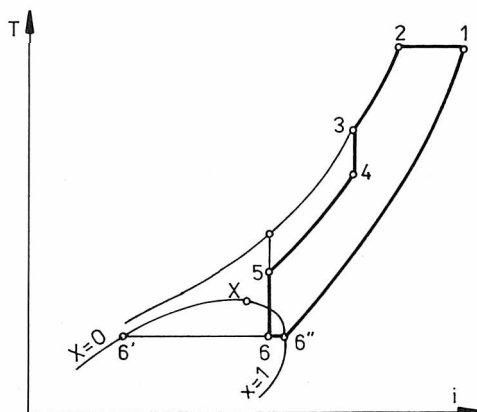
Teoretyczny wkład l_{Lt} pracy w skraplarkę Lindego jest przeszło 10 razy większy niż minimalny obliczony ze wzoru (25.4). Powietrze poddane skraplaniu w aparacie Lindego powinno być wstępnie przygotowane przez usunięcie dwutlenku węgla. Dwutlenek węgla zestalając się w przewodach zatyka je i proces przestaje być ciągły. Uwaga odnosi się do aparatów z wymiennikami powierzchniowymi (Claude'a, Claude'a-Heylandta i in.). Wady tej są pozbawione aparaty zaopatrzone w regeneracyjne wymienniki ciepła, w których przepływ gazu podczas oziębiania osadza zestalony dwutlenek węgla, odgazowujący następnie podczas ogrzewania wypełnienia regeneratora.

25.2.1. Skraplanie w aparacie Lindego z oziębiaczem

W celu zwiększenia wydajności y aparatu stosuje się dochładzanie pośrednie gazu, używając do obniżenia temperatury oziębiacza chłodziarki. Schemat aparatu i przebieg procesu pokazano na rys. 25.5 i 25.6.



Rys. 25.5. Schemat aparatu Lindego z oziębiaczem: *a* – sprężarka, *b* – chłodnica, *c* – wymiennik ciepła, *d* – zawór dławiący, *e* – oddzielacz cieczi, *f* – zawór spustowy



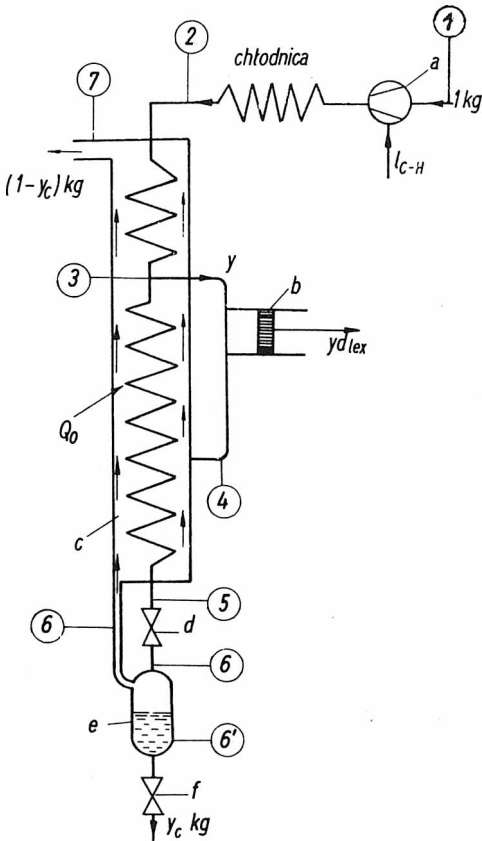
Rys. 25.6. Odwzorowanie w układzie $T-i$ procesu skraplania w aparacie Lindego z oziębiaczem

Mimo iż rośnie łączna moc napędowa (aparatu i chłodziarki), to jednak dla określonych temperatur wydajność rośnie szybciej i maleje wkład pracy potrzebny do uzyskania 1 kg skroplonego gazu.

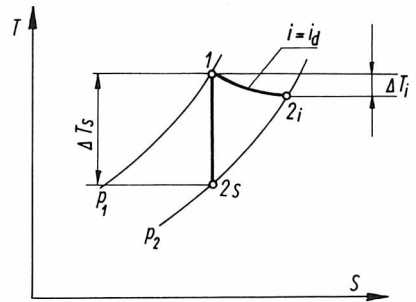
25.3. Skraplanie metodą Claude'a-Heylandta

Dławienie jest procesem silnie nieodwracalnym, co jest między innymi powodem znacznego wzrostu zużycia mocy w aparacie Lindego. W celu uzyskania większego spadku temperatury jest wymagany znaczny spadek ciśnienia, czyli duże ciśnienie sprężania. Z tego powodu Claude w swoim aparacie do obniżenia temperatury posłużył się nie procesem dławienia, lecz ekspansją adiabatyczną. Przy tym samym stosunku ciśnień ekspansja ta daje znacznie większy spadek temperatury niż dławienie (rys. 25.7). Heylandt również wykorzystał ekspansję adiabatyczną do swojego aparatu, który łączy właściwości skraplarek Lindego i Claude'a. Dlatego też aparat, który on opracował, nazywa się zwykle aparatem Claude'a-Heylandta. Schemat tej skraplarki przedstawiono na rys. 25.8, przebieg procesów w układzie $T-s$ na rys. 25.9.

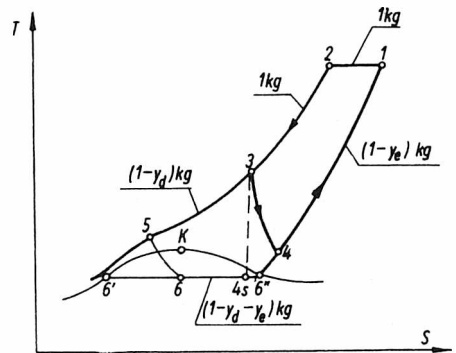
Powietrze sprężone przez sprężarkę do stanu 1 i ochłodzone (przyjmuje się jako teoretyczne sprężanie izotermiczne) do stanu 2 jest kierowane do wymien-



Rys. 25.8. Schemat aparatu Claude'a-Heylanda: *a* – sprężarka, *b* – rozprężarka (detander) tłokowa, *c* – wymiennik ciepła, *d* – zawór dławiący, *e* – oddzielacz cieczy, *f* – zawór spustowy



Rys. 25.7. Porównanie procesu dławienia i ekspansji izentropowej



Rys. 25.9. Odzworowanie procesu skraplania w aparacie Claude'a-Heylanda

nika *c* ciepła. W celu uzyskania lepszego wychłodzenia gazu sprężonego przed zaworem dławiącym (stan 5), z rurociągu wysokociśnieniowego w wymienniku ciepła w punkcie 3 pobiera się y_d gazu i kieruje do adiabatycznej rozprężarki *b* (detandera). Następnie tak wychłodzonym gazem doziębia się gaz pozostały w rurociągu wysokociśnieniowym. W ten sposób gaz w stanie 5 ma niższą temperaturę przed zaworem *d* dławiącym niż w skraplarce Lindego. Uzyskuje się lepsze wykroplenie gazu po zdławieniu (większe y_c). Proces Claude'a-Heylanda jest sprawniejszy niż proces Lindego. Bilans energii dla skraplarki Claude'a-Heylanda daje

$$i_2 + q_o + y_d i_4 = (1 - y_c) i_7 + y_c i_6 + y_d i_3, \quad (25.17)$$

stąd

$$y_c = \frac{i_7 - i_5 - q_o}{i_7 - i_6} + y_d \frac{i_3 - i_4}{i_7 - i_6}. \quad (25.18)$$

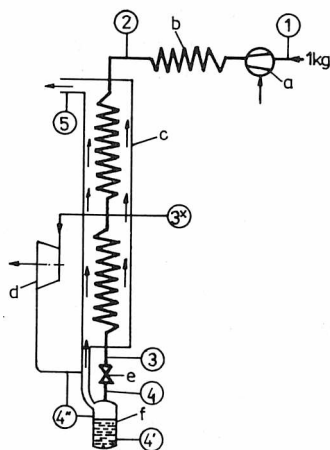
Ze wzoru (25.18) wynika, że wydajność aparatu Claude'a-Heylandta jest większa niż aparatu Lindego (pierwszy wyraz prawej strony (25.18) określa wydajność procesu Lindego). Wydajność ta jest większa niż wydajność procesu Lindego z dochłodzeniem, także sprawność (tj. zużycie mocy na 1 kg skroplonego gazu jest mniejsze).

Do skraplania powietrza stosuje się zwykle ciśnienie za sprężarką 16,5 MPa, $T_3 = 238-233$ K, $y_c = 0,67-0,7$.

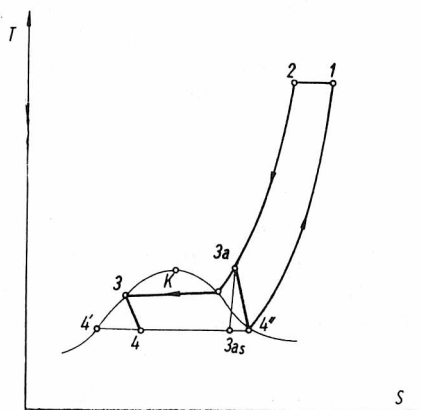
25.4. Skraplanie metoda Kapicy

Metoda jest oparta na dotychczas stosowanych sposobach skraplania. Zasadniczą zaletą skraplarki skonstruowanej przez Kapicę jest konstrukcja turborozprężarki (turbodetandera), która przy dużej sprawności rozprężania adiabatycznego 0,8–0,82 wykazuje dużą wydajność zachowując małe wymiary zewnętrzne (ok. 40 000 obr./min). Także dzięki zastosowaniu regeneracyjnego wymiennika ciepła można było zaprzestać uciążliwego oczyszczania powietrza z dwutlenku węgla.

Aparat Kapicy nadaje się do uzyskiwania dużych ilości skroplonych gazów. Ciśnienie gazu sprężonego nie musi być wysokie i stosuje się 5–7 barów. Jest to ciśnienie znacznie mniejsze niż w skraplarkach z rozprężarkami tłokowymi, lecz sprawność procesu jest niższa niż Claude’a-Heylandta. Ilość gazu kierowanego do turbodetandera stanowi około 90% całkowitej ilości gazu. Na rysunku 25.10 przedstawiono schemat aparatu Kapicy, a na rys. 25.11 przebieg procesu w układzie $T-s$.



Rys. 25.10. Schemat aparatu Kapicy: *a* – sprężarka, *b* – chłodnica, *c* – regeneracyjny wymiennik ciepła, *d* – turbodetander, *e* – zawór dławiący, *f* – oddzielacz cieczy



Rys. 25.11. Odwzorowanie procesu
w aparacie Kapicy

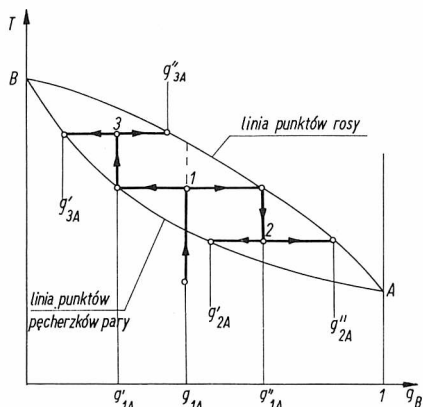
25.5. Rozdział składników skroplonych roztworów

Jeżeli skraplany gaz jest roztworem (mieszaniną) gazowym, to zazwyczaj otrzymana ciecz jest także roztworem. Jeżeli składniki roztworu mają różne temperatury wrzenia czystych składników, to rozdzielania składników można dokonać stosując zasadę rektyfikacji. Często celem skraplania roztworu gazowego jest uzyskanie czystego składnika, np. tlenu z ciekłego powietrza.

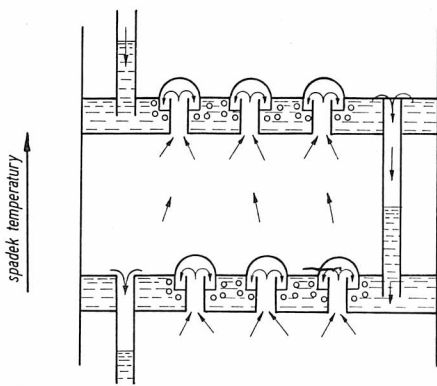
Zasada rektyfikacji polega na tym, że roztwór cieczy podgrzewamy do temperatury T_1 nieco wyższej niż temperatura punktu pęcherzyków dla danego składu g_{1A} składnika A roztworu. W wyniku tego (rys. 25.12) część odparowana będzie miała udział wagowy $g'_{1A} > g_{1A}$, a pozostałe nieodparowane skropliny będą miały udział $g'_{1A} < g_{1A}$ składnika A , czyli w roztworze stęża się składnik B . Następnie należy oddzielić opary, skroplić i ochłodzić do temperatury T_2 . Nastąpi wtedy dalszy rozdział składnika A , którego udział w ochłodzonej parze będzie wynosił $g'_{2A} > g'_{1A}$. Postępując tak dalej możemy osiągnąć pary o udziale wagowym składnika A prawie równym jedności, czyli prawie czysty gaz A . Podgrzewając do temperatury T_3 pozostałą oddzieloną poprzednio ciecz o składzie g'_{1A} i znów rozdzielając opary i ciecz uzyskamy spadek udziału wagowego składnika A w pozostałej cieczy. Udział ten po wielokrotnym podgrzaniu i rozdzielaniu osiąga prawie zerową wartość, tzn., że pozostała ciecz jest prawie czystym składnikiem B .

Na rysunku 25.13 przedstawiono fragment kolumny rektyfikacyjnej, w której omawiane procesy zachodzą w sposób ciągły. Kierunek przemian przedstawiono na rys. 25.14.

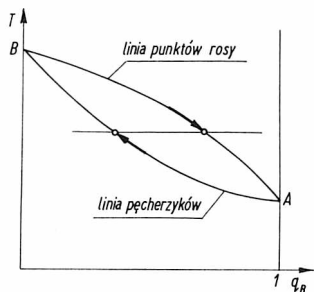
Rozdzielenia składników roztworu przez rektyfikację można dokonać, jeżeli rozpuszczone ciecz nie tworzą tzw. punktu azeotropowego (patrz rys. 25.15). Występowanie takiego punktu ogranicza możliwość rozdziału przez rektyfikację. Przedstawione na rys. 25.12 linie punktów pęcherzyków i punktów rosy odnoszą się do składników o nieograniczonej rozpuszczalności jednego składnika w drugim. Rozpuszczalnością taką odznaczają się amoniak w wodzie, alkohol w wodzie i inne.



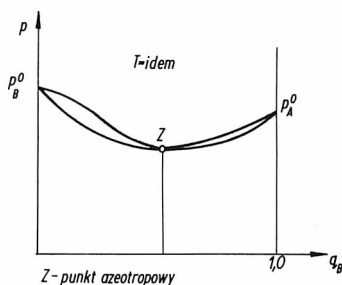
Rys. 25.12. Proces rektyfikacji



Rys. 25.13. Schemat pólki rektyfikacyjnej

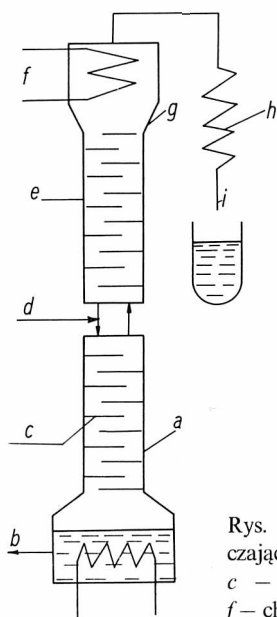


Rys. 25.14. Kierunek procesów na płaszczyźnie rektyfikacyjnej



Rys. 25.15. Wykres dla roztworu dwuskładnikowego z punktem Z azeotropowym

Schemat kolumny rektyfikacyjnej sprzężonej (tj. odpędzająco-zagęszczającej) przedstawiono na rys. 25.16.



Rys. 25.16. Schemat sprzężonej kolumny rektyfikacyjnej (odpędzająco-zagęszczającej): a - kolumna odpędzająca, b - kolumna zagęszczająca, c - półka, d - doprowadzanie roztworu, e - kolumna zagęszczająca, f - chłodnica, g - deflegmator, h - skraplacz, i - kolumna odpędzająca

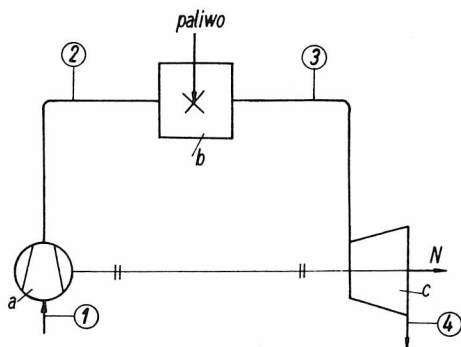
26. Siłownie turbogazowe

Uzyskanie dużych mocy silników spalinowych tłokowych (p. rozdz. 27) jest ograniczone ciężarem (a więc materiałochłonnością) silnika, wzrastającym szybko wraz z mocą. Zwiększenie mocy wymaga większych pojemności cylindra. W przypadku zwiększonych mas elementów posuwisto-zwrotnych należy ograniczyć obroty

ze względu na wytrzymałość. Powoduje to dalsze zwiększenie pojemności cylindrów. Z tego względu siłownie turbogazowe o wielkich mocach, mimo ich jeszcze niedużych sprawności, stają się ekonomiczniejsze. Czynnikiem napędowym najczęściej są bezpośrednio spaliny uzyskane w komorze spalania (rys. 26.1), lecz stosuje się także obiegi z pośrednim czynnikiem gazowym. W tym drugim przypadku układ jest wyposażony dodatkowo w nagrzewnicę i chłodnicę czynnika obiegowego; jest więc pełna analogia do siłowni parowych dużych mocy (w których silnikiem jest turbina parowa).

Spaliny używane do napędu turbiny spalinowej, ze względu na wytrzymałość łopatek, nie mogą mieć zbyt wysokich temperatur. Obniżenia temperatury dokonuje się przez zwiększenie współczynnika nadmiaru powietrza w komorze spalania lub przez domieszanie powietrza do spalin. Stosowane obecnie temperatury sięgają od 1000 K w siłowniach stacjonarnych do 1200 K w silnikach lotniczych.

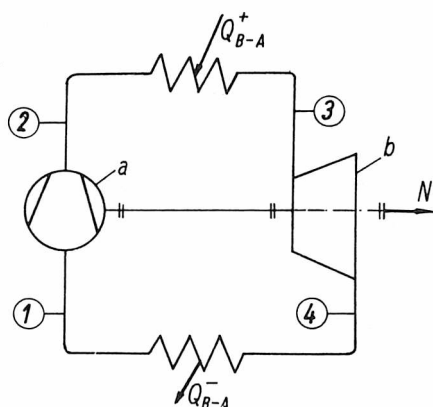
Siłownie turbogazowe są coraz częściej stosowane do napędu statków (duża moc w małej powierzchni), a zwłaszcza w lotnictwie (mała waga wobec dużych mocy). Obecnie siłownie te są także stosowane jako urządzenia szczytowe energetyki zawodowej, gdyż można je szybko uruchomić i odstawić z ruchu. Wadą silników turbogazowych jest konieczność użycia turbosprężarek powietrza, które zużywają duży procent (do 75%) mocy uzyskiwanej z turbiny. Uzyskiwana moc siłowni i sprawność zależą więc w dużym stopniu od sprawności wewnętrznej turbiny i turbosprężarki. Niepowodzenia w budowie pierwszych siłowni turbogazowych wynikały z uzyskiwanych wówczas małych sprawności wewnętrznych tych maszyn. Obecnie sprawności wewnętrzne turbin i turbosprężarek osiągają 88%.



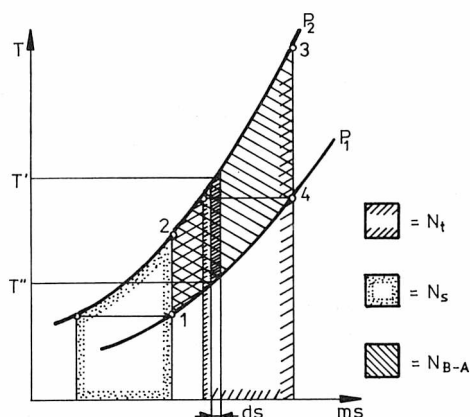
Rys. 26.1. Turbosilownia gazowa: a — sprężarka, b — komora spalania, c — turbina spalinowa

26.1. Obieg Braytona-Armengauda

Na rysunku 26.1 przedstawiono schemat siłowni turbogazowej, w której turbina jest napędzana bezpośrednio spalinami, a na rys. 26.2 schemat siłowni z pośrednim gazowym czynnikiem obiegowym. Stosowanie obiegu zamkniętego umożliwia zastosowanie podwyższonych ciśnień czynnika gazowego oraz znacznego zmniejszenia wymiarów turbiny, sprężarki i rurociągów. Wymaga jednak dodatkowego stosowania chłodnicy i wymiennika ciepła do przekazania ciepła spalania czynnikowi obiegowemu. Stosowanie obiegu umożliwia odpowiedni dobór rodzaju czynnika (np. argonu), a także ekonomiczniejszy sposób regulacji mocy przez zmianę gęstości czynnika.



Rys. 26.2. Schemat siłowni turbogazowej z pośrednim czynnikiem obiegowym: *a* – sprężarka, *b* – turbina gazowa



Rys. 26.3. Obieg Braytona-Armengauda

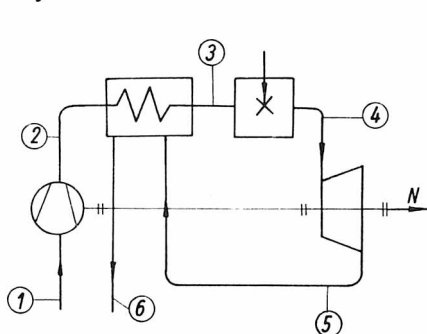
Na rysunku 26.3 przedstawiono obieg porównawczy Braytona-Armengauda siłowni turbogazowej. Obieg składa się z dwu izobar i dwu adiabat odwracalnych, jest więc identyczny z obiegiem Joule'a.

Sprawność obiegu (por. p. 7.1.1) wyraża się wzorem

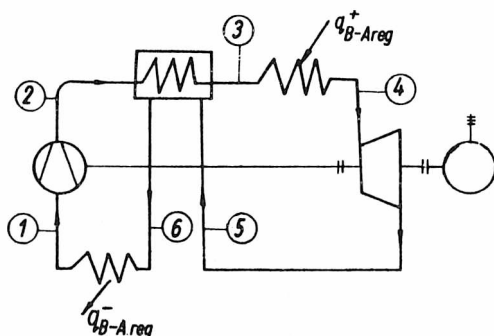
$$\eta_{B-A} = 1 - \frac{T''}{T'} = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{(k-1)/k} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(k-1)/k}}, \quad (26.1)$$

gdyż sprawność obiegu elementarnego zaznaczonego na rys. 26.3 jest taka sama jak dla całego obiegu.

Sprawność obiegu Braytona-Armengauda można poprawić stosując regenerację ciepła. Schemat siłowni z regeneracją ciepła przedstawiono na rys. 26.4 dla obiegu *otwartego* i na rys. 26.5 dla obiegu *zamkniętego*. Ciepło q_{reg} zregenerowane pokazano na rys. 26.6.



Rys. 26.4. Schemat siłowni turbogazowej z regeneracją ciepła spalin



Rys. 26.5. Schemat siłowni turbogazowej z regeneracją ciepła pośredniego czynnika obiegowego

Sprawność obiegu z regeneracją ciepła

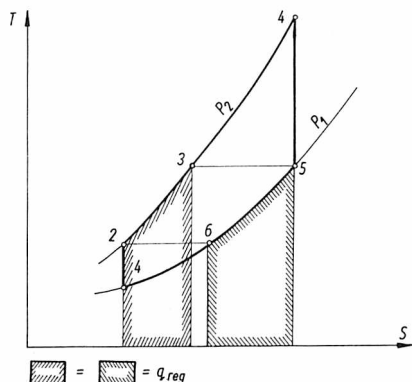
$$\eta_{B-Areg} = 1 - \frac{T_2 - T_1}{T_3 - T_4} = 1 - \frac{T_2}{T_3} \frac{1 - \frac{T_1}{T_2}}{1 - \frac{T_4}{T_3}}. \quad (26.2)$$

Ponieważ

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3}, \quad (26.3)$$

więc

$$\eta_{B-Areg} = 1 - \frac{T_2}{T_3} = 1 - \frac{T_1}{T_4}. \quad (26.4)$$



Rys. 26.6. Odwzorowanie obiegu siłowni turbogazowej z regeneracją ciepła

26.2. Obieg Ericsona

Obieg Ericsona (rys. 26.7) jest obiegiem porównawczym siłowni, w której sprężanie i ekspansja gazów zachodzą izotermicznie. Umożliwia to stosowanie pełnej regeneracji ciepła q_{reg} , a przez to karnotyzację obiegu

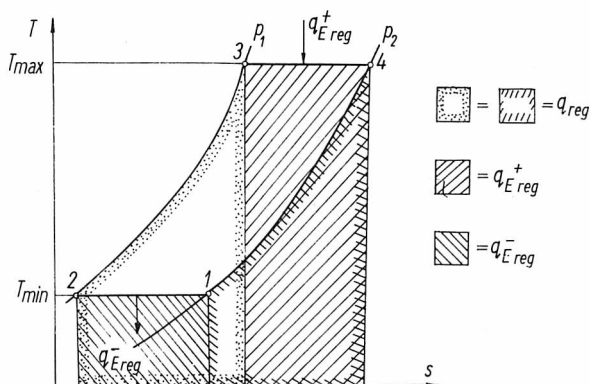
$$\eta_{Ereg} = \frac{q_{Ereg}^+ - q_{Ereg}^-}{q_{Ereg}^+}. \quad (26.5)$$

Dla izoterm

$$q_{Ereg} = T_{\max}(s_4 - s_3), \quad \text{zaś} \quad q_{Ereg} = T_{\min}(s_1 - s_2). \quad (26.6)$$

Po wstawieniu (26.6) do (26.5) i przekształceniu otrzymamy

$$\eta_{Ereg} = 1 - \frac{T_{\min}(s_1 - s_2)}{T_{\max}(s_4 - s_3)}. \quad (26.7)$$



Rys. 26.7. Obieg Ericsona

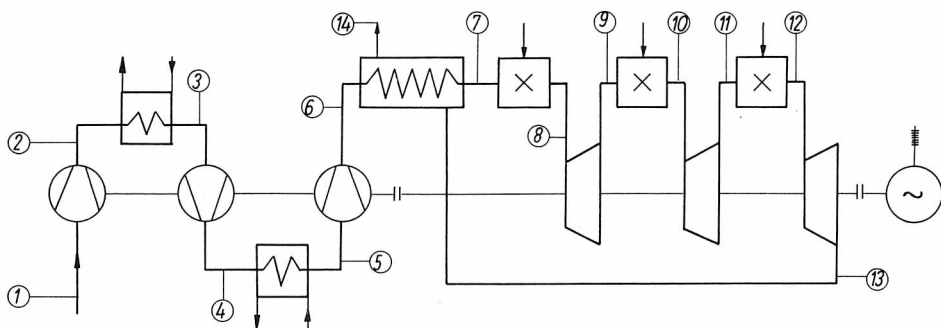
Ponieważ izobary o różnym ciśnieniu są przesuniętymi poziomo liniami (p. 21.3.4), więc

$$s_1 - s_2 = s_4 - s_3, \quad (26.8)$$

czyli

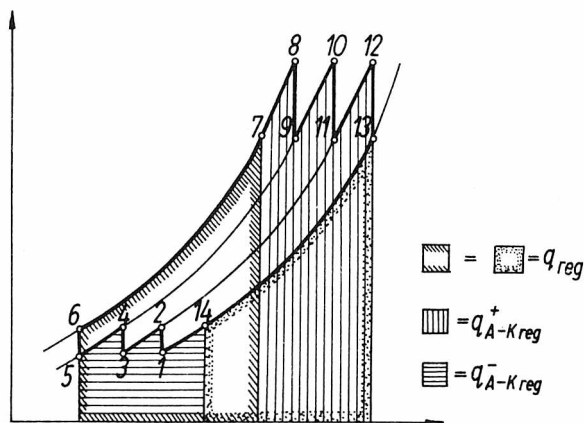
$$\eta_{E\text{ reg}} = 1 - \frac{T_{\max}}{T_{\min}} = \eta_c. \quad (26.9)$$

Realizację obiegu Ericsona utrudnia uzyskanie sprężania i rozprężania izotermicznego. Procesy te następują szybko i stosowanie nawet chłodzenia nie ma wpływu na to, że sprężanie i rozprężanie jest prawie adiabatyczne. W siłowni porównawczej przyjmujemy, że procesy te są izentropowe.



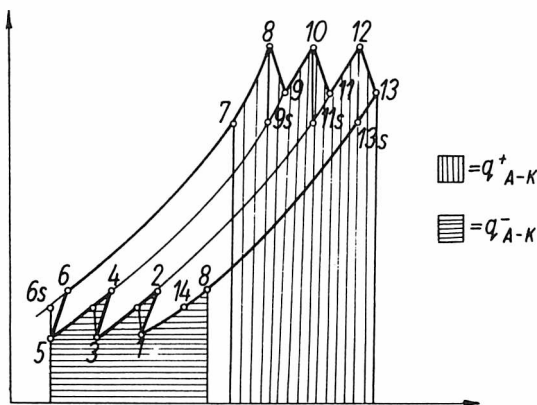
Rys. 26.8. Schemat siłowni gazowej z turbiną Ackerta-Kellera

Stosując stopniowe rozprężanie i sprężanie czynnika obiegowego można zbliżyć się do procesu prawie izotermicznego (dokładnie gdy liczba stopni jest nieskończona). Takie rozprężanie i sprężanie stosuje się w siłowni Ackerta-Kellera (3 stopnie).



Rys. 26.9. Obieg teoretyczny siłowni Ackerta-Kellera

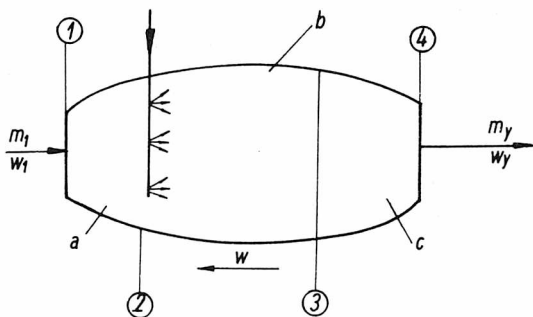
Z tego względu obieg Ericsona stosuje się jako graniczny porównawczy dla tej siłowni. Na rysunkach 26.8–26.10 przedstawiono odpowiednio schemat, obieg teoretyczny i rzeczywisty siłowni Ackereta-Kellera.



Rys. 26.10. Obieg rzeczywisty siłowni gazowej z turbiną Ackerteta-Kellera

26.3. Obieg porównawczy silnika odrzutowego

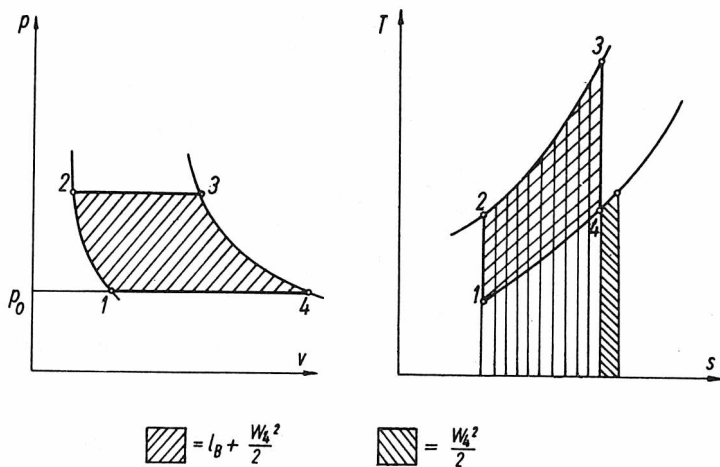
Najprostszym silnikiem odrzutowym jest tzw. silnik strumieniowy, którego schemat przedstawiono na rys. 26.11.



Rys. 26.11. Silnik strumieniowy: a – dyfuzor, b – komora spalania, c – dysza

Gdy silnik porusza się z prędkością w , wówczas w nieruchomym powietrzu względna prędkość wlotowa powietrza $w_1 = -w$. Powietrze to w części a wlotowej, ukształtowanej jako dyfuzor, jest sprężone i dostaje się do komory b spalania, w której paliwo wtrysnięte z powietrzem na skutek spalania tworzy spaliny o wysokiej temperaturze. Ciśnienie w komorze jest w zasadzie stałe. Spaliny następnie są kierowane do części c silnika ukształtowanej jako dysza, gdzie zwiększają prędkość obniżając ciśnienie p_4 na wylocie do wysokości ciśnienia p_o .

otoczenia. Na skutek wysokiej temperatury spalin, zwiększenia ich ilości w stosunku do ilości pobranego powietrza o ilość paliwa, jak też przyspieszenia w dyszy, prędkość w_4 wylotowa gazów jest większa niż prędkość w_1 wlotowa powietrza. Wskutek tego powstaje siła K_c ciągu utrzymująca silnik w ruchu. Procesy zachodzące w silniku strumieniowym przedstawiono na rys. 26.12.



Rys. 26.12. Porównawczy obieg Braytona silnika strumieniowego

Jeżeli przyjmiemy sprężanie powietrza i rozprężanie gazów jako izentropowe, spalanie zaś jako izobaryczne, to procesy zachodzące w silniku strumieniowym przedstawia *otwarty* obieg Braytona. Obieg domyka się w otoczeniu, w którym gazy wylotowe ochładzają się do temperatury otoczenia, gdy ciśnienie jest stałe. Należy jednak zwrócić uwagę, że pole pracy obiegu nie przedstawia pracy siły ciągu nawet dla procesu odwracalnego. Gdy prędkość bezwzględna $c_4 = w_4 - w$ gazów wylotowych z dyszy jest znaczna, wówczas strumień ciepła $\dot{Q}_{4-1}$ izobarycznej przemiany 4-1, równy przyrostowi strumienia entalpii gazów, nie przedstawia strumienia $\dot{E}_r$ energii *doprowadzonej* i *odprowadzonej* (wzór (4.8)). Gdy pominiemy zmiany energii potencjalnej gazów, wówczas

$$\dot{E}_2 = \dot{E}_{r4} - \dot{E}_{r1} = \dot{m} \left(i_4 - i_1 + \frac{c_4^2}{2} \right), \quad (26.10)$$

gdyż

$$\begin{aligned} \dot{E}_{r4} &= \dot{I}_4 + \dot{m} \frac{w_4^2}{2}, \\ \dot{E}_{r1} &= I_1 \quad \text{wobec} \quad c_1 = 0, \\ \dot{E}_1 &= \dot{E}_{r3} - \dot{E}_{r2} = \dot{m} (i_3 - i_2). \end{aligned} \quad (26.11)$$

Wobec tego teoretyczna moc siły ciągu (silnika odrzutowego)

$$N_B = \dot{E}_1 - \dot{E}_2 = [(i_3 - i_2) - (i_4 - i_1)] - \dot{m} \frac{c_4^2}{2}. \quad (26.12)$$

Siłę K_c ciągu możemy obliczyć na podstawie (17.144) pomijając K_Q – siłę oddziaływania pola potencjalnego na strugę gazów

$$K_c = R_w = -K + K_F, \quad (26.13)$$

przy czym

K – siła przyspieszająca strugę,

K_F – siła oddziaływania otoczenia na strugę.

Po wylczeniu szczegółowym

$$K_c = m_4 w_4 - m_1 w_1 + F_4(p_4 - p_o) - F_1(p_1 - p_o), \quad (26.14)$$

w którym

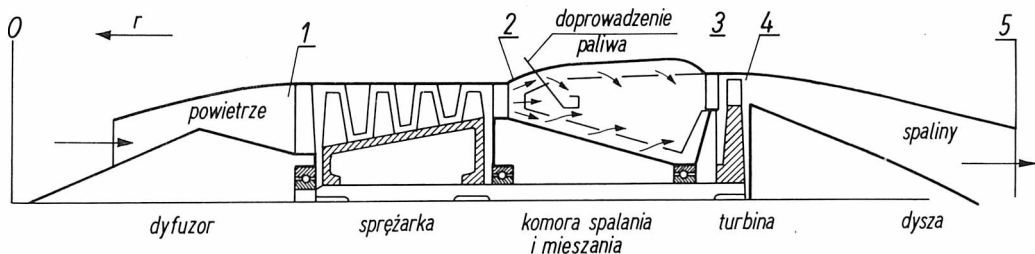
p_o – ciśnienie otoczenia,

F_4, F_1 – powierzchnia wylotu i wlotu gazów.

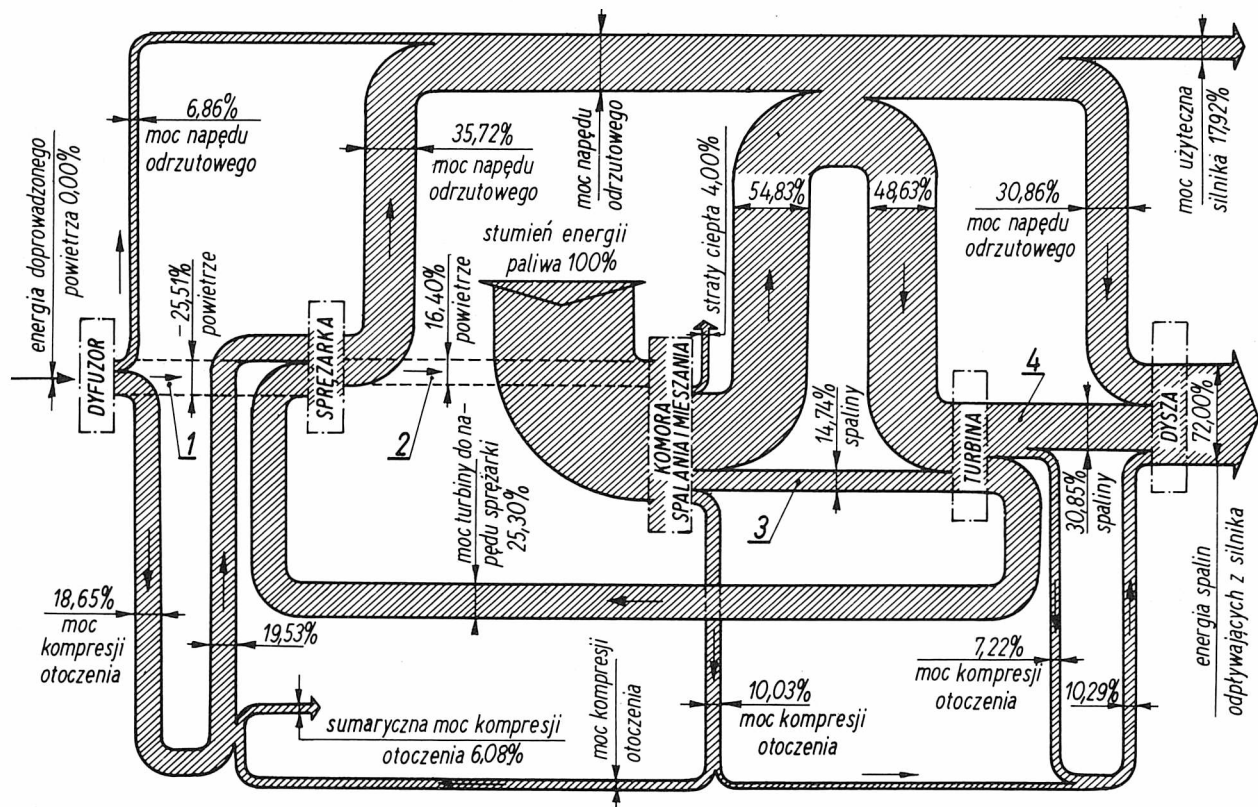
Wadą silnika strumieniowego jest zależność siły ciągu tylko od znacznej prędkości. Silnik sam nie może się wprawić w ruch. Sprawność obiegu porównawczego określa wzór (26.1). Sprawność silnika zależy od stosunku p_2/p_1 ciśnień. W silniku strumieniowym stosunek ten nie jest duży, więc i sprawność jest nieduża. W celu powiększenia sprawności w silnikach lotniczych sprężone wstępnie w dyfuzorze powietrze spręża się dalej w turbosprężarce napędzanej turbiną gazową. W komorze spalania ciśnienie jest zwiększone. Umożliwia to zmniejszenie objętości komory, co ma duże znaczenie ze względu na ograniczenie miejsca w samolocie. Część ekspansji spalin zachodzi w turbinie, co umożliwia uzyskanie mocy do napędu turbosprężarki, a dalsza ekspansja zachodzi w dyszy wylotowej, co umożliwia uzyskanie znacznej prędkości w_4 . Im większa prędkość w_4 , tym znaczniejsza siła K_c ciągu.

Silnik turbogazowy ze sprężarką można uruchomić obracając sprężarkę rozrusznikiem, gdy samolot jest nieruchomy.

Schematyczny przekrój turbogazowego silnika odrzutowego przedstawiono na rys. 26.13, a bilans energii na rys. 26.14.



Rys. 26.13. Schematyczny przekrój silnika turboodrzutowego



Rys. 26.14. Bilans energii silnika turboodrzutowego [21]

26.4. Inne zastosowania silników turbogazowych

Silnik turbogazowy jest często stosowany jako urządzenie zwiększające sprawność siłowni parowej.

Gorące spaliny z turbiny spalinowej kieruje się do kotła parowego w celu ich wykorzystania do ogrzewania wody w kotle: spaliny te zawierają dużo tlenu i służą (przez zmieszanie) do podgrzania powietrza podawanego do kotła. Sprzężenie siłowni turbogazowej z siłownią parową może być także inne niż omawiane dotychczas.

27. Tłokowe silniki spalinowe

W silnikach tłokowych paliwo spala się w cylindrze, dlatego nazywa się je silnikami wewnętrznego spalania^{*)}. Ze względu na konstrukcję mogą to być silniki dwusuwowe i czterosuwowe. Suw jest to ruch tłoka z jednego do drugiego martwego położenia. W silnikach dwusuwowych (dwutaktowych) proces spalania występuje co drugi suw, czyli co każdy obrót wału korbowego, a w silniku czterotaktowym co cztery suwy, czyli co dwa obroty wału korbowego.

Ze względu na sposób zapłonu paliwa silniki spalinowe dzielimy na iskrowe (gaźnikowe) i z zapłonem samoczynnym. W silnikach z zapłonem iskrowym do cylindra jest podawana mieszanka par benzyny z powietrzem. Mieszanka ta jest wytwarzana w specjalnym urządzeniu zwanym gaźnikiem. W silnikach z zapłonem samoczynnym paliwo jest podawane w postaci ciekłej za pomocą pompy wtryskowej.

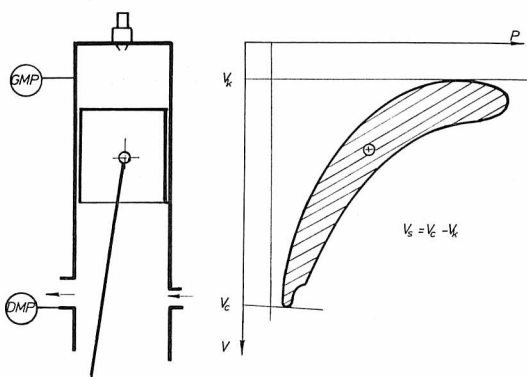
Silniki spalinowe należą do grupy silników przepływowych. Silniki te pobierają powietrze i paliwo, a wydają gazy spalinowe.

27.1. Silniki gaźnikowe z zapłonem iskrowym

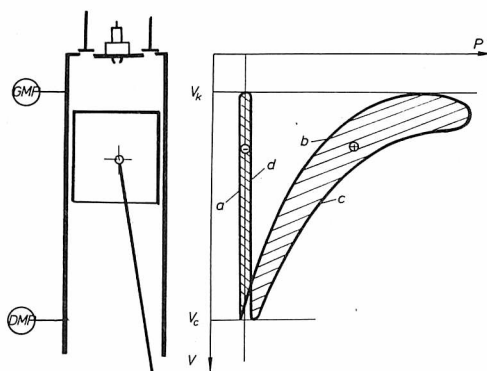
W silniku dwusuwowym (rys. 27.1) tłok posuwając się ku górze spręża mieszankę paliwową i tuż przed górnym martwym położeniem tłoka mieszanka ta ulega

^{*)} W ostatnich czasach nastąpił rozwój silników rotacyjnych wewnętrznego spalania. Mają one tę zaletę, że spalanie cykliczne paliwa powoduje w bloku silnika obracanie odpowiednio ukształtowanego rotora; odpada układ zamiany ruchu posuwistego na obrotowy. Sam proces termodynamiczny jest podobny jak w silnikach tłokowych. Przez pewien kąt obrotu rotora następuje zasanie powietrza i paliwa, następnie sprężanie, spalanie i ekspansja spalin.

zapaleniu za pomocą iskry elektrycznej. Wskutek spalania ciśnienie gazów w cylindrze gwałtownie rośnie i gdy tłok minie górne martwe położenie następuje suw ekspansji gazów spalinowych. Tuż przed dolnym martwym położeniem odsłania się otwór wylotowy i ciśnienie gazów w cylindrze spada do ciśnienia prawie równego ciśnieniu otoczenia. Jednocześnie posuwający się w dół tłok spręża w przestrzeni korbowodowej mieszankę, która pod niewielkim nadciśnieniem wpływa do cylindra (gdy nieco później po otworze wylotowym odsłoni się otwór zasilaający). Wpływająca do cylindra mieszanka przepłukuje przestrzeń cylindra z resztek gazów spalinowych i napełnia nową porcją mieszanki. Po minięciu dolnego martwego położenia tłok idący do góry, po zamknięciu otworów zasilaającego i wylotowego, spręża w cylindrze mieszankę, a jednocześnie do przestrzeni korbowodowej zassana jest świeża porcja mieszanki z gaźnika. Po sprężeniu, tuż przed górnym martwym położeniem, następuje zapłon i cykl się powtarza.



Rys. 27.1. Wykres indykatorowy silnika dwusuwowego

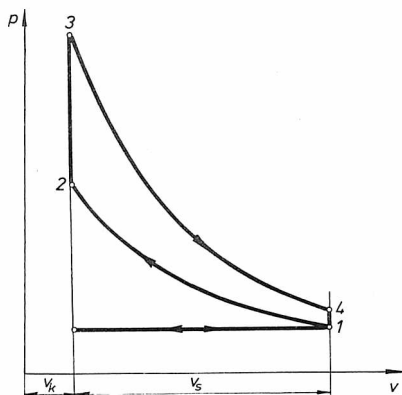


Rys. 27.2. Wykres indykatorowy silnika czterosuwowego

W silniku czterosuwowym (rys. 27.2) tłok idąc w dół ssie mieszankę (linia *a*), a następnie zamyka się zawór ssący i gdy tłok przesuwają się ku górze następuje suw sprężania (linia *b*). Tuż przed górnym martwym położeniem tłoka następuje zapłon, zwykle iskrowy, i ciśnienie gazów w cylindrze na skutek spalania silnie rośnie. Po minięciu górnego martwego położenia następuje ekspansja spalin (linia *c*) i tuż przed dolnym martwym położeniem otwiera się zawór wylotowy. Gdy tłok minie dolne martwe położenie i zacznie się przesuwac ku górze, usuwa spaliny z cylindra (jest to tzw. suw wydechu — linia *d*), aż dojdzie do górnego martwego położenia, po czym zaczyna się suw ssania i cykl się powtarza.

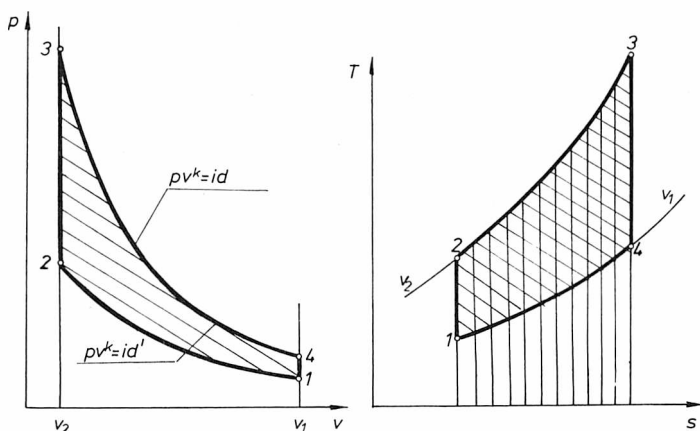
27.1.1. Obieg porównawczy Otto

Prędkość spalania w głównej mierze zależy od rozdrobnienia cząsteczek paliwa i ich odpowiedniego wymieszania z powietrzem. W gaźnikowych silnikach spalinywych rozdrobnienie to jest idealne, paliwo odparowane (każda cząsteczka oddzielnie), a także doskonale wymieszane z powietrzem (pary benzyny dopływając przez gaźnik do cylindra mają czas wymieszać się z powietrzem). Z tego względu prędkość spalania w tych silnikach jest największa. W idealnym silniku porównawczym przyjmujemy, że przebiega ono w jednej chwili, gdy tłok znajduje się w górnym martwym położeniu. Spalanie jest więc izochoryczne. W rzeczywistym silniku ekspansja gazów przebiega ze stratą spowodowaną chłodzeniem ścian cylindra wodą lub powietrzem. W silniku porównawczym nie ma strat ciepła do otoczenia, czyli ekspansja jest adiabatyczna i bez strat pracy na tarcie, a więc izentropowa. Przyjmuje się, że usuwanie spalin i zassanie świeżego paliwa odbywa się bez strat ciśnienia w czasie przepływu, bez dławienia. W takim przypadku, z chwilą otwarcia się zaworu wydechowego w GMP (przy stałym V), ciśnienie spalin w cylindrze spadnie momentalnie do ciśnienia otoczenia i usuwanie ich odbywa się przy tym ciśnieniu. Zassanie też będzie odbywać się przy ciśnieniu otoczenia i otrzymamy przebieg przedstawiony na rys. 27.3.



Rys. 27.3. Wykres indykatorowy przepływowego silnika porównawczego

W silniku rzeczywistym sprężaniu podlega mieszanka paliwowa, a ekspandują spaliny, w których nie ma wolnego tlenu lub jest go bardzo mało. Z tego względu należy czynnikiem w silniku wymienić, aby móc powtórnie przeprowadzić spalanie. W silniku rzeczywistym czterotaktowym konieczny jest suw wydechu i suw ssania. W silniku dwusuwowym usunięcie spalin i napełnienie cylindra świeżą mieszanką paliwową odbywa się pod koniec suwu ekspansji. Jeśli proces spalania paliwa zastąpimy ciepłem przekazanym z zewnątrz, w ilości i w czasie takim samym jak w procesie spalania, to czynnik (gaz) w cylindrze nie zmieni swoich fizykochemicznych właściwości i może w dalszym ciągu być użyty do następnego cyklu przemian. Nie będzie potrzebny suw wydechu i ssania. Proces wymiany czynnika można zastąpić izochorycznym ochłodzeniem gazu od stanu 4, osiągniętego w końcu suwu ekspansji, do stanu 1 początkowego suwu sprężania, i dalej ten sam czynnik może podlegać sprężeniu. W rezultacie w takim silniku będziemy mieć obieg zwany obiegiem Otto (rys. 27.4). Jest to obieg porównawczy dla rzeczywistych silników gaźnikowych.



Rys. 27.4. Porównawczy obieg Otto w układzie $p-v$; i $T-s$; – l_{OT} , – q_{OT}^+

Sprawność obiegu Otto jest to stosunek pracy tego obiegu do ciepła przekazanego do czynnika obiegowego, tj. ciepła przemiany 3–4

$$\eta_{OT} = \frac{L_{OT}}{Q_{OT}^+} = \frac{Q_{OT}^+ - Q_{OT}^-}{Q_{OT}^+} = 1 - \frac{q_{OT}^-}{q_{OT}^+}. \quad (27.1)$$

Ponieważ $q_{OT}^- = c_v(T_4 - T_1)$, a $q_{OT}^+ = c_v(T_3 - T_2)$, gdy czynnikiem obiegowym jest gaz doskonały, więc

$$\eta_{OT} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \frac{\left(\frac{T_4}{T_1} - 1\right)}{\left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right)}. \quad (27.2)$$

Obie izentropy w omawianym obiegu są ograniczone tymi samymi izochorami, więc słuszna jest zależność

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1} = \text{idem}, \quad (27.3)$$

a stąd

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}; \quad (27.4)$$

wykorzystanie równania (27.4) w równaniu (27.2) daje

$$\eta_{OT} = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (27.5)$$

Stosunek objętości całkowitej cylindra do jego objętości kompresyjnej V_1/V_2 nazywa się stopniem kompresji ε ; otrzymujemy

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{k-1} = \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}; \quad (27.6)$$

ostatecznie więc wzór określający sprawność obiegu Otto przyjmie postać

$$\eta_{OT} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}. \quad (27.7)$$

Jest to tzw. formuła Witza. Wynika z niej, że sprawność obiegu Otto jest tym większa, im większy jest stopień ε kompresji.

Sprawność obiegu Otto dla gazów dwuatomowych $k = 1,4$, w zależności od stopnia ε kompresji oraz temperatury t_2 w końcu suwu sprężania, dla temperatury początkowej $t_1 = 20^\circ\text{C}$ podano w tab. 27.1.

Tabela 27.1

Sprawność obiegu Otto i temperatura w końcu sprężania

ε	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t_2 \quad ^\circ\text{C}$	20	114	181	237	285	328	366	400	433	466
η_{OT}	0	0,243	0,356	0,426	0,475	0,511	0,541	0,565	0,585	0,602

Sprawność silnika rzeczywistego jest niższa z następujących przyczyn:

1. Spalanie nie jest izochoryczne.
2. Spalanie może nie być zupełne, a ponadto w wysokich temperaturach występuje rozkład produktów spalania, tzw. dysocjacja.
3. W silniku rzeczywistym występuje dławienie i są nieszczelności (tłoka i zaworów).
4. Podczas sprężania i ekspansji występują straty ciepła oraz straty pracy przez tarcie.
5. Nie można zrealizować idealnego przepłukania cylindra, zawsze pozostanie minimalna ilość spalin zarówno w silniku czterosuwowym, jak i dwusuwowym, w którym dodatkowo występują straty mieszanki paliwowej przepływającej cylinder. Niecała objętość cylindra jest wykorzystana do zassania mieszanki.

W dużej mierze obniżenie sprawności silnika rzeczywistego w porównaniu ze sprawnością obiegu Otto zależy od konstrukcji i stanu technicznego.

Zgodnie z równaniem (27.7) polepszenie sprawności można uzyskać przez zwiększenie ε , co powoduje zwiększenie temperatury mieszanki paliwowej w końcu sprężania. Kres polepszania sprawności w ten sposób wyznacza tzw. zjawisko samozapłonu mieszanki. Im paliwo jest bardziej odporne na samozapłon, tym wyższy można stosować stosunek kompresji. W celu zwiększenia odporności na

samozapłon dodaje się do benzyny tzw. dodatki przeciwstukowe. Nazwa wynika stąd, że przedwczesny zapłon, spowodowany np. samozapaleniem się mieszanki wskutek wzrostu temperatury przez sprężanie, powoduje bardzo szkodliwe dla silnika tzw. stukanie. W tabeli 27.2 podano krytyczny stopień kompresji dla stosowanych paliw.

Tabela 27.2

Krytyczny stosunek ϵ_k kompresji dla różnych paliw

Paliwo	ϵ_k	p_2/p_1	Uwagi
Gaz świetlny i koksowniczy	5	9–10	specjalna konstrukcja i dodatki do benzyny
Benzyna	5,5–7	10–15	
Gaz generatorowy	6	12	
Gaz wielkopiecowy	7	15	
Benzyna	7–12	15–30	

27.2. Silniki z zapłonem samoczynnym (wysokoprężne)

Ponieważ temperatura samozapłonu mieszanki paliwowej ogranicza możliwości zwiększenia stopnia kompresji, a przez to polepszenia sprawności silnika gaźnikowego, więc w silnikach wysokoprężnych stosuje się sprężanie czystego powietrza, a nie mieszanki paliwowej. W ten sposób stopień kompresji można zwiększyć. Pod koniec suwu sprężania podaje się porcję paliwa przeznaczoną dla suwu pracy. Stosowany w silnikach wysokoprężnych stopień kompresji mieści się w granicach 15–20, wskutek czego temperatura powietrza jest dużo wyższa od temperatury samozapłonu i zapalenie wstrzykniętego paliwa następuje samoczynnie, bez potrzeby stosowania urządzeń zapłonowych.

Ze względu na sposób podawania paliwa dzielimy silniki z samoczynnym zapłonem na silniki klasyczne Diesla ze sprężarką i silniki bezsprężarkowe z pompą wtryskową, tzw. diesle bezsprężarkowe.

27.2.1. Silnik Diesla klasyczny (sprężarkowy)

W silniku tym paliwo jest podawane do cylindra za pomocą powietrza o ciśnieniu 5,0–6,0 MPa, sprężonego w sprężarce, będącej nieodzownym wyposażeniem silnika, i napędzanej przez silnik. Ciśnienie powietrza w cylindrze w tym czasie jest ok. 3,5 MPa. Duża nadwyżka ciśnienia jest konieczna do szybkiego podania paliwa i jego rozpylenia. Jednak czas wdmuchiwanie i fakt, że paliwo częściowo podane w kroplach cieczy musi przed spalaniem odparować powoduje, że spalanie

trwa znacznie dłużej w porównaniu ze spalaniem gazowej mieszanki paliwowej. Spalanie trwające jeszcze w początkowej fazie suwu ekspansji powoduje, że przebieg linii spalania jest bardziej zbliżony do izobary niż do izochory (por. rys. 27.5). Z tego względu w teoretycznym obiegu porównawczym, tzw. obiegu Diesla (rys. 27.6), dla tego typu silników przyjmujemy izobaryczny przebieg spalania.

Sprawność obiegu Diesla wyraża się wzorem

$$\eta_D = \frac{L_D}{Q_D^+} = 1 - \frac{q_D^-}{q_D^+}. \quad (27.8)$$

Ujemna część ciepła obiegu Diesla, jako ciepło przemiany 4-1, da się obliczyć w postaci

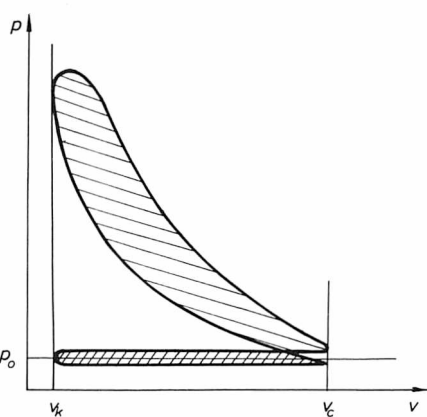
$$q_D^- = q_{4-1} = c_v(T_4 - T_1), \quad (27.9)$$

a część dodatnia w postaci

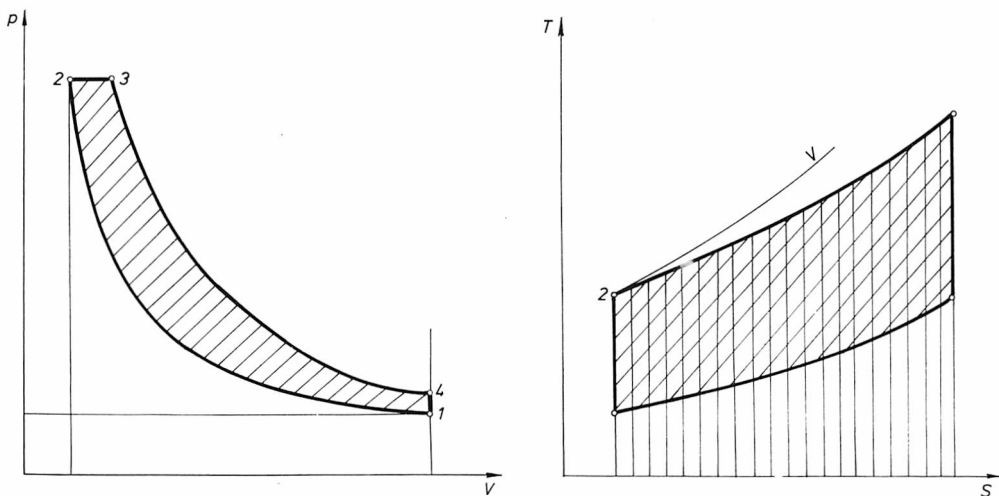
$$\begin{aligned} q_D^+ &= q_{2-3}, \\ q_{2-3} &= c_p(T_3 - T_2). \end{aligned} \quad (27.10)$$

Po wstawieniu równań (27.9) i (27.10) do równania (27.8) otrzymamy

$$\eta_D = 1 - \frac{1}{k} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}. \quad (27.11)$$



Rys. 27.5. Wykres indykatorowy cztero-suwowego silnika Diesla (sprężarkowego)



Rys. 27.6. Odwzorowanie obiegu porównawczego Diesla w układach $p-v$ i $T-s$;

 - l_D ,  - q_D^+

Można to przedstawić zależnością

$$\eta_D = 1 - \frac{1}{k} \frac{T_1}{T_2} \frac{\left(\frac{T_4}{T_1} - 1\right)}{\left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right)}. \quad (27.12)$$

T_1/T_2 dla izentropy zgodnie z równaniem (27.3) wynosi

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}, \quad (27.13)$$

w którym jak poprzednio $\varepsilon = V_1/V_2 = v_1/v_2$.

T_3/T_2 dla izobary równa się v_3/v_2 . Oznaczając stosunek obciążenia v_3/v_2 jako φ otrzymamy

$$\frac{T_3}{T_2} = \varphi. \quad (27.14)$$

Dla przemiany adiabatycznej

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{v_3}{v_2} \frac{v_2}{v_4}\right)^{k-1},$$

$v_4 = v_1$, czyli

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_4}{T_3} \frac{T_3}{T_2} \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{\varphi}{\varepsilon}\right)^{k-1} \varphi \varepsilon^{k-1} = \varphi^k. \quad (27.15)$$

Wstawiamy równania (27.13), (27.14) i (27.15) do równania (27.12):

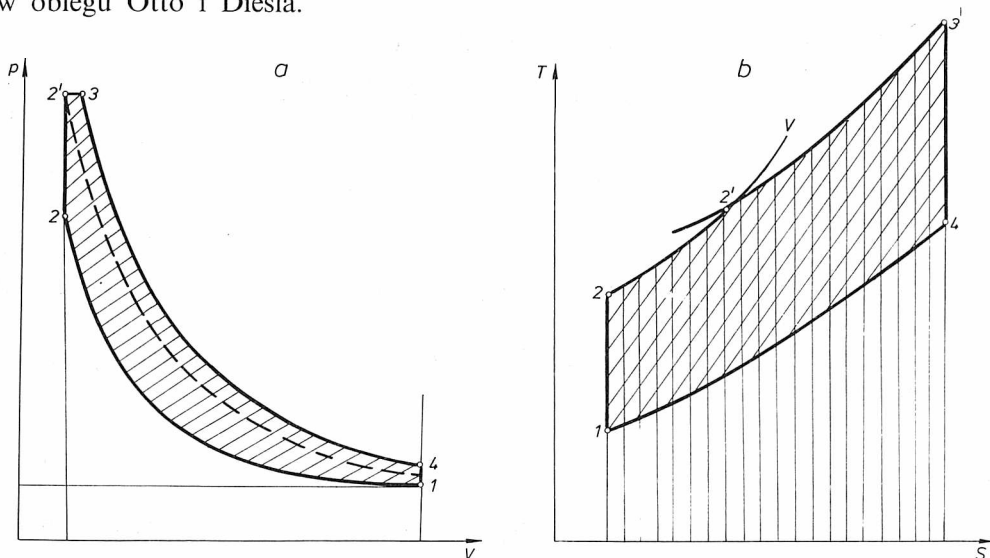
$$\eta_D = 1 - \frac{1}{k} \frac{1}{\varepsilon^{k-1}} \frac{\varphi^k - 1}{\varphi - 1}. \quad (27.16)$$

Sprawność porównawczego obiegu Diesla zależy nie tylko od k i ε , ale także stosunku φ obciążenia.

27.2.2. Silnik wysokoprężny z pompą wtryskową

W silniku tego typu paliwo podaje się w końcu suwu sprężania do cylindra za pomocą tzw. pompy wtryskowej. Pompa ta spręża ciekłe paliwo do ciśnienia 20–60 MPa i przez odpowiednio uformowane drobne dyszki z dużą szybkością wstrzykuje je do przestrzeni kompresyjnej. Kropelki wstrzyknięte z wielką prędkością intensywnie dzielą się na kropelki jeszcze drobniejsze, tworząc wiele ośrodków zapłonu, co powoduje, że proces spalania trwa krócej niż w klasycznym silniku Diesla, a oczywiście dłużej niż w silniku gaźnikowym. Z tego względu w porównawczym

obiegu dla silników z pompą wtryskową przyjmuje się, że proces spalania jest częściowo izochoryczny, a częściowo izobaryczny. Nazywa się on obiegiem Seiligera-Sabathego (rys. 27.7). Przeprowadzając przez stan 2 (rys. 27.7a) dodatkową izentrope, wymieniony obieg podzielimy na dwie składowe, obieg 1-2-2'-4' Otto i obieg 4'-2'-3-4 Diesla. Oznaczamy przez β stosunek ciśnień $\beta = p_2'/p_2 = p_3/p_2$. Współczynnik $\varphi = v_3/v_2 = v_3/v_{2'}$ w omawianym przypadku określa stopień obciążenia składowego obiegu Diesla. Stopień kompresji $\varepsilon = v_1/v_2$ jest bez zmian, jak w obiegu Otto i Diesla.



Rys. 27.7. Obieg Seiligera-Sabathego w układach: p - v i T - s ; - l_{s-s} , - q_{s-s}^+

Sprawność obiegu Seiligera-Sabathego, zgodnie z ogólnymi wzorami dla obiegu, przedstawić można w postaci

$$\eta_{s-s} = 1 - \frac{q_{s-s}^-}{q_{s-s}^+}; \quad (27.17)$$

Ponieważ $q_{s-s}^- = c_p(T_4 - T_1)$, a $q_{s-s}^+ = c_p(T_{2'} - T_2) + c_p(T_3 - T_{2'})$, więc po podstawieniu i przekształceniu otrzymamy

$$\eta_{s-s} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \frac{\frac{T_4}{T_1}}{\left(\frac{T_{2'}}{T_2} - 1\right) + \frac{c_p}{c_v} \frac{T_{2'}}{T_2} \left(\frac{T_3}{T_{2'}} - 1\right)}, \quad (27.18)$$

dla izentropy

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}, \quad (27.19)$$

dla izochory

$$\frac{T_{2'}}{T_2} = \frac{P_{2'}}{P_2} = \beta, \quad (27.20)$$

dla izobary

$$\frac{T_3}{T_{2'}} = \frac{v_3}{v_{2'}} = \frac{v_3}{v_2} = \varphi. \quad (27.21)$$

Stosunek temperatur T_4/T_1 da się przedstawić jako

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_4}{T_3} \frac{T_3}{T_{2'}} \frac{T_{2'}}{T_2} \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_3}{v_{2'}} \frac{v_{2'}}{v_4} \right)^{k-1} \frac{T_3}{T_{2'}} \frac{T_{2'}}{T_2} \frac{T_2}{T_1}. \quad (27.22)$$

Ponieważ $v_{2'} = v_2$ oraz $v_4 = v_1$, więc wykorzystując równania (27.19), (27.20), (27.21) można napisać

$$\frac{T_4}{T_1} = \left(\frac{\varphi}{\varepsilon} \right)^{k-1} \varphi \beta \varepsilon^{k-1} = \beta \varphi^k. \quad (27.23)$$

Wstawiając (27.19), (27.20), (27.21) i (27.23) do (27.16) otrzymamy wzór sprawności obiegu Seiligera-Sabathego

$$\eta_{S-S} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}} \frac{\beta \varphi^k - 1}{\beta - 1 + k\beta(\varphi - 1)}. \quad (27.24)$$

Gdy $\varphi = 1$, z obiegu Seiligera-Sabathego otrzymamy obieg Otto. Wzór (27.24) sprowadzi się do znanej postaci

$$\eta_{S-S} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}} \frac{1 \cdot \beta - 1}{\beta - 1} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}} = \eta_{OT}. \quad (27.25)$$

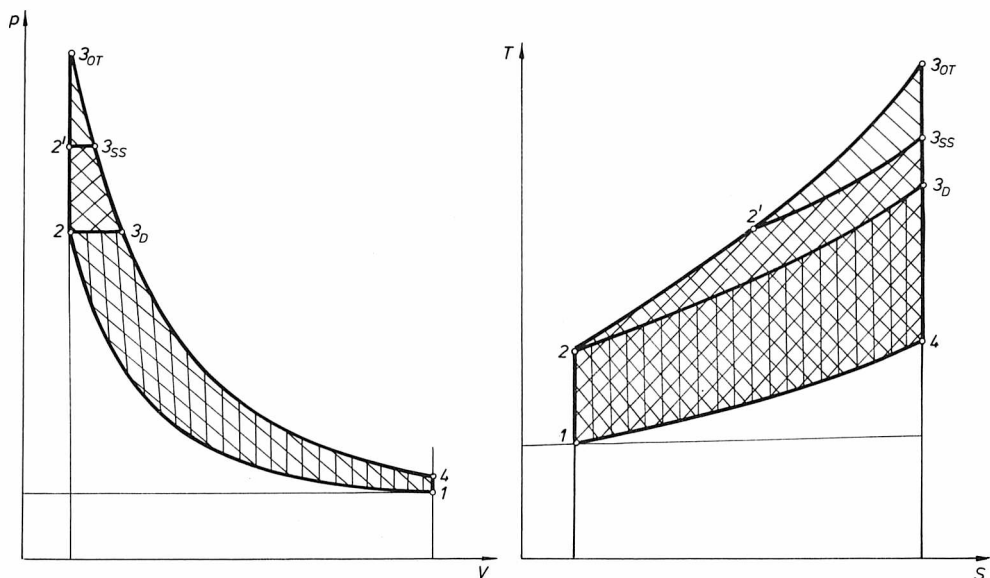
Aby z obiegu Seiligera-Sabathego otrzymać obieg Diesla, należy przyjąć $\beta = 1$, wtedy

$$\eta_{S-S} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}} \frac{\varphi^k - 1}{k(\varphi - 1)} = 1 - \frac{1}{k} \frac{1}{\varepsilon^{k-1}} \frac{\varphi^k - 1}{\varphi - 1} = \eta_D. \quad (27.26)$$

27.3. Porównanie sprawności obiegów Otto, Diesla i Seiligera-Sabathego

Przy tym samym stosunku kompresji ε sprawność obiegu Otto ma wartość największą, a obiegu Diesla najmniejszą. Wynika to ze wzorów (27.7), (27.16) i (27.24). We wzorach tych odjemnik od jedności składa się z wyrażenia $1/\varepsilon^{k-1}$ pomnożonego przez mnożnik.

Współczynniki φ i β są większe od jedności, więc mnożnik jest także większy od jedności i sprawność odpowiednio spada. Widać to wyraźnie na rys. 27.8. W praktyce nie jest możliwe zastosowanie tego samego stosunku kompresji dla silników gaźnikowych i wtryskowych ze względu na temperaturę samozapłonu. Ponieważ stopień sprężenia silników gaźnikowych nie przekracza w najlepszym przypadku 9., a w silnikach wtryskowych wynosi 15–20, więc przy tych rozbieżnościach stosunku sprężania silniki wysokoprężne są sprawniejsze.



Rys. 27.8. Porównanie prac obiegów Otto, Diesla i Seiligera-Sabathego o tym samym stosunku kompresji;  – l_D ,  – l_{S-S} ,  – l_{OT}

Przykład 27.1. Idealny tłokowy gaźnikowy silnik spalinowy ma stosunek kompresji $\varepsilon = 6$. Czynnikiem obiegowym jest powietrze. Parametry w stanie początkowym sprężania $p_1 = 0,1$ MPa i $t_1 = 15^\circ\text{C}$. Temperatura maksymalna obiegu wynosi $t_3 = 2000^\circ\text{C}$.

Określić parametry stanów charakterystycznych obiegu oraz jego sprawność.

Parametry stanu 1: $p_1 = 0,1$ MPa, $t_1 = 15^\circ\text{C}$.

$$v_1 = \frac{RT_1}{p_1} = \frac{287(273 + 15)}{1 \cdot 10^5} = 0,826 \text{ m}^3/\text{kg}.$$

Parametry stanu 2 (końca kompresji)

$$\varepsilon = \frac{v_1}{v_2}; \quad v_2 = \frac{v_1}{\varepsilon} = \frac{0,826}{6} = 0,138,$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{k-1} = (273 + 15) \left(\frac{0,826}{0,138} \right)^{1,4-1} = 590 \text{ K}, \quad t_2 = 317^\circ\text{C},$$

$$p_2 = \frac{RT_2}{v_2} = \frac{287 \cdot 590}{0,138} = 12,2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2, \quad p_2 = 1,22 \text{ MPa.}$$

Parametry stanu 3 (końca spalania)

$T_3 = 2000 \text{ K}$ (dane w warunkach przykładu),

$$v_3 = v_2 = 0,138 \text{ m}^3/\text{kg},$$

$$p_3 = \frac{RT_3}{v_3} = \frac{287 \cdot 2000}{0,138} = 41,6 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2, \quad p_3 = 4,16 \text{ MPa.}$$

Parametry stanu 4 (końca suwu ekspansji)

$$v_4 = v_1 = 0,826 \text{ m}^3/\text{kg};$$

$$T_4 = T_3 \left(\frac{v_3}{v_4} \right)^{k-1} = 2000 \left(\frac{0,138}{0,826} \right)^{1,4-1} = 980 \text{ K}, \quad t_4 = 707^\circ\text{C},$$

$$p_4 = \frac{RT_4}{v_4} = \frac{287 \cdot 980}{0,826} = 3,4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2, \quad p_4 = 0,34 \text{ MPa.}$$

Właściwa praca obiegu Otto:

$$l_{OT} = q_{OT}^+ - q_{OT}^-,$$

$$q_{OT}^+ = c_v(T_3 - T_2) = 0,715(2000 - 590) = 1012 \text{ kJ/kg},$$

$$q_{OT}^- = c_v(T_4 - T_1) = 0,715(980 - 288) = 497 \text{ kJ/kg},$$

$$l_{OT} = 1012 - 497 = 515 \text{ kJ/kg.}$$

Sprawność obiegu Otto

$$\eta_{OT} = \frac{l_{OT}}{q_{OT}^+} = \frac{515}{1012} = 0,51, \quad \eta_{OT} = 51\%.$$

Zadanie 27.1. W wysokoprężnym klasycznym silniku Diesla czynnikiem obiegowym jest powietrze. Stopień kompresji $\varepsilon = 17$, parametry powietrza na początku sprężania $p_1 = 0,1 \text{ MPa}$, $t_1 = 15^\circ\text{C}$. Temperatura maksymalna w obiegu $t_3 = 2000^\circ\text{C}$.

Określić charakterystyczne stany obiegu porównawczego, stosunek obciążenia φ i sprawność obiegu.

Odpowiedź: $v_1 = 0,826 \text{ m}^3/\text{kg}, \quad p_2 = 6,46 \text{ MPa}, \quad T_2 = 895 \text{ K},$
 $v_2 = 0,0486 \text{ m}^3/\text{kg}, \quad p_3 = 6,46 \text{ MPa}, \quad v_3 = 0,123 \text{ m}^3/\text{kg},$
 $p_4 = 36,5 \text{ MPa}, \quad T_4 = 1050 \text{ K}, \quad v_4 = 0,826 \text{ m}^3/\text{kg}.$

Stosunek obciążenia $\varphi = 2,57$.

Sprawność obiegu $\eta_D = 60,6\%$.

UWAGA: Oznaczenie stanów zgodnie z rys. 27.6.

27.4. Sprawność silników rzeczywistych

Sprawność silnika rzeczywistego jest zawsze mniejsza od sprawności obiegu porównawczego ze względu na niedoskonałość zachodzących w nim procesów. Przez sprawność efektywną lub ekonomiczną silnika rozumiemy stosunek pracy efektyw-

nej, przekazanej wałem silnika, do ciepła uzyskanego ze spalania paliwa. Jeśli przez L_e oznaczmy efektywną pracę uzyskaną podczas spalania 1 kg paliwa, to

$$\eta_e = \frac{L_e}{W_d}, \quad (27.27)$$

przy czym W_d – wartość opałowa paliwa.

Można to zapisać jako iloczyn odpowiednich stosunków

$$\eta_e = \frac{L_e}{L_i} \frac{L_i}{L_{ob}} \frac{L_{ob}}{W_d}, \quad (27.28)$$

przy czym

L_i – praca indykowana silnika rzeczywistego,

L_{ob} – praca obiegu porównawczego (odpowiednio Otto, Diesla lub Seiliger-Sabathego),

$L_e/L_i = \eta_m$ – sprawność mechaniczna silnika,

$L_i/L_{ob} = \eta_i$ – sprawność indykowana,

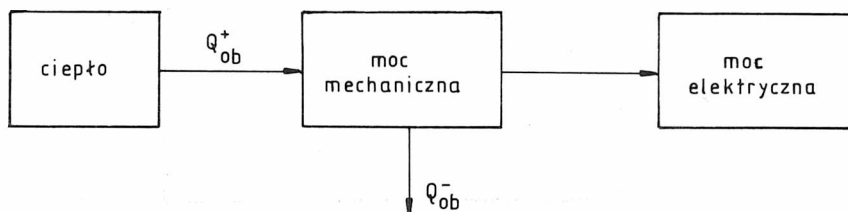
$L_{ob}/W_d = L_{ob}/Q_{ob}^+ = \eta_{ob}$ – sprawność obiegu porównawczego,
czyli

$$\eta_e = \eta_m \eta_i \eta_{ob}. \quad (27.29)$$

28. Metody bezpośredniego wykorzystania ciepła do wytwarzania energii elektrycznej

Główny kierunek rozwoju energetyki sprowadza się do zwiększenia sprawności ekonomicznej siłowni przez wprowadzenie bardziej sprawnych procesów i zmniejszenie kosztów inwestycyjnych za pomocą doskonalenia konstrukcji urządzeń energetycznych.

Schematycznie proces przetwarzania energii elektrycznej w sposób tradycyjny przedstawiono na rys. 28.1.



Rys. 28.1. Schemat przetwarzania ciepła w energię elektryczną w sposób tradycyjny

W tradycyjnej siłowni, jako wynik realizacji obiegu, ciepło jest przetwarzane z określoną sprawnością w moc mechaniczną, a następnie za pomocą tej mocy dochodzi w generatorze prądu do przetwarzania w moc elektryczną.

Poszukiwanie coraz bardziej sprawnych rozwiązań skierowało badania także w kierunku likwidacji ogniwa pośredniego, jakim jest moc mechaniczna. Skrócenie drogi przetwarzania ciepła w energię elektryczną pozwoli na uniknięcie ponoszonych strat i wykluczenie drogich urządzeń mechanicznych (turbina, silnik).

Ze stosowanych urządzeń do bezpośredniego przetwarzania ciepła w energię elektryczną należy wymienić generatory:

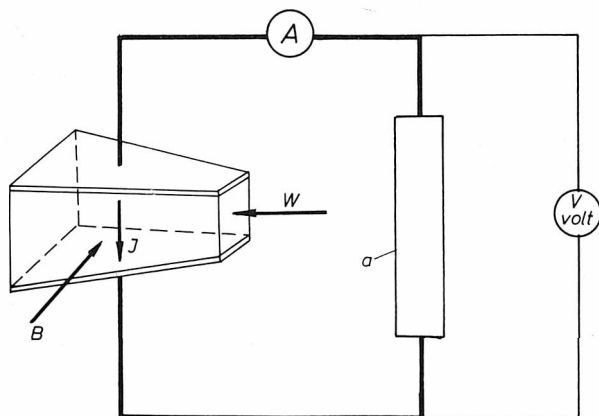
- a) magnetoplazmodynamiczne MPD,
- b) termoelektryczne,
- c) termioniczne
- d) ogniwa paliwowe.

Urządzenia a, b, c są urządzeniami obiegowymi, a ogniwa paliwowe urządzeniami przepływowymi (przetwornikami energii).

Trudności materiałowe i technologiczne są przyczyną słabego rozwoju tych urządzeń.

28.1. Generatory magnetoplazmodynamiczne (MPD)

W generatorze MPD wykorzystuje się przewodzenie prądu przez plazmę, tj. zjonizowany gaz. Gaz ten spełnia rolę przewodnika poruszającego się z prędkością w w polu magnetycznym o indukcji B . Wiemy, że w takich warunkach w przewodniku powstaje siła elektromotoryczna powodująca przepływ prądu o natężeniu J (por. rys. 28.2). Pod tym względem generator MPD jest podobny do tradycyjnego



Rys. 28.2. Schemat generatora magnetohydrodynamicznego: a — odbiorniki elektryczne

generatora prądu. W celu zwiększenia elektrycznej przewodności plazmy stosuje się dodatek soli metali alkalicznych do gazu, czyli tzw. posiew.

Jeśli h jest odległością elektrod, to napięcie V generatora można obliczyć z uogólnionego prawa Ohma

$$V = whB - \frac{Jh}{z}. \quad (28.1)$$

Generator MPD jest urządzeniem do przetwarzania wielkich mocy.

Ponieważ plazma występuje tylko w wysokich temperaturach, więc spaliny opuszczające generator MPD mają wysoką temperaturę. Przewiduje się, że generator MPD będzie współpracował z klasyczną siłownią parową wykorzystującą ciepło spalin opuszczających generator. Sprawność połączonego układu może przekroczyć 50%, co będzie dużym postępem w rozwoju energetyki

$$\eta = \frac{E_{el1} + E_{el2}}{Q}. \quad (28.2)$$

28.2. Generatory termoelektryczne (rys. 28.3)

Do budowy generatorów termoelektrycznych (por. rys. 28.5) wykorzystuje się zjawisko termoelektryczności występujące w termoelementach, tj. dwóch różnych metalach w jednym końcu ze sobą spojenych. Temperatura spojenia wynosi T , a temperatura końców nie spojenych, tzw. *zimnych końców* — T_o .

Sprawność generatora wyraża się wzorem:

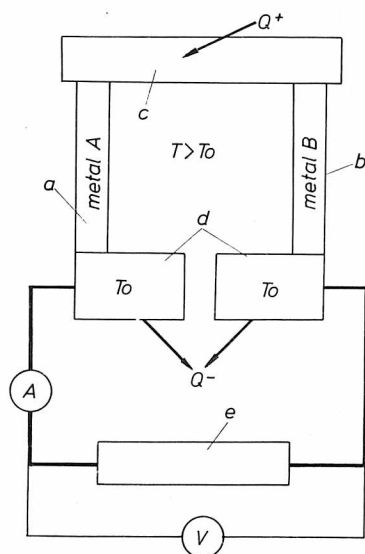
$$\varepsilon_g = \frac{T - T_o}{T} \alpha = \eta_c \alpha,$$

gdzie mnożnik $\alpha = f(T, T_o) < 1$; η_c — sprawność obiegu Carnota.

Przez odpowiedni dobór gałęzi termoelementów można uzyskać optymalną sprawność generatora. Generatory termoelektryczne do uzyskiwania dużych mocy elektrycznych nie nadają się.

28.3. Generatory termioniczne

Używając odpowiednich materiałów można przez ogrzewanie emitery zmusić go do wysyłania elektronów, które chwyta chłodzona płyta — kolektor (por. rys. 28.4).



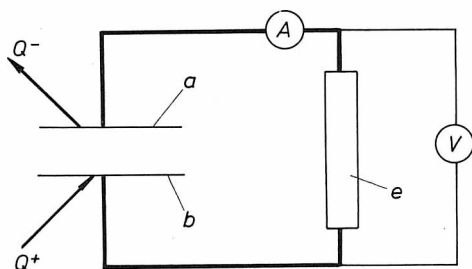
Rys. 28.3. Schemat generatora termoelektrycznego; a — metal A, b — metal B, c — spoina, d — zimne końce, e — odbiorniki

Dobierając odpowiedni obwód elektryczny uzyskujemy zamknięty obieg elektronów.

Sprawność generatora termionicznego można wyrazić wzorem

$$\eta = \frac{VJ}{Q^+}.$$

Generatory termioniczne stosuje się do małych mocy.



Rys. 28.4. Schemat generatora termionicznego:
a – kolektor, b – emiter, c – odbiorniki

28.4. Ogniwa paliwowe

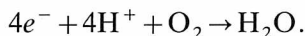
Ogniwo paliwowe jest urządzeniem przepływowym, przetwornikiem energii, do którego stale dopływają substraty i odpływają produkty. Do ogniw paliwowych używa się różnych paliw. Działanie ogniwa wodorotlenowego (por. rys. 28.5) jest oparte na następujących reakcjach:

– na anodzie A

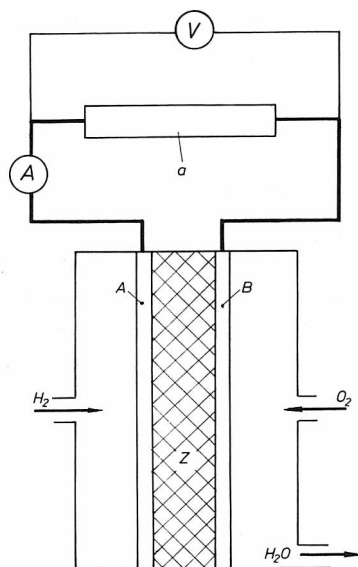


w której e^- – oznacza elektron;

– na katodzie B



Powstałe na anodzie jony wodorowe przepływają przez półprzepuszczalny elektrolit Z. Katoda B ma działanie katalityczne, ułatwiające reakcję łączenia wodoru z tlenem; woda sływa dołem prawej komory ogniwa. Sprawność ogniwa jest duża. Główną trudnością jest dobór odpowiednich, odpornych na korozję materiałów na elektrody oraz na półprzepuszczalny elektrolit.



Rys. 28.5. Schemat ogniwa paliwowego: a – odbiorniki

LITERATURA *)

- [1] BOSNIAKOVIĆ F., *Technische Thermodynamik*, Dresden–Leipzig 1960.
- [2] GDULA J., *Podstawy techniki cieplnej (dla automatyków)*, Gliwice, Wyd. Pol. Śląskiej, 1974.
- [3] GUMIŃSKI K., *Termodynamika*, wyd. 3, Warszawa, PWN, 1974.
- [4] GUMIŃSKI K., *Termodynamika procesów nieodwracalnych*, Warszawa, PWN, 1962.
- [5] HATSOPOULOS N., KEENAN J. H., *Principles of general thermodynamics*, Wiley, New York–London–Sydney, 1965.
- [6] HOBLER T., *Ruch ciepła i wymienniki*, Warszawa, WNT, 1971.
- [7] KALINOWSKI E., *Przekazywanie ciepła*, wyd. 3, Wrocław, Wyd. PWr., 1984.
- [8] KALINOWSKI E., *Termodynamika techniczna*, Wrocław, Wyd. PWr., 1979.
- [9] KALINOWSKI E., *Termodynamika. Zagadnienia wybrane*, wyd. 2, Wrocław, Wyd. PWr., 1984.
- [10] ZALEWSKI K., *Wykłady z termodynamiki fenomenologicznej i statystycznej*, wyd. 3, Warszawa, PWN, 1973.
- [11] WARK K., *Thermodynamics*, New York–London–Sydney, Mc Graw-Hill Book Co. 1966.
- [12] MADEJSKI J., *Teoria wymiany ciepła*, Warszawa–Poznań, PWN, 1963.
- [13] MADEJSKI J., *Termodynamika techniczna*, Gdańsk, Wyd. Pol. Gdańskiej, 1962.
- [14] OCHĘDUSZKO S., *Teoria maszyn cieplnych*, t. I–III, Warszawa, PWT, 1961.
- [15] OCHĘDUSZKO S., *Termodynamika stosowana*, wyd. 4, Warszawa, WNT, 1974.
- [16] PETELA R., *Przepływ ciepła*, Gliwice, Wyd. Pol. Śląskiej, 1973.
- [17] STANISZEWSKI B., wyd. 2, *Termodynamika*, Warszawa, PWN, 1978.
- [18] STEFANOWSKI B., STANISZEWSKI B., *Termodynamika techniczna*, Warszawa, PWN, 1959.
- [19] SZARGUT J., PETELA R., *Egzergia*, Warszawa, WNT, 1965.
- [20] SZARGUT J., *Termodynamika techniczna*, Warszawa, PWN, 1991.
- [21] SZARGUT J., *Teoria procesów cieplnych*, Warszawa, PWN, 1973.
- [22] TRUESDEL C., *Thermodynamics for beginners*, Mc Graw-Hill Book Co, 1966.
- [23] WERLE J., *Termodynamika fenomenologiczna*, Warszawa, PWN, 1957.
- [24] WIŚNIEWSKI S., *Termodynamika techniczna*, wyd. 2, Warszawa, WNT, 1987.
- [25] WIŚNIEWSKI S., STANISZEWSKI B., SZYMANIK R., *Termodynamika procesów nierównowagowych*, Warszawa, PWN, 1973.
- [26] WIŚNIEWSKI W., *Poradnik techniczny*, Mechanik, t. I, cz. II, Warszawa, PWT, 1961.
- [27] WIŚNIEWSKI W., *Wykresy spalania i ich osobliwości*, Wrocław, Wyd. PWr., 1973.
- [28] VUKALOVIĆ M. P., NOVIKOV J. J., *Techničeskaja termodinamika*, Moskwa, Izd. Energija, 1968.

*) Podano tylko wydawnictwa książkowe.

Tabela 29.1

Termodynamiczne właściwości gazów

Gaz	Wzór chemiczny	Masa cząsteczkowa M (kg/kmol)	Gęstość w warunkach normalnych fizycznych (kg/m³)	Stała gazowa R	Ciepło właściwe c_p przy 0 °C	$k = \frac{c_p}{c_v}$	Parametry krytyczne		
				(kJ/(kg · K))	t_k °C		p_k MPa	$p_k \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$	
acetylen	C ₂ H ₂	26,04	1,1709	0,3196	1,641	1,23	36,5	6,24	0,231
amoniak	NH ₂	17,031	0,7714	0,4882	2,060	1,32	132,3	11,28	0,235
argon	Ar	39,944	1,7839	0,2082	0,523	1,67	− 122,4	4,86	0,531
azot	N ₂	28,016	1,2505	0,2967	1,043	1,40	− 147,0	3,39	0,311
chlor	Cl ₂	70,914	3,22	0,1173	0,502	1,34	−	−	−
etan	C ₂ H ₆	30,7	1,356	0,2767	1,666	1,22	32,2	4,88	0,203
etylen	C ₂ H ₄	28,05	1,2605	0,2967	1,465	1,24	9,2	5,07	0,227
fluor	F ₂	38,000	1,695	0,2187	−	−	−	−	−
hel	He	4,002	0,1785	2,079	5,234	1,66	− 267,9	0,229	0,0693
krypton	Kr	83,7	3,74	0,1003	0,251	1,68	−	−	−
ksenon	Xe	131,13	5,89	0,0638	0,159	1,66	−	−	−
metan	CH ₄	16,04	0,7165	0,5188	2,177	1,30	− 82,1	4,64	0,162
neon	Ne	20,183	0,8999	0,4117	1,030	1,67	−	−	−
ozon	O ₃	48,000	2,22	0,1734	−	1,29	−	−	−
powietrze	−	28,96	1,2928	0,287	1,0227	1,40	− 140,7	3,77	0,31
propan	C ₃ H ₈	44,09	2,019	0,1888	1,55	1,14	−	−	−
dwutlenek siarki	SO ₂	64,06	2,9263	0,1298	0,632	1,40	157,5	7,88	0,524
siarkowodór	H ₂ S	34,08	1,5392	0,2442	1,105	1,30	100,4	9,01	0,349
tlen	O ₂	32,000	1,42895	0,2598	0,913	1,40	− 118,4	5,08	0,410
dwutlenek węgla	CO ₂	44,01	1,961	0,189	0,825	1,30	31,04	7,39	0,468
tlenek węgla	CO	28,01	1,2500	0,2969	1,051	1,40	− 140,2	3,50	0,301
wodór	H ₂	2,0156	0,08987	4,1218	14,235	1,41	− 239,9	1,297	0,031

Termodynamiczne właściwości różnych ciał

Oznaczenia :

 t – temperatura ($^{\circ}\text{C}$), ρ – gęstość (kg/m^3), c_p, c – ciepło właściwe ($\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$), λ – współczynnik przewodzenia ciepła ($\text{W}/\text{m K}$) a – współczynnik przewodzenia temperatury (m^2/s), ν – kinematyczny współczynnik lepkości (m^2/s), Pr – liczba Prandtla, $\beta = 1/\nu \cdot (\partial \nu / \partial T) P$ – objętościowy współczynnik rozszerzalności termicznej w $1/\text{K}$

Ciała stałe

Ciało	t	ρ	c	λ	$a \cdot 10^6$
a – metale					
srebro	20	10 500	0,2340	411	167,2
miedź czysta	20	8930	0,3831	395	115,6
handlowa	20	8300	0,419	372	103
złoto czyste	20	19 290	0,1294	311	124,4
aluminium 99, 75 Al	20	2700	0,896	229	94,7
duraluminium	20	2700	0,913	165	66,9
94–96 Al, 3–5 Cu,	100	–	–	181	–
0,5 domieszki	200	–	–	194	–
magnez czysty elektron 93,5 Mg,	20	1740	1,017	143	80,8
4 Zn, 0,5 Cu	20	1800	–	116	–
nikiel	20	–	0,452	–	–
mosiądz	20	8600	0,381	80–120	25–36
cynk	20	7130	0,385	113	41,1
cyna	20	7280	0,2265	66	40,3
żelazo					
żelazo kowalne	0	7850	0,465	59	16,25
	200	–	–	52	–
	400	–	0,63	44	–
	600	–	–	37	–
	800	–	–	29	–

Ciało	t	ρ	c	λ	$a \cdot 10^6$
żelazo lane	20	7000–7700	0,540	58	14,7
stal chromowa	20	–	–	40	–
stal chromoniklowa	20	7900	0,477	14,5	3,86
nierdzewna (17–19	200	–	–	17,2	–
Cr, 8 Ni, 01–0,2 C)	500	–	0,607	21	–
V2A – stal	20	8000	0,477	15	3,97
ołów czysty	0	1134	0,1281	35,1	24,17
	100	–	0,1340	33,4	–
	300	–	0,1415	29,8	–
b – nieorganiczne ciała stałe					
grafit	20	–	0,84	12–170	–
kamienie krzemionkowe	100	1700–2000	–	0,8–1,34	–
	500	–	–	1,2–1,5	–
	1000	–	–	1,4–1,9	–
szamot	100	1700–2000	0,84	0,5–1,2	0,33–0,69
	500	–	1,13	–	–
	1000	–	–	0,7–1,4	–
kamień kotłowy	100	300–2700	–	0,08–2,3	–
beton	20	1900–2300	0,88	0,8–1,4	0,50–0,69
cegła sucha	20	1300–1800	0,84	0,38–0,52	0,28–0,33
mur ceglany	20	–	–	0,70–0,87	–
tynk	20	1690	–	0,79	–
szkło	20	2700	0,8	0,76	0,33
żwir	20	1850	–	0,37	–
ziemia gruboziarnista	20	2040	1,84	0,52	0,139
piaszczysta	20	1600	–	1,07	–
gliniasta	20	1450	0,88	1,28	1,00
piaskowiec	20	2150–2300	0,71	1,6–2,1	1,6–1,28
marmur	20	2500–2700	0,808	2,8	1,39
śnieg szron	0	200	–	0,15	–
lód H ₂ O	0	917	1,93	2,2	1,25
	–60	924	–	2,9	–

Ciało	t	ρ	c	λ	$a \cdot 10^6$
c — organiczne ciała stałe					
bakelit	20	1270	1,59	0,233	1,14
guma	20	1100	—	0,13–0,23	—
gąbka gumowa	20	1224	—	0,055	—
skóra	20	1000	—	0,14–0,16	—
papier	20	—	—	0,14	—
szkło plexi	20	—	—	0,184	—
celuloid	20	1400	—	0,215	—
buk, osiowo	20	700	—	0,35	—
dąb, promieniowo	20	600–800	2,39	0,17–2,1	0,111–0,122
osiowo	20	—	—	0,37	—
stycznie	—	—	—	0,12	—
jodła (świerk) 20% wilgoci					
promieniowo	20	410–420	2,72	0,14	0,125
osiowo	—	—	—	0,26	—
stycznie	—	—	—	0,108	—
węgiel kamienny	20	1200–1500	1,26	0,26	0,14–0,17
pył węglowy	30	730	1,30	0,12	0,122
2. Ciecze przy $p = 1013$ hPa lub przy ciśnieniu nasycenia dla t					

Ciało	t	ρ	c	$10^6 \cdot \nu$	λ	$10^6 \cdot a$	Pr	β
Hg	20	13 546	0,1394	0,115	9,3	5,0	0,023	0,000181
woda	20	998,2	4,1764	1,007	0,599	0,1433	7,03	0,00018
	40	992,2	4,1772	0,658	0,627	0,1511	4,35	0,00038
	60	983,2	4,1776	0,478	0,651	0,1586	3,01	0,00054
	80	971,8	4,195	0,364	0,669	0,1639	2,22	0,00065
	100	958,3	4,212	0,294	0,682	0,1689	1,74	0,00078
	150	916,9	4,271	0,201	0,683	0,1744	1,15	0,00113
	200	864,7	4,501	0,160	0,665	0,1711	0,935	0,00155
	250	799,2	4,86	0,140	0,625	0,1611	0,869	0,00229

Ciało	t	ρ	c	$10^6 \cdot \nu$	λ	$10^6 \cdot a$	Pr	β
dwutlenek węgla	20	771	3,64	0,0623	0,087	0,0311	2,01	0,0066
	30	597	—	0,0536	0,071	—	—	0,0147
amoniak	0	639	4,65	0,376	0,540	0,1817	2,07	0,00211
	20	610	4,77	0,361	0,494	0,1700	2,12	0,00244
dwutlenek siarki	—20	1485	1,273	0,313	0,223	0,1197	2,61	0,00178
	0	1435	1,357	0,256	0,212	0,1100	2,33	0,00172
benzol	20	1383	1,390	0,220	0,199	0,1042	2,11	0,00194
	20	879,1	1,738	0,740	0,154	0,1006	7,36	0,00106
glikol etylenowy ($C_2H_4(OH_2)$)	20	1113	2,382	19,15	0,250	0,0942	203	0,00064
	40	1099	2,474	8,78	0,256	0,0942	93,2	0,00065
	60	1085	2,562	4,89	0,259	0,0933	52,4	0,00065
	80	1070	2,650	3,08	0,262	0,0922	33,4	0,00066
	100	1056	2,742	2,27	0,263	0,0911	24,9	0,00067
olej wrzecionowy	20	871	1,851	15,0	0,144	0,0894	168	0,00074
	40	858	1,934	7,92	0,143	0,0861	92,0	0,00075
	60	845	2,018	4,95	0,142	0,0833	59,4	0,00075
	80	832	2,102	3,39	0,141	0,0806	42,1	0,00076
	100	820	2,186	2,44	0,140	0,0778	31,4	0,00077
olej transformatorowy	120	807	2,269	1,91	0,138	0,0756	25,3	0,00068
	20	866	1,892	36,5	0,124	0,0758	481	0,00069
	40	852	1,993	16,7	0,123	0,0725	230,0	0,00069
	60	842	2,093	8,7	0,122	0,0692	126	0,00070
	80	830	2,198	5,2	0,120	0,0656	79,4	0,00071
olej lotniczy	100	818	2,294	3,8	0,119	0,0631	60,3	0,00072
	20	893	1,838	892	0,145	0,0823	10 100	0,00068
	40	881	1,922	231	0,143	0,0844	2740	0,00069
	60	868	2,005	82,0	0,141	0,0811	1011	0,00070
	80	856	2,089	36,7	0,140	0,0781	469	0,00071
solanka —	100	844	2,177	19,7	0,137	0,0750	262	0,00072
	120	832	2,269	11,9	0,136	0,0719	165	0,00073
	140	819	2,361	7,95	0,134	0,0694	114	0,00074
	20	1184	3,081	2,41	—	—	—	—

Ciało	t	ρ	c	$10^6 \cdot \nu$	λ	$10^6 \cdot a$	Pr	β
20% $MgCl_2$	0	1184	3,035	4,64	0,452	0,1258	36,8	–
	–20	1184	2,989	10,93	0,392	0,1105	98,8	–
10% $MgCl_2$	0	–	3,56	–	–	–	–	–

3. Gazy przy $p = 0,1$ MPa

	t	ρ	c_p	$10^6 \cdot \nu$	λ	$10^6 \cdot a$	Pr
Powietrze	– 50	1,55	1,005	9,3	0,0205	13,16	0,71
	0	1,276	1,005	13,3	0,0242	18,88	0,71
	20	1,184	1,005	15,1	0,0256	21,44	0,71
	50	1,078	1,005	18,1	0,0278	25,66	0,708
	100	0,934	1,009	23,3	0,0311	33,0	0,708
	200	0,736	1,026	35,2	0,0368	48,8	0,712
	300	0,608	1,047	48,7	0,0429	67,3	0,718
	400	0,518	1,068	63,5	0,0485	87,7	0,724
	600	0,399	1,114	97,3	0,0582	131,0	0,742
	800	0,324	1,156	136	0,0669	178,7	0,763
	1000	0,273	1,185	180	0,0762	235,4	0,766
	1200	0,237	1,210	223	0,0846	295,3	0,755
	1400	0,208	1,231	273	0,0930	365	0,747
	1600	0,186	1,239	326	0,0954	439	0,742
wodór	– 50	0,1085	–	72	0,147	–	–
	0	0,0886	14,24	95	0,176	139,2	0,684
	50	0,0748	14,36	126	0,202	188,2	0,667
	100	0,0649	14,44	159	0,229	244,6	0,650
	200	0,0512	14,53	236	0,276	370	0,638
	300	–	14,57	–	0,297	–	–
para wodna	100	0,589	2,135	21,7	0,0242	19,23	1,12
	200	0,461	1,93	36,1	0,0328	36,91	0,978
	300	0,379	2,01	53,1	0,0427	55,98	0,948
	400	0,322	2,05	73,0	0,0551	83,4	0,876
	500	0,280	2,18	95,6	0,0752	123,1	0,777

Ciało	t	ρ	c_p	$10^6 \cdot \nu$	λ	$10^6 \cdot a$	Pr
dwutlenek węgla	– 50	2,420	–	4,67	0,0109	—	—
	0	1,950	0,829	7,08	0,0143	8,85	0,811
	50	1,954	0,875	10,2	0,0178	12,34	0,795
	100	1,428	0,925	12,9	0,0213	16,13	0,803
	200	1,125	0,996	20,4	0,0283	25,22	0,809
dwutlenek siarki	0	2,89	0,624	4,02	0,0084	4,66	0,863
	50	–	0,649	–	–	–	–
	100	–	0,674	–	–	–	–
	200	–	0,720	–	–	–	–
amoniak	0	0,761	2,169	12,3	0,0220	13,32	0,920
	50	0,638	2,198	17,4	–	–	–
	100	0,551	2,232	23,6	0,0300	24,43	0,967
	200	0,433	2,395	38,3	–	–	–

Tabela 29.3

Średnie ciepło właściwe c_p i c_v gazów

w przedziale 0–1500 °C		
	$c_{p 0}^I$ kJ/(kg·K)	$c_{v 0}^I$ kJ/(kg·K)
O ₂	0,9183 + 0,0001065 t	0,6609 + 0,0001065 t
N ₂	1,0241 + 0,00008856 t	0,7273 + 0,00008856 t
CO	1,0242 + 0,00009693 t	0,7331 + 0,00009693 t
powietrze	0,9957 + 0,00009299 t	0,7089 + 0,00009299 t
H ₂ O	1,8335 + 0,0003104 t	1,3717 + 0,0003104 t
CO ₂	0,8726 + 0,0002406 t	0,6837 + 0,0002406 t
w przedziale 0–600 °C		
CO ₂	0,8297 + 0,0003776 t	0,6406 + 0,0003776 t
w przedziale 600–1500 °C		
	$c_{p 600}^I$ kJ/(kg·K)	$c_{v 600}^I$ kJ/(kg·K)
CO ₂	0,9542 + 0,0001669 t	0,7654 + 0,0001669 t

Tabela 29.4

Średnie ciepło właściwe gazów przy stałym ciśnieniu $c_{p|0}^I$

Temperatura t (°C)	Powietrze	H ₂ O	H ₂	N ₂	O ₂	CO	CO ₂
	(kJ/(kmol·K))						
0	29,073	33,499	28,617	29,115	29,274	29,123	35,860
100	29,153	33,741	28,935	29,144	29,538	29,178	38,112
200	29,299	34,118	29,073	29,288	29,931	29,303	40,059
300	29,521	34,575	29,123	29,383	30,400	29,517	41,755
400	29,789	35,090	29,186	29,601	30,878	29,789	43,250
500	30,095	35,630	29,249	29,864	31,334	30,099	44,573
600	30,405	36,195	29,316	30,149	31,761	30,425	45,753
700	30,723	36,789	29,408	30,451	32,150	30,752	46,813
800	31,028	37,392	29,517	30,748	32,502	31,070	47,763
900	31,321	38,008	29,647	31,037	32,825	31,376	48,617
1000	31,598	38,619	29,789	31,313	33,118	31,665	49,392
1100	31,862	39,226	29,944	31,577	33,386	31,937	50,099
1200	32,109	39,825	30,107	31,828	33,633	32,192	50,740
1300	32,343	40,407	30,287	32,067	33,863	32,427	51,322
1400	32,565	40,976	30,467	32,293	34,076	32,653	51,858
1500	32,774	41,525	30,647	32,502	34,282	32,858	52,348
1600	32,967	42,056	30,832	32,699	34,474	33,051	52,800
1700	33,151	42,576	31,012	32,883	34,658	33,231	53,218
1800	33,319	43,070	31,192	33,055	34,834	33,402	53,604
1900	33,482	43,539	31,372	33,218	35,006	33,561	53,959

Temperatura t (°C)	Powietrze	H ₂ O	H ₂	N ₂	O ₂	CO	CO ₂
	(kJ/(kmol · K))						
2000	33,641	43,995	31,548	33,373	35,169	33,708	54,290
2100	33,787	44,435	31,723	33,520	35,328	33,850	54,596
2200	33,926	44,853	31,891	33,658	35,483	33,980	54,881
2300	34,060	45,255	32,058	33,787	35,634	34,106	55,144
2400	34,185	45,644	32,222	33,909	35,785	34,223	55,391
2500	34,307	46,017	32,385	34,022	35,927	34,336	55,617
2600	34,332	46,381	32,540	34,206	36,069	34,499	55,852
2700	34,457	46,729	32,691	34,290	36,207	34,583	56,061
2800	34,541	47,060	32,866	34,415	36,341	34,667	56,229
2900	34,625	47,378	33,034	34,499	36,509	34,750	56,438
3000	34,709	–	33,159	34,583	36,676	34,834	56,606

Tabela 29.5

Średnie ciepło właściwe gazów przy stałej objętości $c_{v,0}$

Temperatura t (°C)	Powietrze	H ₂ O	H ₂	N ₂	O ₂	CO	CO ₂
	(kJ/(kmol · K))						
0	20,758	25,184	20,302	20,800	20,959	20,808	27,545
100	20,838	25,426	20,620	20,829	21,223	20,863	29,797
200	20,984	25,803	20,758	20,913	21,616	20,988	31,744
300	21,206	26,260	20,808	21,068	22,085	21,202	33,440
400	21,474	26,775	20,871	21,286	22,563	21,474	34,935
500	21,780	27,315	20,934	21,549	23,019	21,784	36,258
600	22,090	27,880	21,001	21,834	23,446	22,110	37,438
700	22,408	28,474	21,093	22,136	23,835	22,437	38,498
800	22,713	29,077	21,202	22,433	24,187	22,755	39,448
900	23,006	29,693	21,332	22,722	24,510	23,061	40,302
1000	23,283	30,304	21,474	22,998	24,803	23,350	41,077
1100	23,547	30,911	21,629	23,262	25,071	23,622	41,784
1200	23,794	31,510	21,792	23,513	25,318	23,877	42,425
1300	24,028	32,092	21,972	23,752	25,548	24,112	43,007
1400	24,250	32,661	22,152	23,978	25,761	24,338	43,543
1500	24,459	33,210	22,332	24,187	25,967	24,543	44,033
1600	24,652	33,741	22,517	24,384	26,159	24,736	44,485
1700	24,836	34,261	22,697	24,568	26,343	24,916	44,903
1800	25,004	34,755	22,877	24,740	26,519	25,087	45,289
1900	25,167	35,224	23,057	24,903	26,691	25,246	45,644
2000	25,326	35,680	23,233	25,058	26,854	25,393	45,975
2100	25,472	36,120	23,408	25,205	27,013	25,535	46,281
2200	25,611	36,538	23,576	25,343	27,168	25,665	46,566
2300	25,745	36,940	23,743	25,472	27,319	25,791	46,829
2400	25,870	37,330	23,907	25,594	27,470	25,908	47,076
2500	25,992	37,702	24,070	25,707	27,612	26,021	47,302

Parametry graniczne nasyconej pary wodnej

Oznaczenia:

 t – temperatura nasycenia (°C), p – ciśnienie nasycenia (MPa), i' – entalpia kJ/kg cieczy w stanie nasycenia, i'' – entalpia kJ/kg pary nasyconej suchej, r – ciepło parowania (kJ/kg), s' – entropia kJ/kg K cieczy w stanie nasycenia, s'' – entropia kJ/kg K pary nasyconej suchej, v' – objętość właściwa cieczy w stanie nasycenia (m³/kg) v'' – objętość właściwa pary nasyconej suchej (m³/kg).

a) uszeregowanie według temperatur

t	p	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''
0,00	0,0006108	0,0010002	206,321	−0,04	2501,0	2501,0	−0,0002	9,1565
2,00	0,0007054	0,0010001	179,935	8,39	2504,7	2496,3	0,0306	9,1035
4,0	0,0008129	0,0010000	157,267	16,80	2508,3	2491,5	0,0611	9,0514
6,0	0,0009436	0,0010000	137,768	25,21	2512,0	2486,8	0,0913	9,0003
8,0	0,0010721	0,0010001	120,952	33,60	2515,7	2482,1	0,1213	8,9501
10,0	0,0012271	0,0010003	106,419	41,99	2519,4	2477,4	0,1510	8,9009
12,0	0,0014015	0,0010004	93,828	50,38	2523,0	2472,6	0,1805	8,8525
14,0	0,0015974	0,0010007	82,893	58,75	2526,7	2467,9	0,2098	8,8050
16,0	0,0018170	0,0010010	73,376	67,13	2530,4	2463,3	0,2388	8,7583
18,0	0,0020626	0,0010013	65,080	75,50	2534,0	2458,5	0,2677	8,7125
20,0	0,0023368	0,0010017	57,833	83,86	2537,7	2453,8	0,2963	8,6674
22,0	0,0026424	0,0010022	51,488	92,33	2541,4	2449,2	0,3247	8,6232
24,0	0,0029824	0,0010026	45,923	100,59	2545,0	2444,4	0,3530	8,5797
26,0	0,0033600	0,0010032	41,031	108,95	2548,6	2439,6	0,3810	8,5370
28,0	0,0038900	0,0010039	35,732	119,40	2553,2	2433,8	0,4158	8,4846
30,0	0,0042417	0,0010043	32,929	125,66	2555,9	2430,2	0,4365	8,4537
35,0	0,0056217	0,0010060	25,246	146,56	2565,0	2418,4	0,5049	8,3536
40	0,0073749	0,0010078	19,548	167,45	2574,0	2406,5	0,5721	8,2576
45	0,0095817	0,0010099	15,278	188,35	2582,9	2394,5	0,6383	8,1655

*) Wyciąg z tablic Wukalowicza.

 $s' = 0$, $i' = 0$ dla cieczy H₂O nasyconej o $t = t_{tr} = 0,0098$ °C i $P = P_{tr} = 611$ Pa.

t	p	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''
50	0,012335	0,0010121	12,048	209,26	2591,8	2382,5	0,7035	8,0771
55	0,015740	0,0010145	9,5812	230,17	2600,7	2370,5	0,7677	7,9922
60	0,019919	0,0010171	7,6807	251,09	2609,5	2358,4	0,8310	7,9106
65	0,025008	0,0010199	6,2042	272,02	2618,2	2346,2	0,8933	7,8320
70	0,031161	0,0010228	5,0479	292,97	2626,8	2333,8	0,9548	7,7565
75	0,038548	0,0010259	4,1356	313,94	2635,3	2321,4	1,0154	7,6837
80	0,047359	0,0010292	3,4104	334,92	2643,8	2308,9	1,0752	7,6135
85	0,057803	0,0010326	2,8300	355,92	2652,1	2296,2	1,1343	7,5459
90	0,070108	0,0010361	2,3624	376,94	2660,3	2283,4	1,1925	7,4805
95	0,084525	0,0010398	1,9832	397,99	2668,4	2270,4	1,2500	7,4174
100	0,101325	0,0010437	1,6738	419,06	2676,3	2257,2	1,3069	7,3564
110	0,14326	0,0010519	1,2106	461,32	2691,8	2230,5	1,4185	7,2402
120	0,19854	0,0010606	0,89202	503,7	2706,6	2202,9	1,5276	7,1310
130	0,27012	0,0010700	0,66851	546,3	2720,7	2174,4	1,6344	7,0281
140	0,36136	0,0010801	0,50875	589,1	2734,0	2144,9	1,7390	6,9307
150	0,47597	0,0010908	0,39261	632,2	2746,3	2114,1	1,8416	6,8381
160	0,61804	0,0011022	0,30685	675,5	2757,7	2082,2	1,9425	6,7498
170	0,79202	0,0011145	0,24259	719,1	2768,0	2048,9	2,0416	6,6652
180	1,0027	0,0011275	0,19381	763,1	2777,1	2014,0	2,1393	6,5838
190	1,2552	0,0011415	0,15631	807,5	2784,9	1977,4	2,2356	6,5052
200	1,5551	0,0011565	0,12714	852,4	2791,4	1939,0	2,3307	6,4289
210	1,9079	0,0011726	0,10422	897,8	2796,4	1898,6	2,4247	6,3546
220	2,3201	0,0011900	0,08602	943,7	2799,9	1856,2	2,5178	6,2819
230	2,7979	0,0012087	0,07143	990,3	2801,7	1811,4	2,6102	6,2104
240	3,3480	0,0012291	0,05964	1037,6	2801,6	1764,0	2,7021	6,1397
250	3,9776	0,0012513	0,05002	1085,8	2799,5	1713,7	2,7936	6,0693
260	4,6940	0,0012756	0,04212	1135,0	2795,2	1660,2	2,8850	5,9989
270	5,5051	0,0013025	0,03557	1185,4	2788,3	1602,9	2,9766	5,9278
280	6,4191	0,0013324	0,03010	1237,0	2778,6	1541,6	3,0687	5,8555
290	7,4448	0,0013659	0,02551	1290,3	2765,4	1475,1	3,1616	5,7811

t	p	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''
300	8,5917	0,0014041	0,02162	1345,4	2748,4	1403,0	3,2559	5,7038
310	9,8697	0,0014480	0,01829	1402,9	2726,8	1323,9	3,3522	5,6224
320	11,290	0,0014995	0,01544	1463,4	2699,6	1236,2	3,4513	5,5356
330	12,865	0,0015614	0,01296	1527,5	2665,5	1138,0	3,5546	5,4414
340	14,608	0,0016390	0,01078	1596,8	2622,3	1025,5	3,6638	5,3363
350	16,537	0,0017407	0,008822	1672,9	2566,1	893,2	3,7816	5,2149
360	18,674	0,001894	0,006943	1762	2481	719,3	3,9162	5,0530
370	21,053	0,00222	0,0493	1893	2331	438,4	4,1137	4,7951
374	22,087	0,00280	0,00347	2032	2147	114,7	4,3258	4,5029

b) uszeregowanie według ciśnienia

p	t	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''
0,00100	6,982	0,0010001	129,208	29,33	2513,8	2484,5	0,1060	8,9756
0,00200	17,511	0,0010012	67,006	73,45	2533,2	2459,8	0,2606	8,7236
0,00300	24,098	0,0010027	45,668	101,00	2545,2	2444,2	0,3543	8,5776
0,00400	28,981	0,0010040	34,803	121,41	2554,1	2432,7	0,4224	8,4747
0,0050	32,90	0,0010052	28,196	137,77	2561,2	2423,4	0,4762	8,3952
0,0060	36,18	0,0010064	23,742	151,50	2567,1	2415,6	0,5209	8,3305
0,0070	39,02	0,0010074	20,532	163,38	2572,2	2408,8	0,5591	8,2760
0,0080	41,53	0,0010084	18,106	173,87	2576,7	2402,8	0,5926	8,2289
0,0090	43,79	0,0010094	16,206	183,28	2580,8	2397,5	0,6224	8,1875
0,0100	45,83	0,0010102	14,676	191,84	2584,4	2392,6	0,6493	8,1505
0,0200	60,09	0,0010172	7,6515	251,46	2609,6	2358,1	0,8321	7,9092
0,030	69,12	0,0010223	5,2308	289,31	2625,3	2336,0	0,9441	7,7695
0,040	75,89	0,0010265	3,9949	317,65	2636,8	2319,2	1,0261	7,6711
0,050	82,35	0,0010301	3,2415	340,57	2646,0	2305,4	1,0912	7,5951
0,060	85,95	0,0010333	2,7329	359,93	2653,6	2293,7	1,1454	7,5332
0,070	89,96	0,0010361	2,3658	376,77	2660,2	2283,4	1,1921	7,4811
0,080	93,51	0,0010387	2,0879	391,72	2666,0	2274,3	1,2330	7,4360
0,090	96,71	0,0010412	1,8701	405,21	2671,1	2265,9	1,2696	7,3963

p	t	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''
0,100	99,63	0,0010434	1,6946	417,51	2675,7	2258,2	1,3027	7,3608
0,200	120,23	0,0010608	0,88592	504,7	2706,9	2202,2	1,5301	7,1286
0,300	133,54	0,0010735	0,60586	561,4	2725,5	2164,1	1,6717	6,9930
0,400	143,62	0,0010839	0,46242	604,7	2738,5	2133,8	1,7764	6,8966
0,500	151,85	0,0010928	0,37481	640,1	2748,5	2108,4	1,8604	6,8215
0,600	158,84	0,0011009	0,31556	670,4	2756,4	2086,0	1,9308	6,7598
0,700	164,96	0,0011082	0,27274	697,1	2762,9	2065,8	1,9918	6,7074
0,800	170,52	0,0011150	0,24030	720,9	2768,4	2047,5	2,0457	6,6618
0,900	175,36	0,0011213	0,21484	742,6	2773,0	2030,4	2,0941	6,6212
1,000	179,88	0,0011274	0,19430	762,6	2777,0	2014,4	2,1382	6,5847
1,200	187,96	0,0011386	0,16320	798,4	2783,4	1985,0	2,2160	6,5210
1,40	195,04	0,0011489	0,14072	830,1	2788,4	1958,3	2,2836	6,4665
1,60	201,37	0,0011586	0,12368	858,6	2792,2	1933,6	2,3436	6,4187
1,80	207,10	0,0011678	0,11031	884,6	2795,1	1910,5	2,3976	6,3759
2,00	212,37	0,0011766	0,09953	908,6	2797,4	1888,8	2,4468	6,3373
2,50	223,94	0,0011972	0,07990	962,0	2800,8	1838,8	2,5543	6,2536
3,00	233,84	0,0012163	0,06662	1008,4	2801,0	1793,5	2,6455	6,1832
3,50	242,54	0,0012345	0,05702	1049,8	2801,3	1751,5	2,7253	6,1218
4,00	250,33	0,0012521	0,04974	1087,5	2799,4	1711,9	2,7967	6,0670
4,50	257,41	0,0012691	0,04402	1122,2	2796,5	1674,3	2,8614	6,0171
5,00	263,92	0,0012858	0,03941	1154,6	2792,8	1638,2	2,9209	5,9712
6,00	275,56	0,0013187	0,03241	1213,9	2783,3	1569,4	3,0277	5,8878
7,00	285,80	0,0013514	0,02734	1267,7	2771,4	1503,7	3,1225	5,8126
8,00	294,98	0,0013843	0,02349	1317,5	2757,5	1440,0	3,2083	5,7430
9,00	303,31	0,0014179	0,02046	1364,2	2741,8	1377,6	3,2875	5,6773
10,0	310,96	0,0014526	0,01800	1408,6	2724,4	1315,8	3,3616	5,6143
11,0	318,04	0,0014887	0,01597	1451,2	2705,4	1254,2	3,4316	5,5531
12,0	324,64	0,0015267	0,01425	1492,6	2684,8	1192,2	3,4986	5,4930
13,0	330,81	0,0015670	0,01277	1533,0	2662,4	1129,4	3,5633	5,4333
14,0	336,63	0,0016104	0,01149	1572,8	2638,3	1065,5	3,6262	5,3737

p	t	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''
15,0	342,12	0,0016580	0,01035	1612,2	2611,6	999,4	3,6877	5,3122
16,0	347,32	0,0017101	0,009330	1651,5	2582,7	931,2	3,7486	5,2496
17,0	352,26	0,0017690	0,008401	1691,6	2550,8	859,2	3,8103	5,1841
18,0	356,96	0,0018380	0,007534	1733,4	2514,4	781,0	3,8739	5,1135
19,0	361,44	0,0019231	0,006700	1778,2	2470,1	691,9	3,9417	5,0321
20,0	365,71	0,002038	0,005873	1828,8	2413,8	585,0	4,0181	4,9338
21,0	369,79	0,002218	0,005006	1892,2	2340,2	448,0	4,1137	4,8106
22,0	373,68	0,002675	0,003757	2007,7	2192,5	184,8	4,2891	4,5748
22,1	374,06	0,002864	0,003461	2045,0	2147,6	102,6	4,3463	4,5048

Parametry wody i przegrzanej pary wodnej

t	$p = 0,01$			$p = 0,010$		
	$t_n = 6,92;$ $v'' = 129,9;$	$i'' = 2513;$ $s'' = 8,975$		$t_n = 45,84;$ $v'' = 14,68;$	$i'' = 2584$ $s'' = 8,149$	
	v	i	s	v	i	s
0	0,0010002	0	0,0000	0,0010002	0,0	0,0000
10	131,3	2518	8,995	0,0010003	41,9	0,1511
20	136,0	2537	9,056	0,0010018	83,7	0,2964
30	140,7	2556	9,117	0,0010044	125,6	0,4363
40	145,4	2575	9,178	0,0010079	167,5	0,5715
50	150,0	2594	9,238	15,00	2592	8,170
60	154,7	2613	9,296	15,35	2611	8,227
70	159,4	2632	9,352	15,81	2630	8,283
80	164,0	2651	9,406	16,27	2649	8,337
90	168,7	2669	9,459	16,74	2669	8,390
100	173,3	2688	9,510	17,20	2688	8,442
110	177,9	2707	9,560	17,67	2707	8,493
120	182,6	2726	9,609	18,13	2726	8,542
130	187,2	2745	9,656	18,59	2745	8,589
140	191,9	2764	9,703	19,06	2764	8,636
150	196,5	2783	9,748	19,52	2783	8,682
160	201,1	2803	9,793	19,98	2802	8,727
170	205,8	2822	9,837	20,44	2822	8,771
180	210,4	2841	9,880	20,90	2841	8,814
190	215,1	2860	9,922	21,36	2860	8,856
200	219,8	2880	9,963	21,83	2879	8,897
220	229,1	2918	10,044	22,76	2918	8,978
240	238,3	2958	10,121	22,76	2918	8,978
260	247,6	2997	10,196	24,60	2997	9,131
280	256,9	3037	10,269	25,53	3037	9,203
300	266,2	3077	10,340	26,46	3077	9,274
320	275,4	3117	10,408	27,38	3117	9,343
340	284,8	3157	10,474	28,30	3157	9,410
360	294,1	3198	10,539	29,23	3198	9,475
380	303,4	3238	10,603	30,15	3238	9,539
400	312,6	3280	10,665	31,08	3280	9,601
420	321,9	3321	10,726	32,00	3321	9,662
440	331,2	3363	10,786	32,93	3363	9,722
460	340,5	3405	10,844	33,85	3405	9,780
480	349,8	3448	10,902	34,77	3448	9,838
500	359,0	3490	10,958	35,70	3490	9,895
520	368,3	3533	11,014	36,63	3533	9,950
540	377,6	3576	11,068	37,55	3576	10,004

Oznaczenia:

 v — objętość właściwa (m^3/kg), i — entalpia (kJ/kg), s — entropia ($\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$), p — ciśnienie (MPa), t — temperatura ($^{\circ}\text{C}$), t_n — temperatura nasycenia^{*)} Wyciąg z tablic Wukałowicza.

cd. tab. 29.7

t	$p = 0,020$			$p = 0,030$		
	$t_n = 60,08;$ $v'' = 7,647;$	$i'' = 2609;$ $s'' = 7,907$		$t_n = 69,12;$ $v'' = 5,226;$	$i'' = 2625$ $s'' = 7,769$	
	v	i	s	v	i	s
0	0,0010002	0	0,0000	0,0010002	0,0	0,0000
10	0,0010003	41,9	0,1511	0,0010003	41,9	0,1511
20	0,0010018	83,7	0,2964	0,0010018	83,7	0,2964
30	0,0010044	125,6	0,4363	0,0010044	125,6	0,4363
40	0,0010079	167,5	0,5715	0,0010079	167,5	0,5715
50	0,0010121	209,3	0,7030	0,0010121	209,3	0,7030
60	0,0010171	251,1	0,8307	0,0010171	251,1	0,8307
70	7,887	2629	7,961	5,268	2627	7,770
80	8,119	2648	8,015	5,400	2646	7,825
90	8,351	2667	8,068	5,557	2666	7,879
100	8,584	2687	8,120	5,713	2685	7,931
110	8,816	2706	8,171	5,869	2705	7,982
120	9,049	2725	8,220	6,025	2724	8,031
130	9,281	2744	8,268	6,180	2743	8,079
140	9,513	2763	8,315	6,335	2762	8,126
150	9,745	2782	8,361	6,490	2782	8,172
160	9,977	2801	8,406	6,645	2801	8,217
170	10,209	2821	8,450	6,800	2820	8,261
180	10,441	2840	9,493	6,955	2839	8,304
190	10,673	2859	8,535	7,110	2859	8,346
200	10,905	2879	8,576	7,264	2878	8,388
220	11,369	2918	8,657	7,573	2917	8,469
240	11,832	2957	8,735	7,882	2956	8,547
260	12,295	2996	8,810	8,191	2996	8,622
280	12,758	3036	8,883	8,500	3036	8,695
300	13,220	3077	8,954	8,809	3076	8,766
320	13,683	3117	9,023	9,118	3116	8,835
340	14,145	3157	9,090	9,426	3157	8,902
360	14,606	3198	9,155	9,734	3198	8,967
380	15,068	3238	9,219	10,042	3238	9,031
400	15,530	3280	9,281	10,351	3280	9,093
420	15,992	3321	9,342	10,659	3321	9,155
440	16,45	3363	9,402	10,967	3363	9,215
460	16,90	3405	9,460	11,275	3405	9,273
480	17,36	3448	9,518	11,583	3447	9,331
500	17,82	3490	9,575	11,891	3490	9,388
520	18,18	3533	9,631	12,199	3533	9,444
540	18,75	3576	9,686	12,507	3576	9,499

t	$p = 0,050$			$p = 0,10$		
	$t_n = 81,35;$ $v'' = 3,239;$	$i'' = 2645;$ $s'' = 7,593$		$t_n = 99,64;$ $v'' = 1,694;$	$i'' = 2675$ $s'' = 7,360$	
	v	i	s	v	i	s
0	0,0010002	0,1	0,0000	0,0010001	0,1	0,0000
10	0,0010003	42,0	0,1511	0,0010003	42,0	0,1511
20	0,0010018	83,8	0,2964	0,0010018	83,9	0,2964
30	0,0010044	125,6	0,4363	0,0010044	125,7	0,4363
40	0,0010079	167,5	0,5715	0,0010079	167,5	0,5715
50	0,0010121	209,3	0,7031	0,0010121	209,3	0,7031
60	0,0010171	251,1	0,8307	0,0010171	251,1	0,8307
70	0,0010228	293,0	0,9546	0,0010227	293,0	0,9546
80	0,0010290	334,9	1,0748	0,0010289	334,9	1,0748
90	3,324	2663	7,640	0,0010359	376,8	1,1924
100	3,420	2683	7,693	1,695	2676	7,361
110	3,514	2703	7,745	1,746	2697	7,414
120	3,608	2722	7,795	1,795	2717	7,465
130	3,702	2741	7,843	1,842	2737	7,514
140	3,795	2761	7,890	1,889	2757	7,562
150	3,889	2780	7,936	1,937	2776	7,608
160	3,982	2799	7,981	1,984	2796	7,654
170	4,075	2819	8,025	2,031	2816	7,699
180	4,169	2838	8,069	2,078	2835	7,743
190	4,262	2858	8,111	2,125	2855	7,786
200	4,355	2877	8,152	2,172	2875	7,828
220	4,540	2916	8,233	2,266	2914	7,910
240	4,726	2956	8,311	2,359	2954	7,988
260	4,912	2995	8,386	2,452	2993	8,064
280	5,098	3035	8,460	2,545	3033	8,139
300	5,284	3076	8,531	2,638	3074	8,211
320	5,470	3116	8,599	2,731	3114	8,281
340	5,656	3156	8,666	2,825	3155	8,348
360	5,841	3197	8,731	2,918	3195	8,414
380	6,027	3237	8,795	3,010	3236	8,478
400	6,212	3279	8,858	3,102	3278	8,541
420	6,397	3320	8,919	3,195	3319	8,602
440	6,582	3362	8,979	3,288	3361	8,661
460	6,766	3404	9,037	3,380	3403	8,719
480	6,951	3447	9,095	3,472	3446	8,777
500	7,136	3489	9,152	3,565	3488	8,833
520	7,321	3532	9,208	3,658	3531	8,888
540	7,506	3576	9,263	3,751	3575	8,942

cd. tab. 29.7

t	$p = 0,20$			$p = 0,30$		
	$t_n = 120,23;$ $v'' = 0,8854;$	$i'' = 2707;$ $s'' = 7,127$		$t_n = 138,88;$ $v'' = 0,6057;$	$i'' = 2732$ $s'' = 6,992$	
	v	i	s	v	i	s
0	0,0010000	0,2	0,0000	0,0010000	0,3	0,0000
10	0,0010002	42,1	0,1511	0,0010002	42,2	0,1511
20	0,0010017	84,0	0,2964	0,0010017	84,1	0,2964
30	0,0010043	125,8	0,4363	0,0010043	125,9	0,4363
40	0,0010078	167,6	0,5716	0,0010078	167,7	0,5716
50	0,0010120	209,4	0,7033	0,0010120	209,5	0,7031
60	0,0010170	251,2	0,8307	0,0010170	251,3	0,8304
70	0,0010227	293,1	0,9546	0,0010226	293,2	0,9543
80	0,0010289	335,0	1,0748	0,0010288	335,1	1,0746
90	0,0010358	376,9	1,1924	0,0010358	377,0	1,1922
100	0,0010434	419,0	1,3067	0,0010434	419,1	1,3066
110	0,0010515	461,3	1,4181	0,0010515	461,3	1,4180
120	0,0010603	503,7	1,5269	0,0010602	503,7	1,5268
130	0,9108	2728	7,177	0,0010697	546,3	1,6333
140	0,9357	2749	7,227	0,6171	2740	7,025
150	0,9603	2769	7,276	0,6344	2762	7,077
160	0,9840	2790	7,324	0,6512	2783	7,126
170	1,008	2810	7,370	0,6676	2804	7,173
180	1,032	2830	7,415	0,6838	2824	7,218
190	1,056	2850	7,458	0,7000	2844	7,262
200	1,080	2870	7,501	0,7161	2864	7,306
220	1,128	2910	7,583	0,7482	2905	7,389
240	1,175	2950	7,663	0,7802	2946	7,470
260	1,222	2990	7,740	0,8120	2986	7,547
280	1,269	3030	7,815	0,8436	3027	7,623
300	1,316	3071	7,887	0,8750	3068	7,695
320	1,363	3111	7,957	0,9064	3109	7,766
340	1,410	3153	8,025	0,9377	3150	7,835
360	1,457	3194	8,092	0,9690	3192	7,902
380	1,503	3235	8,156	1,000	3233	7,967
400	1,549	3276	8,219	1,032	3275	8,030
420	1,595	3318	8,280	1,063	3317	8,091
440	1,641	3360	8,340	1,094	3359	8,151
460	1,687	3402	8,398	1,125	3401	8,210
480	1,734	3445	8,456	1,156	3444	8,268
500	1,781	3487	8,512	1,187	3486	8,324
520	1,828	3530	8,567	1,218	3529	8,379
540	1,897	3595	8,648	1,248	3573	8,433

<i>t</i>	<i>p</i> = 0,40			<i>p</i> = 0,60		
	<i>t_n</i> = 143,62; <i>v''</i> = 0,4624;	<i>i''</i> = 2738; <i>s''</i> = 6,897		<i>t_n</i> = 158,84; <i>v''</i> = 0,3156;	<i>i''</i> = 2757 <i>s''</i> = 6,761	
	<i>v</i>	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>v</i>	<i>i</i>	<i>s</i>
0	0,0010000	0,4	0,0000	0,0009988	0,6	0,0000
10	0,0010002	42,2	0,1511	0,0010000	42,2	0,1511
20	0,0010017	84,0	0,2964	0,0010015	84,2	0,2964
30	0,0010043	125,9	0,4363	0,0010041	126,1	0,4363
40	0,0010078	167,7	0,5716	0,0010076	167,9	0,5716
50	0,0010120	209,5	0,7030	0,0010118	209,7	0,7028
60	0,0010170	251,3	0,8303	0,0010168	251,5	0,8302
70	0,0010226	293,2	0,9542	0,0010225	293,3	0,9540
80	0,0010288	335,1	1,0745	0,0010287	335,2	1,0744
90	0,0010357	377,0	1,1920	0,0010356	377,1	1,1918
100	0,0010433	419,1	1,3063	0,0010433	419,1	1,3062
110	0,0010514	461,3	1,4177	0,0010513	461,3	1,4177
120	0,0010602	503,7	1,5265	0,0010601	503,7	1,5265
130	0,0010697	546,3	1,6332	0,0010696	546,3	1,6331
140	0,0010798	589,1	1,738	0,0010797	589,1	1,738
150	0,4709	2754	6,928	0,0010906	632,1	1,840
160	0,4840	2776	6,980	0,3167	2759	6,767
170	0,4968	2797	7,030	0,3259	2783	6,819
180	0,5094	2818	7,077	0,3348	2805	6,869
190	0,5218	2839	7,122	0,3435	2827	6,917
200	0,5341	2859	7,166	0,3520	2849	6,963
220	0,5585	2900	7,251	0,3688	2891	7,051
240	0,5827	2941	7,332	0,3855	2933	7,135
260	0,6068	2982	7,410	0,4019	2975	7,215
280	0,6307	3023	7,486	0,4181	3017	7,292
300	0,6545	3065	7,560	0,4342	3059	7,366
320	0,6782	3106	7,631	0,4502	3101	7,437
340	0,7019	3148	7,700	0,4661	3143	7,507
360	0,7254	3190	7,767	0,4820	3185	7,575
380	0,7488	3231	7,832	0,4979	3228	7,640
400	0,7723	3273	7,895	0,5136	3270	7,704
420	0,7957	3315	7,957	0,5293	3312	7,766
440	0,8190	3358	8,017	0,5450	3355	7,827
460	0,8424	3400	8,076	0,5607	3397	7,886
480	0,8657	3443	8,134	0,5763	3440	7,944
500	0,8890	3485	8,190	0,5919	3483	8,001
520	0,9123	3528	8,245	0,6075	3526	8,056
540	0,9357	3572	8,299	0,6230	3570	8,110

cd. tab. 29.7

t	$p = 1,0$			$p = 1,5$		
	$t_n = 179,88;$ $v'' = 0,1946;$	$i'' = 2778;$ $s'' = 6,587$		$t_n = 198,28;$ $v'' = 0,1317;$	$i'' = 2792$ $s'' = 6,445$	
	v	i	s	v	i	s
0	0,0009996	1,0	0,0000	0,0009994	1,5	0,0000
10	0,0009999	42,8	0,1510	0,0009997	43,3	0,1508
20	0,0010014	84,6	0,2960	0,0010012	85,1	0,2958
30	0,0010040	126,4	0,4359	0,0010038	126,9	0,4357
40	0,0010075	168,2	0,5712	0,0010073	168,7	0,5710
50	0,0010117	210,0	0,7024	0,0010115	210,4	0,7022
60	0,0010166	251,8	0,8298	0,0010164	252,1	0,8296
70	0,0010222	293,6	0,9526	0,0010220	293,9	0,9533
80	0,0010285	335,4	1,0740	0,0010282	335,7	1,0736
90	0,0010354	377,3	1,1914	0,0010351	377,6	1,1909
100	0,0010430	419,3	1,3058	0,0010426	419,6	1,3053
110	0,0010511	461,5	1,4173	0,0010507	461,8	1,4169
120	0,0010598	503,9	1,5261	0,0010595	504,2	1,5257
130	0,0010693	546,5	1,6327	0,0010690	546,8	1,6321
140	0,0010794	589,2	1,737	0,0010791	589,5	1,736
150	0,0010902	632,1	1,840	0,0010899	632,4	1,839
160	0,0011018	675,4	1,941	0,0011014	675,7	1,940
170	0,0011142	719,2	2,040	0,0011138	719,3	2,039
180	0,1949	2778	6,588	0,0011271	763,2	2,137
190	0,2004	2802	6,641	0,0011413	807,6	2,233
200	0,2060	2827	6,692	0,1324	2796	6,455
220	0,2169	2874	6,788	0,1405	2850	6,562
240	0,2274	2918	6,877	0,1481	2898	6,658
260	0,2377	2962	6,961	0,1555	2944	6,747
280	0,2448	3005	7,040	0,1627	2989	6,831
300	0,2578	3048	7,116	0,1696	3033	6,910
320	0,2677	3091	7,189	0,1763	3078	6,986
340	0,2774	3134	7,261	0,1830	3122	7,060
360	0,2871	3177	7,330	0,1897	3167	7,130
380	0,2968	3220	7,397	0,1963	3211	7,199
400	0,3065	3263	7,461	0,2029	3255	7,265
420	0,3160	3306	7,524	0,2094	3299	7,329
440	0,3255	3349	7,585	0,2158	3342	7,391
460	0,3351	3392	7,645	0,2222	3386	7,451
480	0,3445	3435	7,703	0,2286	3429	7,510
500	0,3539	3479	7,761	0,2350	3473	7,568
520	0,3634	3522	7,817	0,2413	3517	7,624
540	0,3728	3566	7,871	0,2477	3561	7,679

<i>t</i>	<i>p</i> = 2,0			<i>p</i> = 3,0		
	<i>t_n</i> = 212,37; <i>v''</i> = 0,09958;	<i>i''</i> = 2798; <i>s''</i> = 6,359		<i>t_n</i> = 233,83; <i>v''</i> = 0,06665;	<i>i''</i> = 2804 <i>s''</i> = 5,973	
	<i>v</i>	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>v</i>	<i>i</i>	<i>s</i>
0	0,0009991	2,0	0,0000	0,0009986	3,0	0,0000
10	0,0009994	43,8	0,1507	0,0009989	44,8	0,1506
20	0,0010009	85,6	0,2957	0,0010004	86,6	0,2956
30	0,0010035	127,4	0,4356	0,0010030	128,4	0,4355
40	0,0010070	169,2	0,5708	0,0010065	170,1	0,5707
50	0,0010112	210,9	0,7020	0,0010107	211,8	0,7018
60	0,0010161	252,6	0,8294	0,0010157	253,5	0,8290
70	0,0010217	294,4	0,9529	0,0010213	295,2	0,9525
80	0,0010280	336,2	1,0731	0,0010275	337,0	1,0726
90	0,0010349	378,1	1,1904	0,0010344	378,9	1,1896
100	0,0010424	420,1	1,3048	0,0010419	420,9	1,3038
110	0,0010505	462,3	1,4164	0,0010500	463,1	1,4155
120	0,0010593	504,7	1,5252	0,0010587	505,4	1,5244
130	0,0010687	547,2	1,6316	0,0010681	547,9	1,6308
140	0,0010787	589,9	1,736	0,0010782	590,6	1,735
150	0,0010895	632,8	1,838	0,0010889	633,4	1,837
160	0,0011011	675,9	1,939	0,0011004	676,4	1,938
170	0,0011135	719,3	2,038	0,0011127	719,8	2,037
180	0,0011267	763,2	2,136	0,0011258	763,7	2,134
190	0,0011409	807,6	2,232	0,0011399	808,0	2,230
200	0,0011561	852,4	2,328	0,0011551	852,6	2,326
220	0,1021	2821	6,385	0,0011891	943,5	2,514
240	0,1084	2875	6,491	0,06826	2823	6,225
260	0,1143	2924	6,585	0,07294	2882	6,337
280	0,1200	2972	6,674	0,07720	2937	6,438
300	0,1255	3019	6,757	0,08119	2988	6,530
320	0,1308	3065	6,837	0,08500	3038	6,615
340	0,1358	3111	6,913	0,08870	3087	6,696
360	0,1410	3156	6,985	0,09230	3135	6,773
380	0,1461	3201	7,055	0,09582	3182	6,847
400	0,1511	3246	7,122	0,09929	3229	6,916
420	0,1560	3291	7,187	0,1027	3275	6,984
440	0,1609	3335	7,251	0,1061	3321	7,048
460	0,1659	3379	7,312	0,1095	3366	7,111
480	0,1707	3423	7,371	0,1128	3411	7,172
500	0,1755	3468	7,429	0,1161	3456	7,231
520	0,1804	3512	7,486	0,1194	3501	7,289
540	0,1851	3556	7,542	0,1227	3547	7,345

cd. tab. 29.7

t	$p = 4,0$			$p = 5,0$		
	$t_n = 250,33;$ $v'' = 0,04977;$	$i'' = 2801;$ $s'' = 6,070$		$t_n = 263,91;$ $v'' = 0,03944;$	$i'' = 2794$ $s'' = 5,973$	
	v	i	s	v	i	s
0	0,0009981	4,0	0,0002	0,0009976	5,1	0,0004
10	0,0009985	45,8	0,1503	0,0009980	46,8	0,1503
20	0,0010000	87,5	0,2953	0,0009995	88,5	0,2951
30	0,0010026	129,3	0,4352	0,0010021	130,2	0,4349
40	0,0010061	171,0	0,5704	0,0010056	171,9	0,5699
50	0,0010103	212,7	0,7012	0,0010098	213,6	0,7005
60	0,0010152	254,4	0,8282	0,0010147	255,3	0,8273
70	0,0010208	296,1	0,9517	0,0010203	297,0	0,9508
80	0,0010270	337,8	1,0718	0,0010265	338,7	1,0709
90	0,0010339	379,7	1,1888	0,0010333	380,5	1,1879
100	0,0010414	421,7	1,3030	0,0010408	422,5	1,3020
110	0,0010495	463,9	1,4147	0,0010489	464,7	1,4135
120	0,0010582	506,2	1,5236	0,0010576	506,9	1,5223
130	0,0010676	548,6	1,6300	0,0010669	549,3	1,6287
140	0,0010776	591,2	1,734	0,0010769	591,9	1,733
150	0,0010883	634,0	1,836	0,0010876	634,7	1,835
160	0,0010997	677,0	1,936	0,0010990	677,7	1,935
170	0,0011119	720,4	2,035	0,0011112	721,1	2,034
180	0,0011250	764,2	2,133	0,0011242	764,9	2,131
190	0,0011390	808,4	2,299	0,0011381	809,0	2,227
200	0,0011541	853,0	2,324	0,0011530	853,6	2,322
220	0,0011879	943,8	2,512	0,0011867	944,1	2,510
240	0,0012280	1037,4	2,698	0,0012264	1037,4	2,696
260	0,05174	2834	6,133	0,0012749	1135,1	2,882
280	0,05550	2898	6,249	0,04224	2854	6,083
300	0,05888	2955	6,352	0,04539	2920	6,200
320	0,06201	3010	6,446	0,04817	2980	6,304
340	0,06496	3062	6,532	0,05071	3036	6,397
360	0,06781	3113	6,613	0,05316	3090	6,483
380	0,07062	3162	6,690	0,05553	3142	6,564
400	0,07337	3211	6,762	0,05781	3193	6,640
420	0,07606	3259	6,832	0,06004	3242	6,712
440	0,07870	3306	6,900	0,06224	3291	6,781
460	0,08130	3353	6,965	0,06439	3339	6,848
480	0,08388	3399	7,027	0,06650	3386	6,912
500	0,08642	3445	7,087	0,06858	3433	6,974
520	0,08895	3491	7,146	0,07064	3480	7,033
540	0,09145	3537	7,203	0,07268	3527	7,091

<i>t</i>	<i>p</i> = 7,0			<i>p</i> = 10,0		
	<i>t_n</i> = 285,80; <i>v''</i> = 0,02737;	<i>i''</i> = 2772; <i>s''</i> = 5,814		<i>t_n</i> = 310,96; <i>v''</i> = 0,01803;	<i>i''</i> = 2725 <i>s''</i> = 5,615	
	<i>v</i>	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>v</i>	<i>i</i>	<i>s</i>
0	0,0009966	7,1	0,0044	0,0009951	10,1	0,0004
10	0,0009971	48,7	0,1500	0,0009958	51,6	0,1499
20	0,0009987	90,4	0,2945	0,0009975	93,2	0,2939
30	0,0010013	132,0	0,4341	0,0010000	134,8	0,4332
40	0,0010048	173,7	0,5689	0,0010033	176,4	0,5677
50	0,0010090	215,3	0,6995	0,0010075	218,0	0,6980
60	0,0010139	256,9	0,8263	0,0010125	259,6	0,8247
70	0,0010195	298,6	0,9496	0,0010182	301,2	0,9479
80	0,0010257	340,3	1,0694	0,0010245	342,9	1,0676
90	0,0010325	382,1	1,1863	0,0010312	384,7	1,1843
100	0,0010400	424,1	1,3003	0,0010386	426,5	1,2982
110	0,0010481	466,2	1,4117	0,0010466	468,4	1,4096
120	0,0010567	508,4	1,5205	0,0010552	510,5	1,5182
130	0,0010659	550,7	1,6269	0,0010644	552,8	1,6244
140	0,0010758	593,2	1,731	0,0010741	595,3	1,728
150	0,0010864	636,0	1,833	0,0010845	638,0	1,830
160	0,0010977	679,0	1,933	0,0010956	681,0	1,929
170	0,0011097	722,4	2,031	0,0011075	724,4	2,027
180	0,0011226	766,1	2,128	0,0011201	768,0	2,123
190	0,0011364	810,1	2,224	0,0011337	811,8	2,219
200	0,0011512	854,5	2,319	0,0011482	856,0	2,314
220	0,0011845	944,8	2,506	0,0011805	945,8	2,500
240	0,0012235	1037,8	2,691	0,0012185	1038,3	2,684
260	0,0012706	1134,6	2,876	0,0012650	1134,1	2,868
280	0,0013304	1235,9	3,063	0,0013217	1234,5	3,053
300	0,02948	2835	5,025	0,0013970	1342,2	3,244
320	0,03206	2913	6,058	0,01926	2778	5,705
340	0,03430	2981	6,171	0,02149	2878	5,872
360	0,03630	3042	6,270	0,02336	2958	6,002
380	0,03819	3099	6,360	0,02497	3029	6,111
400	0,03997	3155	6,442	0,02645	3094	6,207
420	0,04170	3208	6,520	0,02783	3154	6,294
440	0,04338	3259	6,593	0,02914	3211	6,377
460	0,04501	3310	6,663	0,03041	3266	6,454
480	0,04661	3360	6,731	0,03162	3320	6,527
500	0,04817	3409	6,795	0,03281	3372	6,596
520	0,04970	3458	6,858	0,03397	3424	6,662
540	0,05122	3506	6,918	0,03510	3474	6,725

t	$p = 15,0$			$p = 20,0$		
				$t_n = 365,71;$ $v'' = 0,00585;$	$i'' = 2410$ $s'' = 4,928$	
	v	i	s	v	i	s
0	0,0009927	15,1	0,0008	0,0009904	20,1	0,0013
10	0,0009936	56,5	0,1491	0,0009913	61,3	0,1486
20	0,0009953	97,9	0,2927	0,0009930	102,6	0,2918
30	0,0009978	139,3	0,4315	0,0009956	143,9	0,4303
40	0,0010012	180,8	0,5656	0,0009990	185,3	0,5640
50	0,0010054	222,3	0,6955	0,0010033	226,7	0,6933
60	0,0010104	263,8	0,8218	0,0010083	268,1	0,8188
70	0,0010160	305,4	0,9446	0,0010139	309,6	0,9411
80	0,0010222	347,0	1,0641	0,0010200	351,1	1,0605
90	0,0010290	388,7	1,1807	0,0010267	392,6	1,1772
100	0,0010363	430,4	1,2944	0,0010339	434,2	1,2909
110	0,0010442	472,2	1,4054	0,0010417	475,9	1,4017
120	0,0010527	514,1	1,5139	0,0010501	517,8	1,5098
130	0,0010617	556,3	1,6198	0,0010590	559,9	1,6153
140	0,0010713	598,7	1,723	0,0010684	602,1	1,719
150	0,0010815	641,3	1,824	0,0010784	644,6	1,820
160	0,0010925	684,2	1,923	0,0010891	687,4	1,919
170	0,0011042	727,4	2,021	0,0011005	730,4	2,016
180	0,0011166	770,8	2,117	0,0011126	773,5	2,112
190	0,0011298	814,4	2,12	0,0011255	816,9	2,206
200	0,0011439	858,4	2,306	0,0011393	860,6	2,299
220	0,0011755	947,6	2,491	0,0011700	949,4	2,483
240	0,0012123	1039,2	2,674	0,0012056	1040,3	2,664
260	0,0012557	1133,7	2,855	0,0012470	1133,6	2,843
280	0,0013086	1232,5	3,037	0,0012968	1230,9	3,023
300	0,0013771	1337,0	3,222	0,0013598	1333,2	3,204
320	0,001472	1451,7	3,420	0,001444	1442,9	3,394
340	0,001633	1592,2	3,654	0,001569	1569,1	3,603
360	0,01260	2765	5,559	0,001824	1739	3,876
380	0,01430	2880	5,739	0,00828	2655	5,309
400	0,01568	2973	5,878	0,00998	2816	5,553
420	0,01688	3055	5,997	0,01119	2928	5,719
440	0,01796	3123	6,093	0,01224	3019	5,847
460	0,01896	3186	6,183	0,01272	3060	5,903
480	0,01991	3248	6,268	0,01401	3170	6,055
500	0,02080	3308	6,346	0,01478	3238	6,144
520	0,02166	3364	6,419	0,01550	3301	6,227
540	0,02250	3418	6,488	0,01619	3361	6,304

cd. tab. 29.7

t	$p = 22,0$		
	$t_n = 373,7;$ $v'' = 0,00367;$	$i'' = 2168;$ $s'' = 4,591$	
	v	i	s
0	0,0009893	22,1	0,0013
10	0,0009903	63,3	0,1484
20	0,0009920	104,5	0,2914
30	0,0009946	145,8	0,4297
40	0,0009981	187,1	0,5632
50	0,0010024	228,4	0,6924
60	0,0010073	269,8	0,8178
70	0,0010133	310,4	0,9405
80	0,0010190	352,7	1,0594
90	0,0010257	394,2	1,1760
100	0,0010329	435,7	1,2895
110	0,0010407	477,4	1,4001
120	0,0010490	519,3	1,5080
130	0,0010578	561,3	1,6135
140	0,0010671	603,5	1,717
150	0,0010771	646,0	1,818
160	0,0010877	688,7	1,917
170	0,0010990	731,6	2,014
180	0,0011110	774,7	2,110
190	0,0011238	818,0	2,204
200	0,0011375	861,6	2,297
220	0,0011679	950,2	2,480
240	0,0012030	1040,9	2,661
260	0,0012437	1133,8	2,839
280	0,0012926	1230,6	3,017
300	0,0013535	1332,2	3,197
320	0,001434	1440,5	3,384
340	0,001551	1562,6	3,589
360	0,001757	1717	3,837
380	0,00610	2503	5,052
400	0,00828	2736	5,406
420	0,00959	2871	5,606
440	0,01064	2974	5,752
460	0,01112	3017	5,813
480	0,01239	3135	5,975
500	0,01312	3207	6,070
520	0,01381	3274	6,159
540	0,01448	3337	6,239

Tabela 29.8

Parametry stanów granicznych nasyconej pary amoniaku

Oznaczenia:

- t — temperatura nasycenia ($t = t_n$) ($^{\circ}\text{C}$),
 p — ciśnienie nasycenia w MPa odpowiadające temperaturze t ,
 v' — objętość właściwa cieczy w dm^3/kg w temperaturze t ,
 v'' — objętość właściwa pary nasyconej suchej (m^3/kg),
 i' — entalpia właściwa w kJ/kg cieczy w temperaturze t ,
 i'' — entalpia właściwa pary nasyconej suchej (kJ/kg),
 r — ciepło parowania (kJ/kg),
 s' — entropia właściwa ($\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$) cieczy w temperaturze t ,
 s'' — entropia właściwa pary nasyconej suchej ($\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$),
 $r/T = s'' - s'$ — przyrost entropii ($\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$) podczas parowania,
 r/v'' — właściwa wydajność ziębnicza (kJ/m^3),
 c_{po} — ciepło właściwe pary przegrzanej w stanie gazu doskonałego ($\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$),
 k_o — wykładnik izentropy pary przegrzanej w stanie gazu doskonałego.

Amoniak NH_3 , $c_{po} = 2,060$, $k_o = 1,32$

t	p	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''	r/T	r/v''
-75	0,00780	1,368	12,89	87,5	1563,8	1476,3	2,7771	10,2288	7,4517	114,7
-70	0,0113	1,379	9,01	108,4	1573,0	1464,5	2,8797	10,0906	7,2109	162,4
-65	0,0163	1,390	6,46	129,8	1582,2	1452,4	2,9823	9,9621	6,9798	224,8
-60	0,0227	1,401	4,70	151,1	1591,0	1439,8	3,0840	9,8407	6,7567	306,1
-55	0,0314	1,413	3,49	172,5	1599,8	1427,3	3,1824	9,7272	6,5448	409,1
-50	0,0425	1,425	2,62	193,4	1608,1	1414,7	3,2791	9,6204	6,3413	540,1
-45	0,0568	1,437	2,01	215,6	1616,5	1400,9	3,3758	9,5199	6,1433	697,1
-40	0,0746	1,449	1,55	237,8	1624,9	1387,1	3,4730	9,4245	5,9515	894,3
-35	0,0970	1,462	1,22	260,0	1632,9	1372,9	3,5672	9,3341	5,7669	1125,4
-30	0,1243	1,476	0,963	282,2	1640,8	1358,6	3,6601	9,2486	5,5885	1411,0
-25	0,1576	1,490	0,772	304,4	1648,3	1344,0	3,7514	9,1674	5,4160	1740,9
-20	0,1978	1,504	0,624	327,4	1655,9	1328,5	3,8410	9,0895	5,2486	2129,0
-15	0,2458	1,519	0,509	350,0	1662,6	1312,6	3,9293	9,0150	5,0857	2579,1
-10	0,3024	1,534	0,419	372,6	1669,3	1296,7	4,0164	8,9438	4,9274	3094,5
-5	0,3690	1,550	0,347	395,7	1675,1	1279,5	4,1022	8,8756	4,7734	3687,3
0	0,4465	1,566	0,290	418,7	1681,0	1262,3	4,1868	8,8094	4,6226	4354
5	0,5363	1,583	0,244	441,7	1686,4	1244,7	4,2705	8,7458	4,4753	5100
10	0,6395	1,601	0,206	465,2	1691,0	1225,9	4,3530	8,6838	4,3308	5949
15	0,7573	1,619	0,175	488,6	1695,7	1207,1	4,4347	8,6240	4,1893	6896
20	0,8913	1,639	0,149	512,5	1699,4	1187,0	4,5155	8,5658	4,0503	7967
25	1,043	1,659	0,128	536,3	1703,2	1166,9	4,5954	8,5093	3,9138	9115
30	1,213	1,680	0,111	560,2	1705,7	1145,5	4,6746	8,4536	3,7790	10 320
35	1,404	1,702	0,0959	584,9	1708,2	1123,3	4,7529	8,3891	3,6463	11 715
40	1,616	1,726	0,0833	609,2	1709,9	1100,7	4,8307	8,3455	3,5148	13 214
45	1,853	1,750	0,0727	633,9	1710,7	1076,8	4,9078	8,2928	3,3850	14 813
50	2,114	1,777	0,0635	659,0	1711,1	1052,1	4,9840	8,2400	3,2561	16 567

Tabela 29.9

Termodynamiczne parametry par nasyconych azotu na liniach stałego stopnia suchości $x = 0$
oraz $x = 1$ (p w MPa)

a) uszeregowanie według temperatur

T	p	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''
63,15	0,01253	1,152	1477	−150,8	64,1	214,9	2,423	5,826
64	0,01462	1,157	1282	−149,1	64,9	214,0	2,449	5,793
65	0,01743	1,162	1091	−147,2	65,8	213,0	2,480	5,757
66	0,02065	1,167	933,1	−145,1	66,8	211,9	2,511	5,722
67	0,02433	1,173	802,6	−143,1	67,7	210,8	2,542	5,688
68	0,02852	1,179	693,8	−141,0	68,7	209,7	2,572	5,656
69	0,03326	1,185	602,5	−139,0	69,6	208,6	2,602	5,625
70	0,03859	1,191	525,6	−137,0	70,5	207,5	2,631	5,595
71	0,04457	1,197	460,4	−134,9	71,4	206,3	2,660	5,566
72	0,05126	1,203	405,0	−132,9	72,3	205,2	2,688	5,538
73	0,05871	1,209	357,6	−130,8	73,2	204,0	2,716	5,511
74	0,06697	1,216	316,9	−128,7	74,1	202,8	2,744	5,485
75	0,07609	1,223	281,8	−126,7	74,9	201,6	2,772	5,460
76	0,08614	1,229	251,4	−124,6	75,7	200,3	2,800	5,436
77	0,09719	1,236	224,9	−122,6	76,5	199,1	2,826	5,412
77,35	0,1013	1,238	216,9	−121,8	76,8	198,6	2,836	5,404
78	0,1093	1,243	201,9	−120,5	77,3	197,8	2,853	5,389
79	0,1225	1,250	181,7	−118,4	78,1	196,5	2,880	5,367
80	0,1369	1,257	164,0	−116,2	78,9	195,1	2,906	5,345
81	0,1525	1,265	148,3	−114,1	79,6	193,7	2,933	5,324
82	0,1694	1,272	134,5	−112,0	80,3	192,3	2,958	5,303
83	0,1877	1,280	122,3	−109,9	81,0	190,9	2,983	5,283
84	0,2074	1,288	111,4	−107,8	81,7	189,5	3,007	5,263
85	0,2287	1,296	101,7	−105,7	82,3	188,0	3,032	5,244
86	0,2515	1,304	93,02	−103,6	82,9	186,5	3,056	5,225
87	0,2760	1,313	85,24	−101,4	83,5	184,9	3,081	5,206
88	0,3022	1,322	78,25	−99,3	84,0	183,3	3,105	5,188
89	0,3302	1,331	71,96	−97,2	84,5	181,7	3,128	5,170
90	0,3600	1,340	66,28	−95,0	85,0	180,0	3,152	5,152
91	0,3918	1,349	61,14	−92,9	85,4	178,3	3,175	5,134
92	0,4256	1,359	56,48	−90,8	85,8	176,6	3,197	5,117
93	0,4615	1,369	52,25	−88,6	86,2	174,8	3,220	5,100
94	0,4995	1,380	48,39	−86,5	86,5	173,0	3,244	5,084
95	0,5398	1,390	44,87	−84,3	86,8	171,1	3,266	5,067
96	0,5824	1,401	41,66	−82,1	87,1	169,2	3,287	5,050
97	0,6274	1,412	38,72	−79,9	87,3	167,2	3,310	5,034
98	0,6748	1,424	36,02	−77,7	87,5	165,2	3,331	5,017
99	0,7248	1,436	33,54	−75,5	87,6	163,1	3,354	5,001
100	0,7775	1,448	31,26	−73,2	87,7	160,9	3,376	4,985

cd. tab. 29.9

T	p	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''
101	0,8328	1,461	29,16	−71,0	87,7	158,7	3,398	4,969
102	0,8909	1,475	27,22	−68,7	87,7	156,4	3,420	4,953
103	0,9520	1,489	25,43	−66,3	87,7	154,0	3,441	4,936
104	1,016	1,504	23,77	−64,0	87,6	151,6	3,462	4,920
105	1,083	1,519	22,23	−61,7	87,4	149,1	3,484	4,904
106	1,153	1,535	20,79	−59,3	87,2	146,5	3,505	4,887
107	1,226	1,552	19,46	−56,9	86,9	143,8	3,527	4,871
108	1,303	1,569	18,22	−54,4	86,5	140,9	3,549	4,854
109	1,383	1,587	17,06	−51,9	86,1	138,0	3,571	4,837
110	1,467	1,606	15,98	−49,3	85,6	134,9	3,594	4,820
111	1,554	1,627	14,96	−46,6	85,1	131,7	3,617	4,803
112	1,645	1,649	14,00	−43,9	84,4	128,3	3,639	4,785
113	1,739	1,672	13,10	−41,1	83,6	124,7	3,663	4,767
114	1,838	1,697	12,26	−38,2	82,8	121,0	3,687	4,748
115	1,940	1,724	11,47	−35,2	81,8	117,0	3,712	4,729
116	2,047	1,754	10,71	−32,1	80,7	112,8	3,737	4,709
117	2,158	1,786	9,996	−28,9	79,4	108,3	3,762	4,688
118	2,273	1,822	9,314	−25,6	77,9	103,5	3,789	4,666
119	2,392	1,862	8,660	−22,1	76,2	98,3	3,817	4,643
120	2,515	1,908	8,031	−18,3	74,3	92,6	3,847	4,619
121	2,644	1,960	7,421	−14,2	72,1	86,3	3,879	4,592
122	2,777	2,019	6,821	−9,9	69,4	79,3	3,912	4,562
123	2,914	2,094	6,225	−5,0	66,2	71,2	3,950	4,529
124	3,057	2,194	5,636	0,4	62,3	61,9	3,992	4,491
125	3,205	2,341	5,016	7,0	57,2	50,2	4,042	4,444
126	3,357	2,687	4,203	18,6	48,2	29,6	4,130	4,365
126,25	3,396	3,388	3,388	34,7	34,7	0	4,257	4,257

*) A. A. Wasserman, Ja. Z. Kazavčyn'ski, V. A. Rabinovič, Teplofizičeskie svojstva vozducha i jego komponentov, Izd. Nauka, Moskva 1966.

b) uszeregowanie według ciśnień

p	T	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''
0,025	67,15	1,174	782,9	−142,7	67,9	210,6	2,548	5,684
0,050	71,82	1,202	414,4	−133,3	72,1	205,4	2,684	5,544
0,075	74,89	1,222	285,5	−126,9	74,8	201,7	2,770	5,463
0,100	77,24	1,238	219,1	−121,1	76,8	198,7	2,835	5,407
0,125	79,18	1,252	178,3	−117,9	78,3	196,2	2,885	5,363
0,150	80,85	1,264	150,6	−114,5	79,5	194,0	2,927	5,327
0,175	82,32	1,275	130,5	−111,4	80,5	191,9	2,966	5,297
0,200	83,63	1,285	115,3	−108,6	81,4	190,0	2,998	5,270
0,25	85,94	1,304	93,55	−103,7	82,8	186,5	3,056	5,226
0,30	87,92	1,321	78,79	−99,5	83,9	183,4	3,104	5,190
0,35	89,67	1,337	68,09	−95,8	84,8	180,6	3,144	5,158
0,40	91,25	1,352	59,95	−92,4	85,5	177,9	3,180	5,130

p	T	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''
0,45	92,69	1,366	53,51	−89,3	86,1	175,4	3,214	5,106
0,50	94,01	1,380	48,35	−86,5	86,5	173,0	3,244	5,084
0,55	95,25	1,393	44,06	−83,8	86,9	170,7	3,271	5,063
0,60	96,41	1,406	40,46	−81,2	87,2	168,4	3,297	5,044
0,65	97,49	1,418	37,39	−78,8	87,4	166,2	3,321	5,026
0,70	98,51	1,430	34,73	−76,5	87,6	164,1	3,343	5,009
0,75	99,48	1,442	32,41	−74,4	87,7	162,1	3,364	4,993
0,80	100,41	1,454	30,37	−72,4	87,7	160,1	3,384	4,978
0,85	101,31	1,465	28,56	−70,4	87,7	158,1	3,403	4,964
0,90	102,16	1,477	26,94	−68,4	87,7	156,1	3,422	4,950
0,95	102,97	1,489	25,48	−66,4	87,7	154,1	3,440	4,937
1,00	103,76	1,500	24,16	−64,6	87,6	152,2	3,457	4,924
1,1	105,25	1,523	21,86	−61,0	87,4	148,4	3,490	4,900
1,2	106,65	1,545	19,93	−57,7	87,0	144,7	3,520	4,877
1,3	107,96	1,568	18,27	−54,5	86,5	141,0	3,549	4,855
1,4	109,20	1,591	16,83	−51,3	86,0	137,3	3,577	4,834
1,5	110,38	1,614	15,57	−48,3	85,4	133,7	3,603	4,814
1,6	111,51	1,638	14,46	−45,3	84,7	130,0	3,628	4,794
1,7	112,59	1,662	13,47	−42,3	83,9	126,2	3,654	4,775
1,8	113,62	1,688	12,58	−39,3	83,1	122,4	3,679	4,756
1,9	114,61	1,714	11,77	−36,4	82,2	118,6	3,702	4,737
2,0	115,56	1,741	11,04	−33,5	81,2	114,7	3,726	4,718
2,1	116,48	1,769	10,36	−30,6	80,1	110,7	3,749	4,699
2,2	117,37	1,799	9,737	−27,7	78,9	106,6	3,772	4,680
2,3	118,23	1,831	9,159	−24,7	77,6	102,3	3,796	4,661
2,4	119,07	1,865	8,617	−21,7	76,2	97,9	3,820	4,642
2,5	119,88	1,902	8,106	−18,7	74,6	93,3	3,844	4,622
2,6	120,67	1,942	7,623	−15,6	72,9	88,5	3,868	4,601
2,7	121,43	1,985	7,163	−12,4	71,0	83,4	3,892	4,579
2,8	122,17	2,032	6,720	−9,0	68,9	77,9	3,918	4,556
2,9	122,90	2,087	6,291	−5,6	66,5	72,1	3,945	4,532
3,0	123,61	2,152	5,872	−1,9	63,9	65,8	3,974	4,506
3,1	124,30	2,228	5,460	2,2	61,0	58,8	4,005	4,478
3,2	124,97	2,334	5,037	6,8	57,4	50,6	4,011	4,446
3,3	125,63	2,497	4,550	12,9	52,1	39,2	4,088	4,400

Tabela 29.10

Termodynamiczne parametry ciekłego i gazowego (par przegrzanych) azotu

T, K	$p = 0,025 \text{ MPa}$				$p = 0,050 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
70	818,3	71,2	5,731	1,142				
75	879,8	76,7	5,808	1,089	434,5	75,9	5,593	1,140
80	940,5	82,1	5,877	1,065	465,6	81,4	5,665	1,093

T, K	$p = 0,025 \text{ MPa}$				$p = 0,050 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
85	1001	87,4	5,941	1,055	496,4	86,8	5,731	1,072
90	1061	92,7	6,001	1,050	526,9	92,2	5,792	1,062
95	1121	97,9	6,058	1,048	557,3	97,5	5,849	1,057
100	1181	103,2	6,112	1,046	587,6	102,7	5,903	1,054
105	1241	108,4	6,163	1,045	617,8	108,0	5,954	1,052
110	1301	113,6	6,212	1,045	648,0	113,2	6,003	1,051
115	1361	118,8	6,258	1,044	678,1	118,5	6,050	1,050
120	1420	124,0	6,302	1,044	708,1	123,7	6,095	1,049
125	1480	129,3	6,345	1,043	738,1	129,0	6,138	1,048
130	1540	134,5	6,386	1,043	768,1	134,2	6,179	1,047
135	1599	139,7	6,425	1,043	798,1	139,4	6,218	1,046
140	1659	144,9	6,463	1,042	828,0	144,7	6,256	1,045
150	1778	155,3	6,535	1,042	887,8	155,1	6,328	1,044
160	1897	165,8	6,602	1,041	947,5	165,6	6,396	1,043
170	2016	176,2	6,665	1,041	1007	176,0	6,459	1,043
180	2135	186,6	6,725	1,040	1067	186,4	6,519	1,042
190	2254	197,0	6,781	1,040	1126	196,8	6,575	1,042
200	2373	207,4	6,834	1,040	1186	207,2	6,628	1,041
210	2492	217,8	6,885	1,040	1245	217,7	6,679	1,041
220	2611	228,2	6,934	1,040	1305	228,1	6,728	1,041
230	2730	238,6	6,980	1,040	1364	238,5	6,774	1,041
240	2848	249,0	7,024	1,040	1424	248,9	6,818	1,040
250	2967	259,4	7,066	1,040	1483	259,3	6,860	1,040
260	3086	269,8	7,107	1,040	1543	269,7	6,901	1,040
270	3205	280,2	7,146	1,040	1602	280,1	6,940	1,040
280	3324	290,6	7,184	1,040	1662	290,5	6,078	1,040
290	3442	300,9	7,221	1,040	1721	300,9	7,015	1,040
300	3561	311,3	7,256	1,040	1780	311,3	7,050	1,040
310	3680	321,8	7,290	1,040	1840	321,7	7,084	1,041
320	3799	332,2	7,323	1,040	1899	332,1	7,117	1,041
330	3917	342,6	7,355	1,041	1959	342,5	7,149	1,041
340	4036	353,0	7,386	1,041	2018	352,9	7,180	1,041
350	4155	363,4	7,416	1,042	2078	363,3	7,211	1,042
375	4452	389,4	7,488	1,043	2226	389,4	7,283	1,043
400	4749	415,5	7,555	1,044	2374	415,5	7,350	1,044
425	5046	441,6	7,619	1,046	2523	441,6	7,413	1,047
450	5342	467,8	7,679	1,049	2671	467,8	7,473	1,049
475	5639	494,1	7,736	1,052	2820	494,1	7,530	1,053
500	5936	520,4	7,790	1,056	2968	520,4	7,584	1,056
550	6530	573,4	7,891	1,065	3265	573,4	7,685	1,065
600	7123	626,9	7,984	1,075	3562	626,9	7,778	1,075
650	7717	681,0	8,070	1,086	3859	681,0	7,864	1,086

T, K	p = 0,025 MPa				p = 0,050 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
700	8310	735,6	8,151	1,098	4156	735,6	7,945	1,098
750	8904	790,7	8,227	1,110	4452	790,8	8,022	1,110
800	9498	846,5	8,299	1,122	4749	846,5	8,094	1,222
850	10092	902,9	8,368	1,134	5046	902,9	8,162	1,134
900	10686	959,9	8,433	1,146	5343	959,9	8,227	1,146
950	11279	1017,5	8,495	1,157	5640	1017,5	8,289	1,157
1000	11873	1075,6	8,555	1,167	5936	1075,6	8,349	1,167
1050	12466	1134,2	8,612	1,177	6233	1134,2	8,406	1,177
1100	13060	1193,3	8,667	1,187	6530	1193,3	8,461	1,187
1150	13653	1252,8	8,720	1,196	6827	1252,8	8,514	1,196
1200	14247	1312,8	8,771	1,204	7124	1312,8	8,565	1,204
1250	14841	1373,2	8,820	1,212	7420	1373,2	8,614	1,212
1300	15434	1434,0	8,868	1,219	7717	1434,0	8,662	1,219

T, K	p = 0,075 MPa				p = 0,100 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
75	286,0	74,9	5,464	1,195				
80	307,3	80,7	5,539	1,121	228,0	80,0	5,447	1,151
85	328,1	86,2	5,606	1,089	244,0	85,6	5,516	1,107
90	348,8	91,6	5,667	1,073	259,7	91,1	5,578	1,086
95	369,3	97,0	5,725	1,066	275,3	96,5	5,636	1,075
100	389,7	102,3	5,780	1,062	290,8	101,9	5,691	1,070
105	410,0	107,6	5,832	1,059	306,2	107,2	5,743	1,066
110	430,3	112,9	5,881	1,057	321,5	112,5	5,793	1,063
115	450,5	118,2	5,928	1,055	336,8	117,8	5,841	1,061
120	470,7	123,4	5,973	1,054	352,0	123,1	5,886	1,059
125	490,8	128,7	6,016	1,052	367,2	128,4	5,929	1,057
130	510,9	133,9	6,097	1,051	382,3	133,7	5,970	1,055
135	531,0	139,2	6,097	1,050	397,4	138,9	6,010	1,053
140	551,0	144,4	6,135	1,049	412,5	144,2	6,048	1,052
150	591,0	154,9	6,207	1,047	442,6	154,7	6,120	1,050
160	630,9	165,4	6,274	1,046	472,6	165,2	6,188	1,048
170	670,8	175,8	6,338	1,045	502,6	175,7	6,252	1,046
180	710,6	186,3	6,398	1,044	532,5	186,1	6,312	1,045
190	750,4	196,7	6,454	1,043	562,4	196,6	6,368	1,044
200	790,1	207,1	6,507	1,042	592,3	207,0	6,421	1,043
210	829,9	217,6	6,558	1,042	622,1	217,4	6,472	1,043
220	869,6	228,0	6,607	1,042	652,0	227,9	6,521	1,042

T, K	$p = 0,075 \text{ MPa}$				$p = 0,100 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
230	909,3	238,4	6,653	1,041	681,8	238,3	6,567	1,042
240	949,0	248,8	6,697	1,041	711,6	248,7	6,611	1,042
250	988,7	259,2	6,740	1,041	741,4	259,1	6,654	1,042
260	1028	269,6	6,781	1,041	771,1	269,5	6,695	1,041
270	1068	280,0	6,820	1,041	800,9	280,0	6,734	1,041
280	1108	290,4	6,856	1,041	830,7	290,4	6,772	1,041
290	1147	300,8	6,895	1,041	860,4	300,8	6,809	1,041
300	1187	311,2	6,930	1,041	890,2	311,2	6,844	1,041
310	1227	321,7	6,964	1,041	919,9	321,6	6,878	1,041
320	1266	332,1	6,997	1,041	949,6	332,0	6,911	1,041
330	1306	342,5	7,029	1,041	979,4	342,4	6,943	1,042
340	1345	352,9	7,060	1,042	1009	352,8	6,974	1,042
350	1385	363,3	7,090	1,042	1039	363,3	7,005	1,042
375	1484	389,4	7,162	1,043	1113	389,3	7,077	1,043
400	1583	415,5	7,229	1,045	1187	415,4	7,144	1,045
425	1682	441,6	7,293	1,047	1262	441,6	7,267	1,047
450	1781	467,8	7,353	1,049	1336	467,8	7,267	1,050
475	1880	494,1	7,410	1,053	1410	494,1	7,324	1,053
500	1979	520,4	7,464	1,056	1484	520,4	7,378	1,056
550	2177	573,4	7,564	1,065	1633	573,4	7,479	1,065
600	2375	626,9	7,657	1,075	1781	626,9	7,572	1,075
650	2573	681,0	7,744	1,086	1930	681,0	7,659	1,086
700	2771	735,6	7,825	1,098	2078	735,6	7,740	1,098
750	2969	790,8	7,901	1,110	2227	790,8	7,816	1,110
800	3166	846,6	7,973	1,122	2375	846,6	7,888	1,122
850	3364	903,0	8,042	1,134	2523	903,0	7,956	1,134
900	3562	960,0	8,107	1,146	2672	960,0	8,021	1,146
950	3760	1017,5	8,169	1,157	2820	1017,5	8,083	1,157
1000	3958	1075,6	8,229	1,167	2969	1075,6	8,143	1,167
1050	4156	1134,2	8,286	1,177	3117	1134,2	8,200	1,177
1100	4354	1193,3	8,341	1,187	3266	1193,3	8,255	1,187
1150	4552	1252,9	8,394	1,196	3414	1252,9	8,308	1,196
1200	4749	1312,9	8,445	1,204	3562	1312,9	8,359	1,204
1250	4947	1373,3	8,494	1,212	3711	1373,3	8,408	1,212
1300	5145	1434,0	8,542	1,219	3859	1434,0	8,456	1,219

T, K	$p = 0,15 \text{ MPa}$				$p = 0,20 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
85	159,8	84,3	5,386	1,144	117,6	83,0	5,290	1,186
90	170,6	90,0	5,450	1,112	126,0	88,8	5,356	1,140

T, K	$p = 0,15 \text{ MPa}$				$p = 0,20 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
95	181,2	95,5	5,509	1,095	134,2	94,4	5,417	1,117
100	191,8	100,9	5,565	1,086	142,3	100,0	5,474	1,104
105	202,2	106,2	5,618	1,080	150,3	105,5	5,527	1,095
110	212,6	111,7	5,668	1,076	158,2	111,0	5,578	1,089
115	223,0	117,1	5,716	1,072	166,1	116,4	5,626	1,084
120	233,3	122,5	5,761	1,069	173,9	121,8	5,672	1,079
125	243,5	127,8	5,805	1,066	181,7	127,2	5,716	1,075
130	253,7	133,1	5,847	1,063	189,4	132,6	5,758	1,072
135	263,9	138,4	5,887	1,061	197,1	137,9	5,799	1,069
140	274,0	143,7	5,925	1,059	204,8	143,2	5,838	1,066
150	294,2	154,3	5,998	1,055	220,0	153,9	5,911	1,061
160	314,3	164,8	6,066	1,052	235,2	164,5	5,979	1,057
170	334,4	175,3	6,130	1,050	250,3	175,0	6,043	1,054
180	354,5	185,8	6,190	1,048	265,4	185,5	6,103	1,052
190	374,5	196,3	6,247	1,047	280,5	196,0	6,160	1,050
200	394,5	206,8	6,300	1,046	295,5	206,5	6,214	1,048
210	414,4	217,2	6,351	1,045	310,5	217,0	6,265	1,047
220	434,3	227,7	6,400	1,044	325,5	227,5	6,314	1,046
230	454,3	238,1	6,447	1,044	340,5	238,0	6,360	1,045
240	474,2	248,5	6,491	1,043	355,5	248,4	6,404	1,044
250	494,1	259,0	6,533	1,043	370,4	258,8	6,447	1,044
260	513,9	269,4	6,574	1,042	385,3	269,2	6,488	1,044
270	533,8	279,8	6,613	1,042	400,2	279,7	6,528	1,043
280	553,7	290,2	6,651	1,042	415,2	290,1	6,566	1,043
290	573,5	300,7	6,688	1,042	430,1	300,5	6,603	1,043
300	593,4	311,1	6,723	1,042	445,0	311,0	6,638	1,043
310	613,2	321,5	6,757	1,042	459,9	321,4	6,672	1,043
320	633,1	331,9	6,790	1,042	474,8	331,8	6,705	1,043
330	652,9	342,3	6,823	1,042	489,7	342,3	6,737	1,043
340	672,8	352,7	6,854	1,042	504,6	352,7	6,768	1,043
350	692,6	363,2	6,884	1,043	519,5	363,1	6,798	1,043
375	742,2	389,3	6,956	1,044	556,7	389,2	6,870	1,044
400	791,7	415,4	7,023	1,045	593,9	415,3	6,938	1,046
425	841,3	441,5	7,087	1,047	631,0	441,5	7,001	1,048
450	890,8	467,7	7,147	1,050	668,2	467,7	7,061	1,050
475	940,3	494,0	7,204	1,053	705,4	494,0	7,118	1,053
500	989,8	520,4	7,258	1,057	742,5	520,4	7,172	1,057
550	1089	573,4	7,359	1,065	816,8	573,4	7,273	1,065
600	1188	626,9	7,452	1,075	891,0	626,9	7,366	1,075
650	1287	681,0	7,538	1,086	965,3	681,0	7,453	1,086
700	1386	735,6	7,619	1,098	1039	735,6	7,534	1,098
750	1485	790,8	7,695	1,110	1114	790,8	7,610	1,110
800	1584	846,6	7,767	1,122	1188	846,6	7,682	1,122

T, K	$p = 0,15 \text{ MPa}$				$p = 0,20 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
850	1683	903,0	7,836	1,134	1262	903,0	7,750	1,134
900	1782	960,0	7,901	1,146	1336	960,0	7,815	1,146
950	1881	1017,6	7,963	1,157	1411	1017,6	7,815	1,157
1000	1980	1075,7	8,023	1,167	1485	1075,7	7,938	1,167
1050	2078	1134,3	8,080	1,177	1559	1134,3	7,995	1,177
1100	2177	1193,4	8,135	1,187	1633	1193,4	8,050	1,187
1150	2276	1252,9	8,188	1,196	1707	1253,0	8,103	1,196
1200	2375	1312,9	8,239	1,204	1782	1313,0	8,154	1,204
1250	2474	1373,3	8,288	1,212	1856	1373,4	8,203	1,212
1300	2573	1434,1	8,336	1,219	1930	1434,1	8,251	1,219

T, K	$p = 0,50 \text{ MPa}$				$p = 1,00 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
90	1,339	−95,0	3,151		1,335	−94,8	3,146	
95	49,11	87,8	5,097	1,283	1,386	−84,5	3,258	
100	52,89	94,1	5,162	1,234	1,445	−73,4	3,371	
105	56,53	100,2	5,221	1,203	24,75	89,5	4,942	1,516
110	60,08	106,1	5,276	1,181	27,01	96,8	5,010	1,417
115	63,54	112,0	5,328	1,163	29,11	103,7	5,072	1,350
120	66,94	117,8	5,377	1,149	31,10	110,4	5,129	1,304
125	70,28	123,5	5,424	1,137	33,02	116,8	5,181	1,267
130	73,58	129,1	5,469	1,126	34,88	123,0	5,230	1,237
135	76,84	134,7	5,511	1,117	36,69	129,1	5,276	1,213
140	80,07	140,3	5,551	1,109	38,46	135,2	5,320	1,192
150	86,45	151,3	5,627	1,095	41,90	146,9	5,401	1,160
160	92,75	162,2	5,697	1,085	45,25	158,4	5,475	1,136
170	98,99	173,0	5,763	1,077	48,54	169,7	5,543	1,118
180	105,2	183,8	5,825	1,071	51,77	180,8	5,607	1,104
190	111,3	194,5	5,883	1,066	54,96	191,8	5,666	1,094
200	117,5	205,1	5,937	1,062	58,12	202,7	5,722	1,086
210	123,6	215,7	5,989	1,059	61,26	213,5	5,775	1,079
220	129,7	226,3	6,038	1,056	64,38	224,2	5,825	1,074
230	135,7	236,8	6,085	1,054	67,48	235,0	5,873	1,070
240	141,8	247,3	6,129	1,053	70,56	245,7	5,919	1,067
250	147,8	257,9	6,172	1,051	73,64	256,3	5,962	1,064
260	153,9	268,4	6,213	1,050	76,71	266,9	6,003	1,061
270	159,9	278,9	6,253	1,049	79,76	277,5	6,043	1,059
280	165,9	289,4	6,291	1,049	82,81	288,1	6,082	1,058

T, K	$p = 0,50 \text{ MPa}$				$p = 1,00 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
290	171,9	299,8	6,328	1,048	85,85	298,7	6,119	1,056
300	177,9	310,3	6,364	1,047	88,89	309,2	6,155	1,055
310	183,9	320,8	6,398	1,047	91,92	319,8	6,190	1,054
320	189,9	331,3	6,431	1,047	94,95	330,3	6,223	1,053
330	195,9	341,7	6,463	1,046	97,97	340,9	6,255	1,053
340	201,9	352,2	6,495	1,046	101,0	351,4	6,285	1,032
350	207,9	362,7	6,525	1,046	104,0	361,9	6,317	1,052
375	222,8	388,8	6,597	1,047	111,5	388,2	6,389	1,052
400	237,7	415,0	6,665	1,048	119,0	414,5	6,457	1,052
425	252,7	441,2	6,728	1,050	126,5	440,8	6,521	1,053
450	267,6	467,5	6,788	1,052	134,0	467,2	6,582	1,055
475	282,5	493,9	6,845	1,055	141,5	493,6	6,639	1,058
500	297,4	520,3	6,900	1,058	149,0	520,1	6,693	1,061
550	327,1	573,4	7,001	1,066	163,9	573,3	6,794	1,069
600	356,9	626,9	7,094	1,076	178,8	626,9	6,888	1,078
650	386,6	681,0	7,181	1,087	193,7	681,1	6,975	1,089
700	416,3	735,7	7,262	1,099	208,8	735,8	7,056	1,100
750	446,0	791,0	7,338	1,111	223,5	791,1	7,132	1,112
800	475,7	846,8	7,410	1,123	238,3	847,0	7,204	1,124
850	505,4	903,2	7,478	1,135	253,2	903,5	7,273	1,136
900	535,1	960,2	7,543	1,146	268,0	960,5	7,338	1,147
950	564,8	1017,8	7,606	1,157	282,9	1018,1	7,400	1,158
1000	594,5	1075,9	7,666	1,168	297,8	1076,3	7,460	1,168
1050	624,2	1134,5	7,723	1,178	312,6	1134,9	7,517	1,178
1100	653,9	1193,6	7,778	1,187	327,5	1194,0	7,572	1,187
1150	683,6	1253,2	7,830	1,196	342,3	1253,6	7,625	1,196
1200	713,8	1313,2	7,881	1,204	357,2	1313,6	7,676	1,204
1250	743,0	1373,6	7,931	1,212	372,0	1374,0	7,725	1,212
1300	772,7	1434,4	7,979	1,219	386,8	1434,8	7,773	1,219
T, K	$p = 2,0 \text{ MPa}$				$p = 2,5 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
90	1,328	−94,3	3,138		1,325	−94,1	3,133	
95	1,377	−84,7	3,244		1,373	−84,7	3,239	
100	1,433	−73,9	3,352		1,427	−74,1	3,344	
105	1,502	−62,3	3,465		1,494	−62,5	3,456	
110	1,591	−49,7	3,582		1,578	−50,0	3,573	

T, K	$p = 2,0 \text{ MPa}$				$p = 2,5 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
115	1,724	−35,3	3,710		1,698	−36,0	3,696	
120	12,57	91,1	4,802	2,021	8,163	75,0	4,626	3,765
125	14,00	100,5	4,879	1,752	9,892	89,4	4,743	2,360
130	15,27	108,8	4,944	1,598	11,18	100,0	4,826	1,941
135	16,43	116,5	5,002	1,496	12,28	109,1	4,895	1,726
140	17,52	123,8	5,056	1,422	13,27	117,4	4,955	1,591
150	19,56	137,5	5,150	1,322	15,07	132,4	5,059	1,426
160	21,47	150,4	5,233	1,257	16,71	146,2	5,148	1,329
170	23,30	162,7	5,308	1,212	18,25	159,1	5,226	1,265
180	25,06	174,6	5,376	1,179	19,72	171,5	5,297	1,221
190	26,78	186,3	5,439	1,155	21,15	183,6	5,362	1,188
200	28,47	197,8	5,498	1,137	22,54	195,3	5,422	1,164
210	30,12	209,1	5,553	1,122	23,90	206,8	5,479	1,145
220	31,75	220,2	5,605	1,111	25,24	218,2	5,532	1,130
230	33,37	231,3	5,654	1,102	26,56	229,5	5,582	1,119
240	34,98	242,3	5,701	1,095	27,86	240,6	5,629	1,110
250	36,57	253,2	5,746	1,089	29,15	251,6	5,674	1,102
260	38,15	264,1	5,783	1,084	30,44	262,6	5,717	1,096
270	39,72	274,9	5,829	1,080	31,72	273,6	5,758	1,090
280	41,28	285,7	5,868	1,076	32,99	284,5	5,798	1,086
290	42,84	296,4	5,906	1,073	34,25	295,3	5,836	1,082
300	44,39	307,1	5,942	1,071	35,50	306,1	5,873	1,079
310	45,94	317,8	5,977	1,069	36,75	316,9	5,908	1,076
320	47,48	328,5	6,011	1,067	38,00	327,6	5,942	1,074
330	49,02	339,2	6,044	1,065	39,24	338,3	5,975	1,072
340	50,56	349,8	6,076	1,064	40,48	349,0	6,007	1,070
350	52,09	360,4	6,107	1,063	41,71	359,7	6,038	1,068
375	55,90	387,0	6,180	1,061	44,78	386,4	6,112	1,066
400	59,70	413,5	6,248	1,060	47,84	413,0	6,181	1,064
425	63,49	440,0	6,312	1,060	50,88	439,6	6,245	1,064
450	67,27	466,5	6,373	1,061	53,91	466,2	6,306	1,064
475	71,04	493,1	6,431	1,063	56,94	492,8	6,363	1,066
500	74,80	519,7	6,485	1,066	59,96	519,5	6,418	1,068
550	82,30	573,2	6,587	1,073	65,98	573,1	6,520	1,074
600	89,79	627,0	6,681	1,081	71,98	627,0	6,614	1,083
650	97,26	681,3	6,768	1,091	77,97	681,4	6,701	1,092
700	104,7	736,1	6,849	1,102	83,95	736,3	6,782	1,103
750	112,2	791,5	6,925	1,113	89,92	791,7	6,858	1,114
800	119,6	847,5	6,997	1,125	95,89	847,7	6,931	1,126
850	127,1	904,0	7,066	1,137	101,9	904,3	7,000	1,137

T, K	$p = 2,0 \text{ MPa}$				$p = 2,5 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
900	134,5	961,1	7,132	1,148	107,8	961,4	7,065	1,148
950	142,0	1018,8	7,194	1,159	113,8	1019,1	7,127	1,159
1000	149,4	1077,0	7,254	1,169	119,7	1077,3	7,187	1,169
1050	156,8	1135,7	7,311	1,179	125,7	1136,0	7,245	1,179
1100	164,2	1194,8	7,366	1,188	131,6	1195,2	7,300	1,188
1150	171,7	1254,4	7,419	1,197	137,6	1254,8	7,353	1,197
1200	179,1	1314,5	7,470	1,205	143,5	1314,9	7,404	1,205
1250	186,5	1374,9	7,519	1,213	149,4	1375,4	7,453	1,213
1300	194,0	1435,7	7,567	1,220	155,4	1436,2	7,501	1,220

T, K	$p = 5,0 \text{ MPa}$				$p = 10,0 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
95	1,354	−84,4	3,207					
100	1,403	−74,4	3,308					
105	1,459	−63,1	3,416		1,408	−62,0	3,358	
110	1,527	−51,1	3,528		1,459	−50,7	3,463	
115	1,611	−38,3	3,642		1,516	−39,2	3,567	
120	1,717	−24,4	3,759		1,580	−27,7	3,666	
125	1,879	−9,7	3,880		1,654	−16,4	3,757	
130	2,181	9,4	4,028	4,753	1,743	−5,1	3,844	2,219
135	2,999	39,8	4,257	6,818	1,854	6,5	3,932	2,419
140	4,204	68,8	4,469	4,574	1,994	19,2	4,024	2,651
150	5,915	101,1	4,692	2,450	2,390	47,4	4,218	2,911
160	7,136	122,4	4,829	1,880	2,913	75,8	4,401	2,704
170	8,159	139,7	4,935	1,622	3,476	101,0	4,554	2,340
180	9,076	155,2	5,023	1,475	4,023	122,8	4,679	2,027
190	9,926	169,4	5,100	1,380	4,537	141,8	4,782	1,800
200	10,73	182,9	5,169	1,315	5,019	159,0	4,870	1,640
210	11,50	195,8	5,232	1,268	5,474	174,8	4,947	1,526
220	12,25	208,2	5,290	1,233	5,907	189,6	5,016	1,443
230	12,98	220,4	5,344	1,206	6,322	203,7	5,079	1,381
240	13,69	232,4	5,395	1,184	6,724	217,3	5,137	1,333
250	14,39	244,1	5,443	1,167	7,115	230,4	5,190	1,296
260	15,07	255,7	5,489	1,153	7,496	243,2	5,240	1,266
270	15,75	267,2	5,532	1,142	7,869	255,7	5,287	1,241
280	16,42	278,6	5,573	1,132	8,235	268,0	5,332	1,221
290	17,09	289,9	5,613	1,124	8,595	280,2	5,375	1,204

T, K	p = 5,0 MPa				p = 10,0 MPa			
	<i>v</i>	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>c_p</i>	<i>v</i>	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>c_p</i>
300	17,75	301,1	5,651	1,117	8,950	292,2	5,416	1,189
310	18,40	312,2	5,688	1,111	9,300	304,0	5,454	1,177
320	19,05	323,9	5,723	1,106	9,647	315,7	5,491	1,167
330	19,70	334,3	5,757	1,102	9,990	327,3	5,527	1,158
340	20,34	345,3	5,790	1,098	10,33	338,8	5,562	1,150
350	20,98	356,3	5,821	1,094	10,67	350,3	5,596	1,143
375	22,56	383,6	5,897	1,088	11,50	378,7	5,674	1,129
400	24,13	410,7	5,967	1,083	12,32	406,8	5,746	1,119
425	25,69	437,8	6,032	1,080	13,13	434,7	5,813	1,111
450	27,23	464,8	6,094	1,079	13,93	462,4	5,877	1,106
475	28,77	491,7	6,152	1,079	14,72	490,0	5,937	1,103
500	30,31	518,7	6,208	1,080	15,51	517,5	5,993	1,101
550	33,36	572,8	6,311	1,084	17,07	572,6	6,098	1,101
600	36,39	627,2	6,405	1,090	18,61	627,7	6,194	1,105
650	39,41	681,9	6,493	1,099	20,14	683,1	6,283	1,111
700	42,42	737,0	6,575	1,109	21,67	738,8	6,366	1,119
750	45,42	792,7	6,652	1,119	23,19	795,0	6,443	1,128
800	48,42	849,0	6,724	1,130	24,70	851,6	6,516	1,137
850	51,41	905,7	6,793	1,141	26,21	908,7	6,585	1,147
900	54,40	963,0	6,859	1,151	27,71	966,3	6,651	1,157
950	57,39	1020,8	6,921	1,161	29,21	1024,4	6,714	1,166
1000	60,37	1079,2	6,981	1,171	30,71	1082,9	6,774	1,176
1050	63,35	1138,0	7,038	1,181	32,21	1141,9	6,832	1,185
1100	66,33	1197,2	7,093	1,190	33,71	1201,3	6,887	1,193
1150	69,31	1256,9	7,146	1,198	35,20	1261,2	6,940	1,201
1200	72,28	1317,1	7,197	1,206	36,69	1321,5	6,991	1,209
1250	75,26	1377,6	7,247	1,214	38,18	1382,1	7,040	1,216
1300	78,23	1438,4	7,295	1,221	39,67	1443,1	7,088	1,223

T, K	p = 20,0 MPa				p = 50,0 MPa			
	<i>v</i>	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>c_p</i>	<i>v</i>	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>c_p</i>
110	1,377	−45,8	3,376					
115	1,415	−35,3	3,473					
120	1,455	−25,3	3,562					
125	1,498	−15,7	3,640		1,318	3,8	3,459	
130	1,544	−6,4	3,711	1,738	1,341	11,2	3,517	1,466
135	1,594	2,8	3,779	1,795	1,365	18,7	3,573	1,487
140	1,650	12,1	3,846	1,877	1,390	26,5	3,629	1,547
150	1,776	31,6	3,980	2,016	1,442	42,6	3,740	1,664
160	1,925	52,1	4,113	2,075	1,497	59,6	3,849	1,721
170	2,096	72,8	4,238	2,058	1,554	76,8	3,954	1,724

T, K	p = 20,0 MPa				p = 50,0 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
180	2,284	93,1	4,354	1,989	1,614	93,9	4,052	1,696
190	2,484	112,5	4,459	1,896	1,675	110,7	4,143	1,654
200	2,691	131,0	4,554	1,798	1,737	127,0	4,226	1,610
210	2,901	148,5	4,640	1,708	1,801	142,9	4,304	1,569
220	3,111	165,2	4,717	1,628	1,867	158,4	4,376	1,532
230	3,319	181,1	4,788	1,559	1,934	173,5	4,444	1,500
240	3,525	196,4	4,853	1,500	2,003	188,4	4,507	1,472
250	3,728	211,2	4,913	1,451	2,072	203,0	4,566	1,448
260	3,928	225,5	4,969	1,409	2,142	217,4	4,622	1,427
270	4,125	239,4	5,022	1,373	2,213	231,6	4,676	1,408
280	4,320	252,9	5,071	1,343	2,284	245,6	4,727	1,390
290	4,512	266,2	5,118	1,317	2,355	259,7	4,776	1,374
300	4,701	279,3	5,162	1,294	2,427	273,0	4,822	1,358
310	4,888	292,1	5,204	1,274	2,499	286,5	4,866	1,343
320	5,073	304,8	5,244	1,257	2,571	299,9	4,908	1,330
330	5,255	317,3	5,283	1,242	2,643	313,2	4,949	1,318
340	5,436	329,6	5,320	1,229	2,714	326,3	4,988	1,306
350	5,615	341,8	5,355	1,217	2,785	339,3	5,026	1,295
375	6,055	371,9	5,439	1,193	2,962	371,3	5,115	1,270
400	6,486	401,5	5,515	1,175	3,138	402,8	5,196	1,249
425	6,910	430,7	5,585	1,161	3,312	433,8	5,271	1,231
450	7,328	459,6	5,651	1,150	3,484	464,4	5,341	1,216
475	7,741	488,2	5,713	1,142	3,654	494,6	5,406	1,204
500	8,150	516,7	5,772	1,136	3,823	524,6	5,468	1,194
550	8,956	573,4	5,880	1,130	4,156	583,9	5,581	1,180
600	9,751	629,8	5,978	1,129	4,484	642,7	5,683	1,173
650	10,54	686,3	6,069	1,131	4,808	701,3	5,777	1,170
700	11,32	743,0	6,153	1,136	5,130	759,8	5,864	1,171
750	12,09	800,0	6,231	1,143	5,449	818,4	5,944	1,173
800	12,86	857,3	6,305	1,150	5,765	877,2	6,020	1,177
850	13,62	915,0	6,375	1,158	6,079	936,2	6,092	1,183
900	14,38	973,1	6,442	1,166	6,392	995,5	6,160	1,189
950	15,14	1031,7	6,505	1,175	6,703	1055,1	6,224	1,195
1000	15,90	1090,7	6,565	1,184	7,013	1115,0	6,285	1,202
1050	16,65	1150,0	6,623	1,192	7,321	1175,3	6,344	1,209
1100	17,40	1209,8	6,679	1,200	7,628	1235,9	6,401	1,215
1150	18,16	1270,0	6,732	1,207	7,934	1296,8	6,455	1,221
1200	18,91	1330,5	6,784	1,214	8,239	1358,0	6,507	1,227
1250	19,66	1391,4	6,834	1,221	8,544	1419,5	6,557	1,233
1300	20,40	1452,6	6,882	1,227	8,848	1481,3	6,606	1,238

T, K	p = 75,0 MPa				p = 100,0 MPa			
	<i>v</i>	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>c_p</i>	<i>v</i>	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>c_p</i>
130	1,261	30,7	3,415	1,406				
135	1,279	37,8	3,469	1,415	1,224	58,1	3,389	1,385
140	1,297	45,0	3,522	1,471	1,236	65,1	3,440	1,435
150	1,334	60,3	3,628	1,594	1,266	80,1	3,543	1,558
160	1,373	76,7	3,733	1,663	1,296	96,1	3,645	1,634
170	1,413	93,4	3,835	1,675	1,327	112,6	3,746	1,653
180	1,453	110,1	3,930	1,651	1,358	129,1	3,840	1,634
190	1,494	126,4	4,018	1,610	1,390	145,2	3,928	1,596
200	1,536	142,3	4,099	1,564	1,422	160,9	4,009	1,551
210	1,578	157,7	4,174	1,522	1,454	176,2	4,083	1,507
220	1,620	172,7	4,244	1,485	1,487	191,1	4,152	1,468
230	1,663	187,4	4,310	1,453	1,519	205,6	4,217	1,436
240	1,706	201,8	4,371	1,428	1,551	219,8	4,277	1,409
250	1,750	216,0	4,429	1,408	1,584	233,8	4,334	1,388
260	1,795	230,0	4,484	1,391	1,617	247,6	4,388	1,371
270	1,840	243,8	4,536	1,377	1,650	261,3	4,440	1,358
280	1,885	257,5	4,586	1,365	1,683	274,8	4,489	1,347
290	1,930	271,1	4,634	1,354	1,717	288,2	4,536	1,338
300	1,976	284,6	4,679	1,345	1,751	301,5	4,581	1,331
310	2,022	298,0	4,723	1,336	1,785	314,8	4,625	1,324
320	2,068	311,3	4,765	1,327	1,819	328,0	4,667	1,318
330	2,114	324,5	4,806	1,319	1,853	341,2	4,707	1,312
340	2,160	337,6	4,845	1,311	1,887	354,3	4,746	1,307
350	2,207	350,7	4,883	1,303	1,921	367,3	4,784	1,301
375	2,323	383,1	4,973	1,284	2,006	399,7	4,873	1,288
400	2,438	415,0	5,055	1,267	2,092	431,7	4,956	1,274
425	2,552	446,4	5,131	1,251	2,177	463,4	5,033	1,261
450	2,666	477,5	5,202	1,237	2,262	494,7	5,105	1,249
475	2,779	508,3	5,269	1,225	2,346	525,8	5,172	1,238
500	2,892	538,8	5,332	1,215	2,430	556,7	5,235	1,228
550	3,114	599,1	5,446	1,200	2,596	617,6	5,351	1,212
600	3,333	658,9	5,550	1,191	2,760	678,0	5,456	1,202
650	3,550	718,3	5,646	1,186	2,922	738,0	5,552	1,196
700	3,765	777,6	5,734	1,185	3,083	797,7	5,641	1,194
750	3,979	836,9	5,816	1,187	3,243	857,3	5,723	1,195
800	4,191	896,3	5,892	1,190	3,402	917,1	5,800	1,197
850	4,402	955,9	5,964	1,195	3,561	977,1	5,873	1,201
900	4,612	1015,8	6,033	1,200	3,719	1037,3	5,942	1,206
950	4,821	1075,9	6,098	1,206	3,876	1097,7	6,008	1,211
1000	5,030	1136,3	6,160	1,212	4,033	1158,4	6,070	1,217

T, K	$p = 75,0 \text{ MPa}$				$p = 100,0 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
1050	5,238	1197,0	6,219	1,218	4,189	1219,4	6,129	1,223
1100	5,445	1258,1	6,276	1,224	4,345	1280,7	6,186	1,229
1150	5,651	1319,4	6,331	1,230	4,501	1342,3	6,241	1,235
1200	5,857	1381,0	6,383	1,235	4,657	1404,2	6,293	1,240
1250	6,062	1442,9	6,433	1,240	4,812	1466,3	6,344	1,245
1300	6,267	1505,0	6,482	1,245	4,967	1528,7	6,393	1,250

Tabela 29.11

Termodynamiczne parametry par nasyconych tlenu na liniach stałego stopnia suchości

a) uszeregowanie według temperatur

T	p	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''
54,35	0,0001500	0,7762	93 979 x	− 189,8	48,9	238,7	2,156	6,548
55	0,0001831	0,7777	77 922	− 188,9	49,5	238,4	2,173	6,507
56	0,0002467	0,7800	58 873	− 187,4	50,4	237,8	2,199	6,445
57	0,0003287	0,7824	44 960	− 186,1	51,2	237,3	2,223	6,386
58	0,0004334	0,7848	34 685	− 184,6	52,1	236,7	2,249	6,330
59	0,0005658	0,7872	27 018	− 183,1	53,0	236,1	2,274	6,276
60	0,0007317	0,7896	21 239	− 181,7	53,8	235,5	2,298	6,223
61	0,0009378	0,7921	16 841	− 180,2	54,7	234,9	2,322	6,173
62	0,001192	0,7946	13 465	− 178,8	55,5	234,3	2,346	6,125
63	0,001502	0,7971	10 850	− 177,3	56,4	233,7	2,369	6,079
64	0,001879	0,7997	8808	− 175,8	57,3	233,1	2,393	6,035
65	0,002333	0,8023	7201	− 174,4	58,1	232,5	2,415	5,992
66	0,002877	0,8049	5928	− 172,9	59,0	231,9	2,437	5,951
67	0,003523	0,8075	4911	− 171,4	59,8	231,2	2,460	5,911
68	0,004288	0,8101	4094	− 169,9	60,7	230,6	2,482	5,873
69	0,005186	0,8129	3433	− 168,5	61,5	230,0	2,503	5,836
70	0,006236	0,8157	2894	− 166,9	62,4	229,3	2,525	5,801
71	0,007457	0,8185	2453	− 165,4	63,2	228,6	2,547	5,767
72	0,008869	0,8213	2090	− 163,9	64,1	228,0	2,567	5,734
73	0,01049	0,8242	1790	− 162,4	64,9	227,3	2,588	5,702
74	0,01236	0,8271	1540	− 160,8	65,8	226,6	2,610	5,672
75	0,01448	0,8301	1330	− 159,3	66,6	225,9	2,630	5,642
76	0,01690	0,8331	1154	− 157,8	67,4	225,2	2,651	5,614
77	0,01963	0,8361	1006	− 156,2	68,3	224,5	2,671	5,587
78	0,02271	0,8392	879,8	− 154,6	69,1	223,7	2,692	5,560
79	0,02617	0,8423	772,5	− 152,9	70,0	222,9	2,713	5,535
80	0,03003	0,8454	680,7	− 151,3	70,8	222,1	2,734	5,510
81	0,03435	0,8486	601,9	− 149,7	71,6	221,3	2,754	5,486
82	0,03914	0,8519	533,9	− 148,1	72,4	220,5	2,774	5,463
83	0,04445	0,8553	475,1	− 146,4	73,3	219,7	2,793	5,440

T	p	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''
84	0,05031	0,8587	424,1	−144,8	74,1	218,9	2,812	5,418
85	0,05677	0,8622	379,7	−143,1	74,9	218,0	2,832	5,397
86	0,06386	0,8658	340,9	−141,4	75,7	217,1	2,853	5,377
87	0,07163	0,8694	306,8	−139,7	76,5	216,2	2,872	5,357
88	0,08012	0,8730	276,9	−138,0	77,3	215,3	2,891	5,337
89	0,08937	0,8767	250,5	−136,3	78,0	214,3	2,911	5,319
90	0,09943	0,8804	227,1	−134,5	78,8	213,3	2,931	5,301
90,18	0,1013	0,8811	223,2	−134,2	78,9	213,1	2,934	5,297
91	0,1103	0,8842	206,4	−132,7	79,6	212,3	2,950	5,283
92	0,1221	0,8880	188,0	−131,0	80,3	211,3	2,969	5,266
93	0,1349	0,8919	171,6	−129,2	81,0	210,2	2,989	5,249
94	0,1486	0,8958	157,0	−127,4	81,7	209,1	3,008	5,232
95	0,1634	0,8999	143,9	−125,6	82,4	208,0	3,027	5,216
96	0,1793	0,9040	132,1	−123,8	83,1	206,9	3,045	5,200
97	0,1963	0,9083	121,5	−122,0	83,8	205,8	3,063	5,185
98	0,2145	0,9126	111,9	−120,1	84,5	204,6	3,082	5,170
99	0,2339	0,9170	103,3	−118,3	85,1	203,4	3,101	5,155
100	0,2546	0,9215	95,46	−116,5	85,7	202,2	3,119	5,141
101	0,2767	0,9260	88,37	−114,7	86,3	201,0	3,137	5,127
102	0,3002	0,9307	81,92	−112,8	86,9	199,7	3,155	5,113
103	0,3251	0,9355	76,05	−110,9	87,5	198,4	3,173	5,099
104	0,3515	0,9403	70,70	−109,1	88,0	197,1	3,191	5,086
105	0,3794	0,9452	65,81	−107,3	88,5	195,8	3,208	5,073
106	0,4090	0,9502	61,33	−105,4	89,0	194,4	3,226	5,060
107	0,4402	0,9553	57,23	−103,5	89,5	193,0	3,243	5,047
108	0,4731	0,9605	53,47	−101,6	90,0	191,6	3,260	5,034
109	0,5078	0,9658	50,00	−99,7	90,4	190,1	3,278	5,022
110	0,5443	0,9712	46,81	−97,9	90,8	188,7	3,294	5,009
111	0,5826	0,9768	43,87	−96,0	91,2	187,2	3,311	4,997
112	0,6229	0,9825	41,15	−94,1	91,6	185,7	3,327	4,985
113	0,6652	0,9885	38,64	−92,3	91,9	184,2	3,343	4,973
114	0,7095	0,9944	36,31	−90,3	92,3	182,6	3,359	4,961
115	0,7559	1,000	34,15	−88,4	92,6	181,0	3,376	4,950
116	0,8045	1,006	32,15	−86,5	92,9	179,4	3,392	4,938
117	0,8553	1,013	30,29	−84,6	93,1	177,7	3,408	4,927
118	0,9083	1,020	28,55	−82,7	93,3	176,0	3,423	4,915
119	0,9637	1,026	26,93	−80,8	93,5	174,3	3,439	4,904
120	1,021	1,033	25,42	−79,0	93,6	172,6	3,454	4,892
121	1,082	1,040	24,01	−77,1	93,7	170,8	3,469	4,881
122	1,145	1,047	22,69	−75,2	93,8	169,0	3,485	4,870
123	1,210	1,055	21,45	−73,2	93,9	167,1	3,501	4,859
124	1,278	1,063	20,30	−71,3	93,9	165,2	3,515	4,847
125	1,349	1,071	19,21	−69,4	93,9	163,3	3,530	4,836

T	p	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''
126	1,422	1,079	18,19	-67,4	93,9	161,3	3,545	4,825
127	1,498	1,088	17,23	-65,5	93,8	159,3	3,559	4,813
128	1,577	1,097	16,32	-63,5	93,7	157,2	3,574	4,892
129	1,659	1,106	15,47	-61,5	93,5	155,0	3,589	4,791
130	1,744	1,115	14,67	-59,5	93,3	152,8	3,604	4,779
131	1,832	1,125	13,91	-57,4	93,1	150,5	3,619	4,768
132	1,924	1,135	13,19	-55,4	92,8	148,2	3,633	4,756
133	2,019	1,146	12,51	-53,3	92,5	145,8	3,648	4,744
134	2,117	1,157	11,86	-51,2	92,1	143,3	3,663	4,732
135	2,219	1,169	11,25	-49,1	91,6	140,7	3,678	4,720
136	2,324	1,181	10,67	-46,9	91,1	138,0	3,693	4,708
137	2,433	1,194	10,12	-44,7	90,5	135,2	3,709	4,696
138	2,545	1,208	9,593	-42,4	89,9	132,3	3,724	4,683
139	2,661	1,222	9,092	-40,1	89,2	129,3	3,740	4,670
140	2,782	1,237	8,612	-37,8	88,4	126,2	3,756	4,657
141	2,906	1,254	8,154	-35,3	87,5	122,8	3,772	4,643
142	3,034	1,271	7,716	-32,8	86,5	119,3	3,789	4,629
143	3,166	1,290	7,295	-30,3	85,4	115,7	3,805	4,614
144	3,303	1,310	6,890	-27,6	84,2	111,8	3,823	4,599
145	3,445	1,332	6,499	-24,7	82,9	107,6	3,841	4,583
146	3,591	1,356	6,122	-21,7	81,4	103,1	3,861	4,567
147	3,741	1,383	5,756	-18,6	79,7	98,3	3,880	4,549
148	3,897	1,413	5,400	-15,4	77,8	93,2	3,900	4,530
149	4,057	1,447	5,051	-11,9	75,6	87,5	3,923	4,510
150	4,223	1,487	4,705	-8,0	73,1	81,1	3,946	4,487
151	4,393	1,535	4,361	-3,8	70,2	74,0	3,973	4,463
152	4,569	1,595	4,020	-0,7	66,7	66,0	4,002	4,436
153	4,751	1,679	3,678	6,1	62,5	56,4	4,035	4,404
154	4,939	1,824	3,285	13,9	56,7	42,8	4,084	4,362
154,77	5,087	2,460	2,460	38,3	38,3	0	4,235	4,235

b) uszeregowanie według ciśnień

p	T	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''
0,025	78,69	0,8413	805,4	-153,4	69,7	223,1	2,707	5,542
0,050	83,95	0,8585	426,5	-144,8	74,1	218,9	2,812	5,420
0,075	87,40	0,8708	294,1	-139,0	76,8	215,8	2,879	5,348
0,100	90,05	0,8806	226,0	-134,4	78,8	213,2	2,932	5,300
0,125	92,23	0,8889	184,0	-130,6	80,4	211,0	2,974	5,262
0,150	94,09	0,8962	155,6	-127,2	81,8	209,0	3,009	5,230
0,175	95,74	0,9030	135,1	-124,1	83,0	207,1	3,041	5,204
0,200	97,21	0,9092	119,4	-121,6	83,9	205,5	3,068	5,182
0,25	99,78	0,9205	97,12	-116,9	85,6	202,5	3,115	5,144
0,30	101,99	0,9307	81,98	-112,8	86,9	199,7	3,155	5,113

p	T	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''
0,35	103,94	0,9400	70,98	−109,2	88,0	197,2	3,190	5,087
0,40	105,70	0,9487	62,62	−106,0	88,8	194,8	3,221	5,064
0,45	107,30	0,9569	56,06	−103,0	89,6	192,6	3,248	5,043
0,50	108,78	0,9647	50,74	−100,2	90,3	190,5	3,273	5,024
0,55	110,15	0,9721	46,35	−97,6	90,9	188,5	3,296	5,007
0,60	111,44	0,9792	42,65	−95,1	91,4	186,5	3,318	4,992
0,65	112,65	0,9862	39,50	−92,9	91,8	184,7	3,338	4,978
0,70	113,79	0,9931	36,78	−90,7	92,2	182,9	3,357	4,964
0,75	114,87	0,000	34,41	−88,6	92,6	181,2	3,374	4,951
0,80	115,90	1,006	32,32	−86,6	92,9	179,5	3,390	4,939
0,85	116,89	1,013	30,46	−84,8	93,1	177,9	3,406	4,928
0,90	117,84	1,019	28,79	−83,0	93,3	176,3	3,422	4,918
0,95	118,76	1,024	27,31	−81,2	93,5	174,7	3,435	4,907
1,0	119,64	1,030	25,96	−79,6	93,6	173,2	3,448	4,896
1,1	121,30	1,042	23,62	−76,5	93,8	170,3	3,474	4,878
1,2	122,85	1,054	21,64	−73,5	93,9	167,4	3,497	4,860
1,3	124,32	1,066	19,95	−70,7	93,9	164,6	3,519	4,843
1,4	125,71	1,077	18,48	−67,9	93,9	161,8	3,540	4,827
1,5	127,03	1,088	17,20	−65,3	93,8	159,1	3,560	4,812
1,6	128,29	1,099	16,08	−62,9	93,6	156,5	3,579	4,799
1,7	129,49	1,110	15,08	−60,6	93,4	154,0	3,597	4,786
1,8	130,63	1,121	14,18	−58,2	93,2	151,4	3,613	4,772
1,9	131,73	1,132	13,37	−55,9	92,9	148,8	3,628	4,758
2,0	132,80	1,144	12,64	−53,7	92,6	146,3	3,644	4,746
2,1	133,83	1,155	11,97	−51,6	92,2	143,8	3,660	4,734
2,2	134,82	1,166	11,36	−49,5	91,7	141,2	3,675	4,722
2,3	135,77	1,178	10,80	−47,4	91,2	138,6	3,690	4,711
2,4	136,70	1,190	10,28	−45,4	90,7	136,1	3,704	4,700
2,5	137,60	1,203	9,800	−43,3	90,2	133,5	3,719	4,689
2,6	138,47	1,215	9,352	−41,3	89,6	130,9	3,732	4,677
2,7	139,32	1,227	8,933	−39,4	88,9	128,3	3,744	4,665
2,8	140,15	1,240	8,542	−37,5	88,2	125,7	3,757	4,654
2,9	140,96	1,253	8,176	−35,5	87,5	123,0	3,770	4,643
3,0	141,74	1,267	7,830	−33,4	86,8	120,2	3,784	4,632
3,1	142,50	1,280	7,503	−31,6	86,0	117,6	3,796	4,621
3,2	143,25	1,295	7,193	−29,7	85,1	114,8	3,809	4,610
3,3	143,98	1,310	6,899	−27,7	84,2	111,9	3,822	4,599
3,4	144,69	1,325	6,620	−25,7	83,3	109,0	3,835	4,588
3,5	145,38	1,340	6,354	−23,7	82,3	106,0	3,848	4,577
3,6	146,06	1,357	6,100	−21,5	81,3	102,8	3,862	4,566
3,7	146,73	1,376	5,855	−19,4	80,2	99,6	3,875	4,554
3,8	147,39	1,395	5,620	−17,4	79,0	96,4	3,888	4,542
3,9	148,03	1,414	5,394	−15,4	77,7	93,1	3,900	4,529
4,0	148,66	1,434	5,174	−13,2	76,4	89,6	3,913	4,516

p	T	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''
4,1	149,27	1,456	4,960	− 10,9	75,0	85,9	3,928	4,503
4,2	149,87	1,481	4,752	− 8,6	73,4	82,0	3,943	4,490
4,3	150,46	1,508	4,547	− 6,2	71,8	78,0	3,958	4,476
4,4	151,04	1,537	4,347	− 3,7	70,1	73,8	3,973	4,462
4,5	151,61	1,569	4,153	− 1,1	68,2	69,3	3,990	4,447
4,6	152,17	1,606	3,965	− 1,6	66,1	64,5	4,007	4,431
4,7	152,72	1,651	3,776	4,5	63,8	59,3	4,026	4,414
4,8	153,26	1,709	3,583	7,6	61,2	53,6	4,044	4,394
4,9	153,79	1,786	3,375	11,8	58,2	46,4	4,070	4,372
5,0	154,32	1,904	3,121	18,6	53,4	34,8	4,115	4,340

Tabela 29.12

Termodynamiczne parametry gazowego tlenu

T, K	$p = 0,025 \text{ MPa}$				$p = 0,050 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
80	820,0	71,1	5,560	1,035				
85	874,1	76,1	5,620	0,975	432,4	75,1	5,432	1,042
90	927,5	80,9	5,676	0,946	439,7	80,2	5,490	0,982
95	980,4	85,6	5,727	0,930	486,6	85,0	5,543	0,951
100	1033	90,2	5,774	0,923	513,3	89,7	5,591	0,936
105	1086	94,8	5,819	0,919	539,9	94,4	5,636	0,928
110	1138	99,4	5,862	0,916	566,4	99,0	5,679	0,923
115	1190	104,0	5,902	0,915	592,8	103,6	5,720	0,920
120	1243	108,5	5,941	0,914	619,1	108,2	5,759	0,919
125	1295	113,1	5,979	0,914	645,5	112,8	5,797	0,918
130	1347	117,7	6,015	0,913	671,8	117,4	5,833	0,917
135	1399	122,2	6,049	0,913	698,0	122,0	5,868	0,917
140	1452	126,8	6,082	0,913	724,2	126,6	5,901	0,916
145	1504	131,4	6,114	0,913	750,4	131,1	5,933	0,916
150	1556	135,9	6,145	0,912	776,6	135,7	5,964	0,915
155	1608	140,5	6,175	0,912	802,8	140,3	5,994	0,915
160	1660	145,0	6,204	0,912	829,0	144,9	6,023	0,914
165	1712	149,6	6,232	0,912	855,1	149,4	6,051	0,914
170	1765	154,2	6,259	0,912	881,2	154,0	6,079	0,914
180	1869	163,3	6,311	0,912	933,5	163,1	6,131	0,913
190	1973	172,4	6,361	0,911	985,6	172,3	6,180	0,913
200	2077	181,5	6,408	0,911	1038	181,4	6,227	0,913
210	2181	190,6	6,452	0,912	1090	190,5	6,271	0,913
220	2285	199,7	6,494	0,912	1142	199,6	6,313	0,913
230	2389	208,9	6,535	0,912	1194	208,8	6,354	0,913

T, K	p = 0,025 MPa				p = 0,050 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
240	2493	218,0	6,574	0,913	1246	217,9	6,393	0,913
250	2597	227,1	6,611	0,913	1298	227,0	6,431	0,914
260	2701	236,3	6,647	0,914	1350	236,2	6,467	0,915
270	2805	245,4	6,682	0,915	1402	245,3	6,501	0,915
280	2909	254,5	6,715	0,916	1454	254,4	6,534	0,916
290	3013	263,7	6,747	0,917	1506	263,6	6,566	0,918
300	3117	272,9	6,778	0,919	1558	272,8	6,598	0,919
310	3221	282,1	6,808	0,920	1610	282,0	6,628	0,921
320	3325	291,3	6,837	0,922	1663	291,3	6,657	0,922
330	3429	300,5	6,865	0,924	1715	300,5	6,685	0,924
340	3533	309,8	6,893	0,926	1767	309,7	6,713	0,926
350	3637	319,0	6,920	0,928	1819	319,0	6,740	0,929
375	3897	342,4	6,984	0,934	1949	342,3	6,804	0,935
400	4157	365,8	7,045	0,941	2079	365,8	6,865	0,941
425	4417	389,4	7,102	0,948	2209	389,4	6,922	0,948
450	4677	413,2	7,156	0,956	2339	413,2	6,976	0,956
475	4937	437,2	7,208	0,964	2469	437,2	7,028	0,964
500	5197	461,4	7,258	0,972	2598	461,4	7,078	0,972
550	5716	510,4	7,352	0,988	2858	510,4	7,171	0,988
600	6236	560,2	7,438	1,003	3118	560,2	7,258	1,003
650	6756	610,7	7,519	1,017	3378	610,7	7,339	1,017
700	7276	661,9	7,595	1,031	3638	661,9	7,415	1,031
750	7795	713,7	7,666	1,043	3898	713,7	7,486	1,043
800	8315	766,2	7,734	1,054	4158	766,2	7,554	1,054
850	8835	819,2	7,798	1,065	4418	819,2	7,618	1,065
900	9354	872,6	7,859	1,074	4677	872,6	7,679	1,074
950	9874	926,5	7,918	1,082	4937	926,5	7,738	1,082
1000	10 394	980,8	7,974	1,090	5197	980,8	7,794	1,090
1050	10 913	1035,5	8,027	1,097	5457	1035,5	7,847	1,097
1100	11 433	1090,5	8,078	1,103	5717	1090,5	7,898	1,103
1150	11 953	1145,8	8,127	1,109	5977	1145,8	7,947	1,109
1200	12 472	1201,4	8,174	1,115	6236	1201,4	7,994	1,115
1250	12 992	1257,3	8,220	1,120	6496	1257,3	8,040	1,120
1300	13 512	1313,5	8,264	1,125	6756	1313,5	8,084	1,125

T, K	p = 0,10 MPa				p = 0,20 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
90								
95	239,7	83,9	5,354	0,994				
100	253,5	88,8	5,404	0,962	123,4	86,8	5,211	1,018
105	267,0	93,5	5,451	0,947	130,5	91,8	5,260	0,984
110	280,5	98,2	5,495	0,937	137,5	96,7	5,305	0,965

T, K	$p = 0,10 \text{ MPa}$				$p = 0,20 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
115	294,0	102,9	5,536	0,931	144,5	101,5	5,347	0,955
120	307,4	107,6	5,576	0,928	151,4	106,3	5,388	0,948
125	320,7	112,2	5,614	0,926	158,2	111,0	5,427	0,944
130	334,0	116,8	5,650	0,925	165,0	115,7	5,464	0,941
135	347,2	121,4	5,685	0,924	171,8	120,4	5,499	0,938
140	360,5	126,1	5,719	0,922	178,6	125,0	5,533	0,936
145	373,7	130,7	5,751	0,921	185,3	129,7	5,566	0,934
150	386,9	135,3	5,782	0,921	192,0	134,4	5,598	0,932
155	400,1	139,9	5,812	0,920	198,7	139,0	5,629	0,930
160	413,2	144,5	5,841	0,919	205,4	143,7	5,658	0,928
165	426,4	149,1	5,869	0,918	212,0	148,3	5,686	0,927
170	439,5	153,6	5,897	0,918	218,7	153,0	5,714	0,926
180	465,8	162,8	5,949	0,917	231,9	162,2	5,767	0,923
190	492,0	172,0	5,999	0,916	245,1	171,4	5,817	0,921
200	518,1	181,1	6,046	0,915	258,3	180,6	5,864	0,920
210	544,3	190,3	6,091	0,915	271,5	189,8	5,909	0,919
220	570,4	199,4	6,133	0,914	284,6	199,0	5,952	0,918
230	596,5	208,6	6,174	0,914	297,7	208,2	5,992	0,918
240	622,6	217,7	6,213	0,915	310,8	217,4	6,031	0,918
250	648,7	226,9	6,250	0,915	323,9	226,5	6,069	0,918
260	674,8	236,0	6,286	0,916	337,0	235,7	6,105	0,918
270	700,9	245,2	6,321	0,916	350,1	244,9	6,140	0,918
280	726,9	254,4	6,354	0,917	363,2	254,1	6,173	0,919
290	753,0	263,5	6,386	0,919	376,2	263,3	6,205	0,920
300	779,0	272,7	6,417	0,920	389,3	272,5	6,236	0,921
310	805,1	281,9	6,447	0,921	402,3	281,7	6,267	0,922
320	831,1	291,1	6,476	0,923	415,4	290,9	6,296	0,924
330	857,2	300,4	6,505	0,925	428,4	300,2	6,324	0,926
340	883,2	309,6	6,533	0,927	441,5	309,5	6,352	0,928
350	909,2	318,9	6,560	0,929	454,5	318,8	6,379	0,930
375	974,3	342,2	6,624	0,935	487,1	342,1	6,443	0,936
400	1039	365,7	6,685	0,942	519,6	365,6	6,504	0,942
425	1104	389,3	6,742	0,949	552,2	389,2	6,561	0,949
450	1169	413,1	6,796	0,956	584,7	413,0	6,616	0,957
475	1234	437,1	6,848	0,964	617,3	437,1	6,668	0,965
500	1299	461,3	6,898	0,972	649,8	461,3	6,718	0,973
550	1429	510,3	6,991	0,988	714,9	510,3	6,811	0,988
600	1559	560,1	7,078	1,003	779,9	560,1	6,898	1,003
650	1689	610,6	7,159	1,018	844,9	610,6	6,979	1,018
700	1819	661,9	7,235	1,031	909,9	661,8	7,055	1,031
750	1949	713,7	7,306	1,043	974,9	713,7	7,126	1,043
800	2079	766,2	7,374	1,054	1040	766,2	7,194	1,055

T, K	$p = 0,10 \text{ MPa}$				$p = 0,20 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
850	2209	819,2	7,438	1,065	1105	819,2	7,258	1,065
900	2339	872,6	7,499	1,074	1170	872,6	7,319	1,074
950	2469	926,5	7,558	1,082	1235	926,6	7,377	1,082
1000	2599	980,8	7,614	1,090	1300	980,9	7,433	1,090
1050	2729	1035,5	7,667	1,097	1365	1035,6	7,487	1,097
1100	2859	1090,5	7,718	1,103	1430	1090,6	7,538	1,104
1150	2989	1145,9	7,767	1,109	1495	1145,9	7,587	1,110
1200	3119	1201,5	7,814	1,115	1560	1201,5	7,634	1,115
1250	3248	1257,4	7,860	1,120	1625	1257,4	7,680	1,120
1300	3378	1313,5	7,904	1,125	1690	1313,5	7,724	1,125

T, K	$p = 0,50 \text{ MPa}$				$p = 1,00 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
110	51,51	91,6	5,035	1,066				
115	54,62	96,9	5,083	1,036				
120	57,66	102,0	5,127	1,017	26,09	94,0	4,900	1,186
125	60,65	107,1	5,168	1,004	27,88	99,8	4,948	1,143
130	63,59	112,1	5,207	0,994	29,59	105,5	4,992	1,112
135	66,50	117,0	5,244	0,986	31,24	111,0	5,034	1,088
140	69,37	121,9	5,280	0,979	32,86	116,3	5,073	1,069
145	72,22	126,8	5,314	0,973	34,43	121,6	5,110	1,052
150	75,04	131,7	5,347	0,968	35,97	126,9	5,145	1,038
155	77,84	136,5	5,379	0,963	37,49	132,0	5,179	1,026
160	80,62	141,3	5,410	0,958	38,99	137,1	5,211	1,015
165	83,38	146,1	5,439	0,954	40,46	142,2	5,242	1,005
170	86,13	150,8	5,467	0,951	41,92	147,2	5,272	0,997
180	91,60	160,3	5,522	0,944	44,80	157,1	5,329	0,982
190	97,02	169,7	5,573	0,939	47,63	166,8	5,382	0,971
200	102,4	179,1	5,621	0,935	50,43	176,5	5,431	0,962
210	107,8	188,4	5,666	0,932	53,20	186,1	5,478	0,954
220	113,1	197,7	5,709	0,929	55,95	195,6	5,522	0,949
230	118,4	207,0	5,750	0,927	58,98	205,1	5,564	0,944
240	123,8	216,3	5,790	0,926	61,40	214,5	5,604	0,941
250	129,1	225,5	5,828	0,925	64,11	223,9	5,643	0,938
260	134,3	234,8	5,864	0,925	66,80	233,2	5,680	0,936
270	139,6	244,0	5,899	0,924	69,48	242,6	5,715	0,935
280	144,9	253,3	5,933	0,925	72,16	251,9	5,749	0,934
290	150,2	262,5	5,965	0,925	74,83	261,3	5,781	0,933
300	155,4	271,8	5,996	0,926	77,49	270,6	5,813	0,933
310	160,7	281,0	6,026	0,927	80,15	280,0	5,844	0,934
320	165,9	290,3	6,056	0,928	82,81	289,3	5,874	0,934

T, K	p = 0,50 MPa				p = 1,00 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
330	171,2	299,6	6,085	0,930	85,46	298,6	5,902	0,936
340	176,4	308,9	6,113	0,931	88,11	308,0	5,930	0,937
350	181,7	318,2	6,140	0,933	90,75	317,4	5,957	0,938
375	194,8	341,6	6,204	0,938	97,35	340,9	6,022	0,943
400	207,9	365,2	6,265	0,945	103,9	364,5	6,083	0,949
425	220,9	388,9	6,323	0,950	110,5	388,3	6,141	0,955
450	234,0	412,7	6,377	0,959	117,1	412,3	6,196	0,962
475	247,0	436,8	6,429	0,966	123,6	436,4	6,248	0,969
500	260,1	461,1	6,479	0,974	130,2	460,7	6,298	0,976
550	286,1	510,2	6,572	0,989	143,2	509,9	6,392	0,991
600	312,2	560,0	6,659	1,004	156,3	559,8	6,479	1,006
650	338,2	610,6	6,740	1,019	169,3	610,5	6,560	1,020
700	364,3	661,8	6,816	1,032	182,4	661,8	6,636	1,033
750	390,3	713,7	6,888	1,044	195,4	713,8	6,707	1,045
800	416,3	766,2	6,956	1,055	208,4	766,3	6,775	1,056
850	442,3	819,2	7,020	1,065	221,4	819,3	6,839	1,066
900	468,3	872,7	7,081	1,074	234,5	872,8	6,900	1,075
950	494,3	926,7	7,139	1,083	247,5	926,8	6,959	1,083
1000	520,3	981,0	7,195	1,090	260,5	981,2	7,015	1,091
1050	546,3	1035,7	7,249	1,097	273,5	1035,9	7,068	1,098
1100	572,3	1090,7	7,300	1,104	286,5	1090,9	7,119	1,104
1150	598,3	1146,1	7,349	1,110	299,5	1146,3	7,169	1,110
1200	624,3	1201,7	7,396	1,115	312,5	1201,9	7,216	1,116
1250	650,3	1257,6	7,442	1,120	325,5	1257,8	7,261	1,121
1300	676,3	1313,7	7,486	1,125	338,5	1314,0	7,305	1,125

T, K	p = 2,0 MPa				p = 2,5 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
135	13,17	95,9	4,772	1,493				
140	14,28	103,0	4,824	1,377	10,33	94,4	4,719	1,710
145	15,30	109,7	4,871	1,299	11,32	102,4	4,775	1,520
150	16,26	116,0	4,914	1,241	12,22	109,7	4,825	1,403
155	17,18	122,1	4,954	1,197	13,05	116,5	4,869	1,323
160	18,06	128,0	4,991	1,162	13,83	123,0	4,910	1,263
165	18,92	133,8	5,026	1,133	14,57	129,2	4,948	1,217
170	19,75	139,4	5,060	1,109	15,29	135,2	4,984	1,179
180	21,36	150,3	5,122	1,071	16,65	146,7	5,050	1,123
190	22,91	160,8	5,179	1,042	17,96	157,7	5,109	1,083
200	24,42	171,1	5,232	1,020	19,22	168,4	5,164	1,053
210	25,91	181,2	5,281	1,003	20,44	178,8	5,215	1,030
220	27,36	191,2	5,328	0,990	21,64	189,0	5,262	1,012

T, K	$p = 2,0 \text{ MPa}$				$p = 2,5 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
230	28,80	201,1	5,372	0,979	22,82	199,0	5,307	0,998
240	30,22	210,8	5,413	0,971	23,98	209,0	5,350	0,987
250	31,62	220,5	5,452	0,965	25,13	218,8	5,390	0,979
260	33,02	230,1	5,490	0,960	26,26	228,5	5,428	0,972
270	34,41	239,7	5,526	0,956	27,39	238,2	5,464	0,967
280	35,78	249,2	5,561	0,953	28,51	247,9	5,499	0,962
290	37,15	258,7	5,595	0,951	29,62	257,5	5,533	0,959
300	38,52	268,2	5,627	0,949	30,73	267,1	5,566	0,957
310	39,88	277,7	5,658	0,948	31,83	276,6	5,597	0,955
320	41,24	287,2	5,688	0,948	32,92	286,2	5,627	0,954
330	42,59	296,7	5,717	0,948	34,01	295,7	5,657	0,954
340	43,94	306,2	5,745	0,948	35,10	305,2	5,685	0,954
350	45,29	315,6	5,773	0,949	36,19	314,8	5,713	0,954
375	48,63	339,4	5,838	0,952	38,89	338,7	5,779	0,956
400	51,96	363,2	5,900	0,956	41,57	362,6	5,841	0,960
425	55,29	387,2	5,958	0,961	44,24	386,6	5,899	0,965
450	58,60	411,3	6,013	0,967	46,90	410,8	5,954	0,970
475	61,90	435,6	6,066	0,974	49,56	435,2	6,007	0,976
500	65,20	460,0	6,116	0,981	52,21	459,7	6,057	0,983
550	71,78	509,4	6,210	0,995	57,49	509,1	6,152	0,997
600	78,35	559,5	6,297	1,009	62,76	559,3	6,239	1,011
650	84,90	610,3	6,379	1,022	68,01	610,2	6,320	1,024
700	91,44	661,7	6,455	1,035	73,25	661,7	6,396	1,036
750	97,97	713,8	6,526	1,047	78,48	713,8	6,468	1,048
800	104,5	766,4	6,594	1,057	83,71	766,4	6,536	1,058
850	111,0	819,5	6,659	1,067	88,93	819,6	6,601	1,068
900	117,5	873,1	6,720	1,076	94,15	873,2	6,662	1,077
950	124,1	927,1	6,778	1,084	99,37	927,2	6,720	1,085
1000	130,6	981,5	6,834	1,092	104,6	981,7	6,776	1,092
1050	137,1	1036,2	6,888	1,099	109,8	1036,5	6,830	1,099
1100	143,6	1091,3	6,939	1,105	115,0	1091,6	6,881	1,105
1150	150,1	1146,7	6,988	1,111	120,2	1147,0	6,930	1,111
1200	156,6	1202,4	7,035	1,116	125,4	1202,7	6,977	1,116
1250	163,1	1258,3	7,081	1,121	130,6	1258,6	7,023	1,121
1300	169,6	1314,5	7,125	1,126	135,8	1314,8	7,067	1,126

T, K	$p = 5,0 \text{ MPa}$				$p = 10,0 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
155	3,557	63,1	4,401	9,846	1,308	−8,9	3,889	2,246
160	4,822	86,5	4,551	3,025	1,404	3,1	3,965	2,569
165	5,560	99,3	4,629	2,215	1,545	17,2	4,051	3,094

T, K	$p = 5,0 \text{ MPa}$				$p = 10,0 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
170	6,155	109,4	4,689	1,865	1,759	34,0	4,152	3,560
180	7,150	126,2	4,785	1,530	2,388	69,4	4,354	3,299
190	8,007	140,5	4,863	1,361	3,060	98,1	4,509	2,462
200	8,787	153,6	4,930	1,259	3,636	119,8	4,621	1,942
210	9,515	165,8	4,990	1,189	4,135	137,7	4,708	1,654
220	10,21	177,5	5,044	1,140	4,583	153,3	4,781	1,480
230	10,88	188,7	5,094	1,103	4,996	167,5	4,844	1,364
240	11,52	199,6	5,140	1,075	5,384	180,7	4,900	1,283
250	12,15	210,2	5,183	1,054	5,754	193,2	4,951	1,224
260	12,77	220,6	5,224	1,037	6,109	205,2	4,998	1,179
270	13,38	230,9	5,263	1,023	6,454	216,8	5,042	1,145
280	13,98	241,1	5,300	1,013	6,789	228,1	5,083	1,118
290	14,57	251,2	5,336	1,004	7,117	239,2	5,122	1,096
300	15,16	261,2	5,370	0,997	7,438	250,1	5,159	1,079
310	15,74	271,1	5,403	0,992	7,754	260,8	5,194	1,065
320	16,31	281,0	5,434	0,987	8,065	271,4	5,228	1,053
330	16,88	290,9	5,464	0,984	8,372	281,9	5,260	1,044
340	17,45	300,7	5,493	0,982	8,676	292,3	5,291	1,036
350	18,01	310,5	5,522	0,980	8,976	302,6	5,321	1,030
375	19,41	335,0	5,589	0,978	9,717	328,2	5,392	1,019
400	20,80	359,4	5,652	0,978	10,44	353,6	5,458	1,013
425	22,17	383,9	5,712	0,981	11,16	378,9	5,519	1,011
450	23,53	408,5	5,768	0,984	11,87	404,1	5,576	1,011
475	24,88	433,2	5,821	0,989	12,57	429,4	5,631	1,012
500	26,23	457,9	5,872	0,994	13,26	454,8	5,683	1,015
550	28,91	507,9	5,967	1,006	14,64	505,7	5,780	1,023
600	31,58	558,5	6,055	1,018	16,00	557,1	5,870	1,032
650	34,23	609,7	6,137	1,030	17,35	608,9	5,593	1,041
700	36,87	661,5	6,214	1,041	18,69	661,2	6,030	1,051
750	39,51	713,8	6,286	1,052	20,02	714,0	6,103	1,060
800	42,14	766,7	6,354	1,062	21,35	767,2	6,172	1,069
850	44,76	820,0	6,419	1,071	22,68	820,9	6,237	1,077
900	47,38	873,8	6,481	1,079	24,00	875,0	6,299	1,085
950	50,00	928,0	6,539	1,087	25,32	929,4	6,358	1,092
1000	52,62	982,5	6,595	1,094	26,64	984,2	6,414	1,099
1050	55,23	1037,4	6,649	1,101	27,95	1039,3	6,468	1,105
1100	57,84	1092,6	6,700	1,107	29,26	1094,7	6,519	1,110
1150	60,45	1148,1	6,749	1,113	30,57	1150,3	6,568	1,115
1200	63,06	1203,8	6,797	1,118	31,88	1206,2	6,616	1,120
1250	65,66	1259,8	6,843	1,123	33,18	1262,3	6,662	1,125
1300	68,26	1316,1	6,887	1,127	34,48	1318,7	6,706	1,129

T, K	$p = 20,0 \text{ MPa}$				$p = 50,0 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
155	1,159	−13,1	3,783	1,705	1,007	−5,2	3,627	
160	1,199	−4,6	3,837	1,718	1,027	1,8	3,671	1,404
165	1,244	4,2	3,891	1,778	1,047	8,9	3,715	1,431
170	1,293	13,3	3,945	1,861	1,068	16,2	3,758	1,472
180	1,413	32,8	4,056	2,032	1,112	31,3	3,845	1,544
190	1,565	53,7	4,169	2,128	1,159	46,9	3,929	1,581
200	1,746	74,9	4,278	2,095	1,208	62,8	4,011	1,587
210	1,946	95,3	4,378	1,983	1,259	78,6	4,088	1,574
220	2,155	114,5	4,467	1,850	1,312	94,2	4,161	1,550
230	2,366	132,3	4,546	1,720	1,367	109,6	4,229	1,522
240	2,576	148,9	4,617	1,605	1,425	124,7	4,293	1,491
250	2,781	164,5	4,681	1,506	1,485	139,4	4,353	1,460
260	2,981	179,1	4,738	1,425	1,547	153,8	4,410	1,428
270	3,175	193,0	4,791	1,359	1,610	168,5	4,463	1,397
280	3,364	206,3	4,839	1,305	1,674	181,8	4,513	1,367
290	3,547	219,1	4,884	1,260	1,739	195,3	4,561	1,340
300	3,726	231,5	4,926	1,224	1,804	208,6	4,606	1,315
310	3,901	243,6	4,966	1,195	1,869	221,6	4,649	1,292
320	4,073	255,5	5,003	1,170	1,935	234,4	4,689	1,272
330	4,241	267,1	5,039	1,149	2,001	247,0	4,728	1,254
340	4,406	278,5	5,073	1,132	2,067	259,5	4,765	1,238
350	4,569	289,7	5,106	1,118	2,132	271,8	4,801	1,224
375	4,968	317,3	5,182	1,091	2,295	302,0	4,885	1,194
400	5,355	344,3	5,252	1,074	2,456	331,6	4,961	1,171
425	5,734	371,0	5,316	1,063	2,615	360,7	5,031	1,153
450	6,106	397,5	5,377	1,056	2,773	389,3	5,097	1,139
475	6,473	432,8	5,434	1,052	2,929	417,6	5,158	1,129
500	6,835	450,1	5,488	1,050	3,083	445,7	5,216	1,121
550	7,547	502,6	5,588	1,051	3,385	501,5	5,322	1,111
600	8,248	555,2	5,679	1,055	3,680	556,9	5,418	1,106
650	8,940	608,1	5,764	1,061	3,970	612,1	5,507	1,104
700	9,625	661,4	5,843	1,068	4,255	667,4	5,589	1,105
750	10,30	715,0	5,917	1,075	4,536	722,7	5,665	1,107
800	10,98	768,9	5,986	1,082	4,815	778,1	5,736	1,110
850	11,65	823,1	6,052	1,089	5,091	833,7	5,804	1,113
900	12,32	877,7	6,115	1,095	5,365	889,4	5,868	1,117
950	12,99	932,6	6,171	1,101	5,637	945,4	5,928	1,120
1000	13,65	987,8	6,281	1,106	5,908	1001,5	5,985	1,124
1050	14,31	1043,2	6,285	1,111	6,177	1057,8	6,040	1,127
1100	14,97	1098,9	6,337	1,116	6,445	1114,2	6,093	1,130

T, K	p = 20,0 MPa				p = 50,0 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
1150	15,63	1154,9	6,386	1,121	6,712	1170,8	6,143	1,134
1200	16,29	1211,8	6,434	1,125	6,979	1227,5	6,191	1,137
1250	16,95	1267,4	6,480	1,129	7,245	1284,4	6,238	1,140
1300	17,61	1324,0	6,524	1,134	7,510	1341,5	6,283	1,143

T, K	p = 75,0 MPa				p = 100,0 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
165	0,9775	20,0	3,629	1,286				
170	0,9919	26,6	3,669	1,347				
180	1,023	40,7	3,749	1,460	0,9689	53,1	3,680	1,356
190	1,056	55,6	3,830	1,522	0,9933	67,2	3,756	1,456
200	1,090	70,9	3,908	1,535	1,020	82,0	3,832	1,502
210	1,125	86,2	3,983	1,518	1,047	97,1	3,906	1,504
220	1,160	101,2	4,053	1,487	1,074	112,0	3,075	1,479
230	1,195	115,9	4,118	1,451	1,101	126,6	4,040	1,442
240	1,231	130,3	4,179	1,416	1,129	140,9	4,101	1,403
250	1,268	144,3	4,236	1,384	1,157	154,7	4,157	1,366
260	1,305	158,0	4,290	1,357	1,185	168,2	4,210	1,333
270	1,343	171,4	4,341	1,334	1,213	181,4	4,260	1,305
280	1,382	184,6	4,389	1,314	1,241	194,3	4,307	1,282
290	1,421	197,7	4,435	1,297	1,269	207,0	4,352	1,264
300	1,461	210,6	4,479	1,282	1,297	219,6	4,394	1,250
310	1,501	223,4	4,520	1,268	1,326	232,1	4,435	1,238
320	1,542	236,0	4,560	1,256	1,355	244,4	4,474	1,229
330	1,583	248,5	4,599	1,244	1,384	256,6	4,511	1,221
340	1,624	260,8	4,636	1,234	1,414	268,8	4,548	1,215
350	1,665	273,1	4,672	1,224	1,444	280,9	4,584	1,209
375	1,770	303,5	4,755	1,203	1,519	311,0	4,666	1,197
400	1,874	333,3	4,832	1,185	1,595	340,8	4,743	1,187

T, K	p = 95,0 MPa				p = 100,0 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
425	1,977	362,8	4,903	1,171	1,672	370,4	4,815	1,177
450	2,080	391,9	4,970	1,160	1,748	399,7	4,882	1,169
475	2,183	420,8	5,083	1,151	1,824	428,8	4,945	1,162
500	2,285	449,5	5,092	1,145	1,899	457,8	5,005	1,156
550	2,486	506,5	5,200	1,135	2,049	515,3	5,115	1,147

T, K	p = 95,0 MPa				p = 100,0 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
600	2,685	563,1	5,299	1,130	2,197	572,5	5,214	1,141
650	2,881	619,5	5,389	1,127	2,343	629,5	5,305	1,139
700	3,075	675,8	5,473	1,126	2,488	686,4	5,389	1,138
750	3,266	732,1	5,550	1,126	2,632	743,3	5,468	1,138
800	3,455	788,4	5,623	1,127	2,775	800,2	5,541	1,139
850	3,642	844,8	5,691	1,129	2,916	857,2	5,610	1,140
900	3,828	901,3	5,756	1,131	3,057	914,2	5,675	1,141
950	4,013	957,9	5,817	1,133	3,197	971,3	5,737	1,143
1000	4,196	1014,7	5,875	1,136	3,336	1028,5	5,796	1,145
1050	4,378	1071,5	5,931	1,138	3,474	1085,7	5,852	1,147
1100	4,559	1128,4	5,984	1,140	3,612	1143,1	5,905	1,149
1150	4,739	1185,5	6,035	1,143	3,749	1200,6	5,956	1,150
1200	4,919	1242,7	6,083	1,145	3,885	1258,2	6,005	1,152
1250	5,098	1300,0	6,130	1,148	4,021	1315,8	6,052	1,154
1300	5,277	1357,5	6,175	1,150	4,156	1373,5	6,098	1,156

Tabela 29.13

Termodynamiczne parametry par nasyconych powietrza na liniach stałego stopnia suchości

$$x = 0 \text{ i } x = 1$$

a) uszeregowanie według temperatur

T	p'	p''	v'	v''	i'	i''	s'	s''
60		0,003093		5554		59,7		6,255
61		0,003852		4533		60,7		6,208
62		0,004759		3726		61,7		6,164
63		0,005839		3084		62,6		6,121
64	0,01234	0,007115	1,060	2570	-153,9	63,6	2,601	6,080
65	0,01468	0,008613	1,065	2154	-152,1	64,6	2,629	6,040
66	0,01737	0,01036	1,070	1816	-150,3	65,5	2,657	6,002
67	0,02045	0,01239	1,075	1540	-148,5	66,4	2,684	5,965
68	0,02394	0,01474	1,080	1313	-146,8	67,4	2,710	5,929
69	0,02789	0,01744	1,085	1125	-145,0	68,3	2,736	5,895
70	0,03234	0,02052	1,090	968,4	-143,2	69,2	2,761	5,862
71	0,03734	0,02403	1,095	837,6	-141,4	70,1	2,786	5,830
72	0,04292	0,02801	1,101	727,5	-139,7	71,0	2,811	5,799
73	0,04913	0,03250	1,107	634,6	-137,9	71,9	2,836	5,769
74	0,05603	0,03755	1,112	555,7	-136,1	72,8	2,860	5,740
75	0,06366	0,04321	1,118	488,4	-134,3	73,7	2,884	5,712
76	0,07207	0,04953	1,124	430,9	-132,5	74,5	2,908	5,685
77	0,08131	0,05656	1,130	381,4	-130,7	75,4	2,932	5,659
78	0,09145	0,06435	1,136	338,7	-128,8	76,2	2,955	5,634
79	0,1025	0,07296	1,142	301,7	-126,9	77,0	2,979	5,609

T	p'	p''	v'	v''	i'	i''	s'	s''
80	0,1146	0,08245	1,148	269,6	-125,1	77,8	3,002	5,585
81	0,1277	0,09289	1,155	241,6	-123,2	78,6	3,025	5,562
82	0,1420	0,1043	1,162	217,1	-121,3	79,4	3,048	5,540
83	0,1574	0,1168	1,169	195,5	-119,4	80,1	3,071	5,518
84	0,1741	0,1305	1,176	176,5	-117,5	80,9	3,093	5,496
85	0,1921	0,1453	1,183	159,8	-115,7	81,6	3,115	5,475
86	0,2114	0,1614	1,190	145,0	-113,8	82,3	3,137	5,454
87	0,2321	0,1788	1,197	131,8	-119,9	82,9	3,158	5,434
88	0,2544	0,1976	1,205	120,1	-110,0	83,6	3,180	5,414
89	0,2782	0,2179	1,213	109,6	-108,1	84,2	3,201	5,395
90	0,3036	0,2397	1,221	100,2	-106,1	84,8	3,222	5,376
91	0,3307	0,2632	1,229	91,83	-104,2	85,4	3,243	5,358
92	0,3596	0,2884	1,237	84,28	-102,3	85,9	3,264	5,340
93	0,3903	0,3153	1,245	77,47	-100,3	86,5	3,285	5,322
94	0,4229	0,3441	1,254	71,32	-98,3	87,0	3,306	5,304
95	0,4574	0,3748	1,263	65,75	-96,3	87,4	3,327	5,287
96	0,4940	0,4075	1,272	60,70	-94,2	87,9	3,348	5,270
97	0,5327	0,4423	1,281	56,12	-92,2	88,3	3,369	5,253
98	0,5736	0,4792	1,291	51,95	-90,1	88,7	3,390	5,236
99	0,6167	0,5184	1,301	48,14	-88,0	89,0	3,411	5,220
100	0,6621	0,5599	1,311	44,67	-85,8	89,3	3,431	5,204
101	0,7099	0,6039	1,321	41,49	-83,7	89,6	3,451	5,188
102	0,7602	0,6504	1,332	38,51	-81,5	98,8	3,472	5,172
103	0,8130	0,6994	1,343	35,89	-79,3	90,0	3,493	5,156
104	0,8684	0,7511	1,354	33,43	-77,1	90,1	3,514	5,140
105	0,9265	0,8056	1,366	31,16	-74,8	90,2	3,534	5,124
106	0,9873	0,8629	1,378	29,07	-72,5	90,3	3,555	5,108
107	1,051	0,9231	1,390	27,14	-70,2	90,3	3,576	5,093
108	1,118	0,9863	1,403	25,35	-67,8	90,3	3,598	5,077
109	1,187	1,053	1,416	23,69	-65,3	90,2	3,619	5,061
110	1,259	1,122	1,430	22,15	-62,9	90,1	3,640	5,045
111	1,334	1,195	1,444	20,72	-60,4	89,9	3,662	5,029
112	1,413	1,271	1,459	19,39	-57,8	89,6	3,684	5,013
113	1,495	1,351	1,474	18,15	-55,2	89,3	3,707	4,997
114	1,580	1,434	1,490	17,00	-52,5	88,9	3,729	4,981
115	1,668	1,521	1,508	15,92	-49,8	88,4	3,751	4,964
116	1,760	1,612	1,526	14,91	-47,0	87,8	3,774	4,947
117	1,855	1,707	1,545	13,96	-44,2	87,2	3,797	4,930
118	1,954	1,805	1,565	13,07	-41,4	86,5	3,820	4,913
119	2,056	1,907	1,586	12,24	-38,4	85,7	3,844	4,895
120	2,161	2,014	1,609	11,45	-35,4	84,8	3,868	4,877
121	2,270	2,125	1,634	10,71	-32,3	83,8	3,892	4,858
122	2,383	2,240	1,661	10,01	-29,1	82,6	3,916	4,838

cd. tab. 29.13

T	p'	p''	v'	v''	i'	i''	s'	s''
123	2,499	2,360	1,690	9,343	-25,7	81,3	3,942	4,818
124	2,619	2,485	1,723	8,714	-22,3	79,8	3,968	4,797
125	2,743	2,614	1,760	8,115	-18,8	78,2	3,905	4,776
126	2,870	2,748	1,801	7,543	-15,1	76,4	4,023	4,753
127	3,001	2,886	1,847	6,996	-11,3	74,3	4,051	4,728
128	3,136	3,030	1,901	6,470	-7,2	71,9	4,081	4,702
129	3,274	3,178	1,968	5,960	-2,4	69,2	4,116	4,675
130	3,416	3,332	2,053	5,425	3,4	66,1	4,159	4,644
131	3,562	3,491	2,174	4,858	10,5	62,3	4,213	4,609
132	3,712	3,656	2,407	4,202	21,7	55,5	4,295	4,558
132,55		3,769		3,196		37,4		4,410

b) uszeregowanie według ciśnień

p	T'	T''	v'	v''	i'	i''	s'	s''
0,025	68,28	71,26	1,081	807,6	-146,2	70,4	2,717	5,822
0,050	73,13	76,07	1,107	427,1	-137,6	74,6	2,839	5,684
0,075	76,33	79,22	1,126	294,1	-131,9	77,2	2,916	5,604
0,100	78,78	81,63	1,141	255,7	-127,4	79,1	2,974	5,549
0,125	80,80	83,61	1,154	183,7	-123,6	80,6	3,021	5,505
0,150	82,53	85,30	1,166	155,1	-120,3	81,8	3,060	5,469
0,175	84,05	86,79	1,176	134,4	-117,4	82,8	3,094	5,438
0,200	85,42	88,12	1,186	118,7	-114,8	83,7	3,124	5,412
0,25	87,81	90,45	1,204	96,38	-110,3	85,1	3,176	5,369
0,30	89,86	92,44	1,220	81,20	-106,4	86,2	3,219	5,332
0,35	91,67	94,20	1,234	70,18	-102,9	87,1	3,257	5,301
0,40	93,30	95,78	1,248	61,78	-99,7	87,8	3,291	5,274
0,45	94,79	97,22	1,261	55,20	-96,7	88,4	3,322	5,250
0,50	96,16	98,54	1,274	49,86	-93,9	88,8	3,351	5,228
0,55	97,43	99,76	1,286	45,46	-91,3	89,2	3,378	5,208
0,60	98,62	100,91	1,297	41,75	-88,8	89,5	3,403	5,189
0,65	99,74	101,99	1,308	38,59	-86,4	89,8	3,426	5,172
0,70	100,80	103,01	1,319	35,86	-84,1	90,0	3,447	5,155
0,75	101,80	103,98	1,330	33,48	-82,0	90,1	3,468	5,140
0,80	102,76	104,91	1,341	31,38	-79,9	90,2	3,488	5,126
0,85	103,68	105,79	1,351	29,52	-77,8	90,3	3,507	5,112
0,90	104,56	106,63	1,361	27,85	-75,8	90,3	3,525	5,099
0,95	105,40	107,43	1,371	26,35	-73,9	90,3	3,543	5,086
1,00	106,21	108,21	1,380	24,99	-72,0	90,3	3,560	5,074
1,1	107,75	109,68	1,400	22,62	-68,4	90,1	3,592	5,050
1,2	109,19	111,06	1,419	20,63	-64,9	89,8	3,623	5,028
1,3	110,55	112,36	1,437	18,93	-61,5	89,5	3,652	5,007
1,4	111,84	113,59	1,456	17,46	-58,2	89,1	3,680	4,987

T	p'	p''	v'	v''	i'	i''	s'	s''
1,5	113,06	114,76	1,475	16,17	-55,0	88,6	3,708	4,968
1,6	114,23	115,87	1,494	15,03	-51,8	88,0	3,734	4,949
1,7	115,35	116,93	1,514	14,02	-48,8	87,3	3,759	4,931
1,8	116,43	117,95	1,534	13,12	-45,8	86,5	3,783	4,914
1,9	117,46	118,93	1,554	12,30	-42,9	85,7	3,807	4,896
2,0	118,46	119,87	1,575	11,35	-40,0	84,9	3,831	4,879
2,1	119,43	120,78	1,596	10,87	-37,1	84,0	3,854	4,862
2,2	120,36	121,65	1,618	10,25	-34,3	83,0	3,876	4,845
2,3	121,27	122,50	1,641	9,672	-31,5	81,9	3,898	4,828
2,4	122,15	123,32	1,665	9,135	-28,6	80,8	3,920	4,811
2,5	123,01	124,12	1,691	8,638	-25,7	79,6	3,942	4,794
2,6	123,84	124,90	1,718	8,175	-22,9	78,3	3,964	4,778
2,7	124,65	125,66	1,747	7,740	-20,0	77,0	3,986	4,761
2,8	125,45	126,39	1,778	7,330	-17,1	75,6	4,007	4,743
2,9	126,23	127,10	1,811	6,943	-14,2	74,1	4,029	4,726
3,0	126,99	127,80	1,847	6,577	-11,3	72,4	4,051	4,708
3,1	127,73	128,49	1,887	6,226	-8,3	70,6	4,072	4,689
3,2	128,46	129,16	1,931	5,883	-5,1	68,7	4,006	4,670
3,3	129,18	129,81	1,982	5,536	-1,5	66,7	4,123	4,650
3,4	129,89	130,44	2,043	5,185	2,7	64,5	4,154	4,629
3,5	130,58	131,06	2,117	4,825	7,5	62,1	4,189	4,606
3,6	131,26	131,67	2,216	4,445	12,5	58,5	4,230	4,580

Tabela 29.14

Entalpia i entropia powietrza w obszarze dwufazowym

x	$p = 0,025 \text{ MPa}$		$p = 0,050 \text{ MPa}$		$p = 0,075 \text{ MPa}$		$p = 0,100 \text{ MPa}$	
	i	s	i	s	i	s	i	s
0,1	-125,0	3,027	-116,9	3,122	-111,4	3,183	-107,3	3,229
0,2	-103,7	3,337	-96,1	3,405	-90,9	3,450	-87,1	3,485
0,3	-82,3	3,648	-75,1	3,689	-70,3	3,718	-66,7	3,741
0,4	-60,8	3,958	-54,0	3,973	-49,6	3,986	-46,2	3,998
0,5	-39,1	4,268	-32,9	4,258	-28,7	4,255	-25,6	4,255
0,6	-17,4	4,579	-11,6	4,542	-7,7	4,524	-4,9	4,513
0,7	4,4	4,890	9,8	4,827	13,3	4,793	16,0	4,771
0,8	26,3	5,200	31,3	5,112	34,5	5,063	36,9	5,030
0,9	48,3	5,511	52,9	5,398	55,8	5,333	57,9	5,289

cd. tab. 29.14

x	p = 0,125 MPa		p = 0,150 MPa		p = 0,175 MPa		p = 0,200 MPa	
	i	s	i	s	i	s	i	s
0,1	-103,7	3,267	-100,6	3,299	-97,9	3,326	-95,4	3,350
0,2	-83,7	3,513	-80,8	3,538	-78,3	3,558	-76,0	3,577
0,3	-63,6	3,760	-60,9	3,777	-58,6	3,791	-56,5	3,804
0,4	-43,3	4,008	-40,9	4,017	-38,7	4,925	-36,8	4,032
0,5	-22,9	4,256	-20,7	4,258	-18,7	4,259	-17,0	4,261
0,6	-2,4	4,505	-0,4	4,499	1,3	4,494	2,9	4,490
0,7	18,2	4,754	20,0	4,741	21,5	4,729	23,0	4,720
0,8	38,9	5,004	40,5	4,983	41,8	4,965	43,1	4,950
0,9	59,7	5,254	61,1	5,226	62,2	5,201	63,3	5,181

x	p = 2,9 MPa		p = 3,0 MPa		p = 3,1 MPa		p = 3,2 MPa	
	i	s	i	s	i	s	i	s
0,1	-5,7	4,096	-3,3	4,114	-0,8	4,131	1,9	4,151
0,2	2,9	4,164	4,8	4,178	6,8	4,191	9,0	4,207
0,3	11,5	4,232	13,0	4,242	14,5	4,252	16,2	4,263
0,4	20,2	4,301	21,3	4,307	22,3	4,313	23,5	4,319
0,5	28,9	4,370	29,6	4,372	30,2	4,374	30,9	4,376
0,6	37,8	4,440	38,0	4,438	38,1	4,436	38,3	4,434
0,7	46,8	4,511	46,5	4,505	46,1	4,498	45,8	4,492
0,8	55,8	4,582	55,1	4,572	54,2	4,561	53,4	4,551
0,9	64,9	4,654	63,7	4,640	62,4	4,625	61,0	4,610

x	p = 3,3 MPa		p = 3,4 MPa		p = 3,5 MPa		p = 3,6 MPa	
	i	s	i	s	i	s	i	s
0,1	5,6	4,174	8,6	4,199	12,7	4,228	16,9	4,263
0,2	11,6	4,225	14,5	4,245	18,0	4,268	21,3	4,297
0,3	18,2	4,276	20,5	4,291	23,3	4,309	25,8	4,331
0,4	24,9	4,328	26,6	4,338	28,7	4,350	30,3	4,365
0,5	31,7	4,380	32,8	4,385	34,1	4,392	34,9	4,400
0,6	38,6	4,433	39,0	4,433	39,6	4,434	39,5	4,435
0,7	45,5	4,487	45,3	4,481	45,1	4,476	44,2	4,471
0,8	52,5	4,541	51,6	4,530	50,7	4,519	48,9	4,507
0,9	59,6	4,595	58,0	4,579	56,4	4,562	53,7	4,543

Termodynamiczne parametry ciekłego i gazowego powietrza

T, K	$p = 0,025 \text{ MPa}$				$p = 0,050 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
75	851,5	74,2	5,873	1,019				
80	910,0	79,3	5,940	1,016	450,5	78,7	5,736	1,030
85	968,3	84,4	6,002	1,014	480,2	83,8	5,799	1,026
90	1026	89,4	6,060	1,012	509,7	88,9	5,857	1,022
95	1084	94,5	6,114	1,011	539,0	94,0	5,912	1,019
100	1142	99,5	6,165	1,009	568,3	99,1	5,964	1,017
105	1200	104,6	6,215	1,008	597,6	104,2	6,014	1,015
110	1258	109,6	6,262	1,008	626,7	109,3	6,061	1,013
115	1316	114,6	6,307	1,007	655,8	114,3	6,106	1,012
120	1374	119,7	6,349	1,007	684,9	119,4	6,149	1,011
125	1432	124,7	6,390	1,006	713,9	124,4	6,190	1,010
130	1489	129,8	6,430	1,006	742,9	129,5	6,230	1,009
135	1547	134,8	6,468	1,005	771,8	134,5	6,268	1,008
140	1605	139,8	6,504	1,005	800,8	139,6	6,305	1,008
145	1662	144,8	6,540	1,005	829,7	144,6	6,340	1,007
150	1720	149,8	6,574	1,005	858,6	149,6	6,374	1,007
160	1835	159,9	6,639	1,004	916,4	159,7	6,439	1,006
170	1950	170,0	6,700	1,004	974,1	169,8	6,500	1,006
180	2065	180,0	6,757	1,004	1032	179,8	6,557	1,005
190	2180	190,0	6,811	1,004	1089	189,9	6,612	1,005
200	2295	200,0	6,863	1,004	1147	199,9	6,663	1,005
210	2410	210,1	6,912	1,004	1205	210,0	6,712	1,005
220	2525	220,1	6,958	1,004	1262	220,0	6,759	1,004
230	2640	230,2	7,003	1,004	1320	230,1	6,804	1,004
240	2755	240,2	7,046	1,004	1377	240,1	6,846	1,004
250	2870	250,2	7,087	1,004	1435	250,1	6,887	1,004
260	2985	260,3	7,126	1,005	1492	260,2	6,927	1,005
270	3100	270,3	7,164	1,005	1550	270,2	6,965	1,005
280	3215	280,4	7,201	1,005	1607	280,3	7,001	1,005
290	3330	290,4	7,236	1,005	1665	290,3	7,036	1,005
300	3445	300,5	7,270	1,005	1722	300,4	7,070	1,006
310	3536	310,5	7,303	1,006	1780	310,5	7,103	1,006
320	3675	320,5	7,335	1,006	1837	320,5	7,135	1,007
330	3790	330,6	7,366	1,007	1895	330,6	7,166	1,007
340	3905	340,7	7,396	1,008	1952	340,7	7,196	1,008
350	4019	350,8	7,425	1,009	2010	350,8	7,226	1,009
375	4307	376,0	7,494	1,011	2153	376,0	7,295	1,011
400	4594	401,3	7,560	1,014	2297	401,3	7,361	1,014
425	4881	426,7	7,622	1,017	2440	426,7	7,422	1,017
450	5168	452,2	7,680	1,021	2584	452,2	7,480	1,021

T, K	p = 0,025 MPa				p = 0,050 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
475	5455	477,8	7,735	1,025	2728	477,8	7,536	1,025
500	5743	503,4	7,788	1,030	2871	503,4	7,589	1,030
550	6317	555,2	7,886	1,040	3158	555,2	7,687	1,040
600	6891	607,5	7,977	1,051	3446	607,5	7,778	1,051
650	7465	660,3	8,062	1,063	3733	660,3	7,863	1,063
700	8040	713,8	8,141	1,075	4020	713,8	7,942	1,075
750	8614	767,8	8,216	1,087	4307	767,8	8,017	1,087
800	9188	822,5	8,286	1,099	4594	822,5	8,087	1,099
850	9762	877,7	8,353	1,110	4881	877,7	8,154	1,110
900	10337	933,5	8,417	1,121	5168	933,5	8,218	1,121
950	10911	989,8	8,478	1,131	5455	989,8	8,279	1,131
1000	11485	1046,6	8,536	1,141	5743	1046,6	8,337	1,141
1050	12059	1103,9	8,592	1,150	6030	1103,9	8,393	1,150
1100	12634	1161,6	8,646	1,159	6317	1161,6	8,447	1,159
1150	13208	1219,8	8,697	1,167	6604	1219,8	8,498	1,167
1200	13782	1278,4	8,747	1,175	6891	1278,4	8,548	1,175
1250	14356	1337,3	8,795	1,182	7178	1337,3	8,596	1,182
1300	14930	1396,5	8,842	1,188	7465	1396,5	8,643	1,188

T, K	p = 0,10 MPa				p = 0,15 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
85	236,0	82,7	5,591	1,052				
90	251,2	97,9	5,650	1,044	164,9	86,8	5,526	1,068
95	266,2	93,1	5,706	1,037	175,2	92,1	5,583	1,057
100	281,2	98,3	5,759	1,032	185,4	97,4	5,637	1,049
105	296,1	103,4	5,810	1,028	195,5	102,6	5,688	1,042
110	310,9	108,6	5,858	1,025	205,6	107,8	5,737	1,037
115	325,6	113,7	5,903	1,022	215,6	113,0	5,783	1,033
120	340,3	118,8	5,946	1,020	225,5	118,2	5,827	1,029
125	355,0	128,9	5,988	1,018	235,4	123,3	5,869	1,026
130	369,7	129,0	6,028	1,016	245,2	128,4	5,909	1,024
135	384,3	134,0	6,066	1,015	255,1	133,5	5,947	1,022
140	398,9	139,1	6,103	1,014	264,9	138,6	5,984	1,020
145	413,4	144,2	6,139	1,013	274,7	143,7	6,020	1,018
150	428,0	149,2	6,173	1,012	284,4	148,8	6,055	1,016
160	457,0	159,3	6,238	1,010	303,9	159,0	6,120	1,014
170	486,0	169,4	6,299	1,009	323,3	169,1	6,181	1,012
180	515,0	179,5	6,357	1,008	342,7	179,2	6,239	1,011
190	543,9	189,6	6,412	1,008	362,1	189,3	6,294	1,010
200	572,8	199,7	6,463	1,007	381,4	199,4	6,346	1,009
210	601,7	209,7	6,512	1,006	400,7	209,5	6,395	1,008

T, K	p = 0,10 MPa				p = 0,15 MPa			
	<i>v</i>	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>c_p</i>	<i>v</i>	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>c_p</i>
220	630,5	219,8	6,559	1,006	420,0	219,6	6,442	1,008
230	659,4	229,9	6,604	1,006	439,3	229,7	6,487	1,007
240	688,2	239,9	6,647	1,006	458,5	239,8	6,530	1,007
250	717,0	250,0	6,688	1,006	477,8	249,8	6,571	1,007
260	745,8	260,0	6,727	1,006	497,0	259,9	6,610	1,007
270	774,6	270,1	6,765	1,006	516,3	270,0	6,648	1,007
280	803,4	280,2	6,802	1,006	535,5	280,0	6,685	1,007
290	832,2	290,2	6,837	1,006	554,7	290,1	6,720	1,007
300	861,0	300,3	6,871	1,007	573,9	300,2	6,754	1,007
310	889,8	310,4	6,904	1,007	593,1	310,2	6,787	1,008
320	918,5	320,4	6,936	1,007	612,3	320,3	6,819	1,008
330	947,3	330,5	6,967	1,008	631,5	330,4	6,850	1,009
340	976,0	340,6	6,997	1,009	650,7	340,5	6,881	1,009
350	1005	350,7	7,026	1,009	669,9	350,6	6,910	1,010
375	1077	375,9	7,096	1,012	717,8	375,9	6,980	1,012
400	1148	401,2	7,161	1,014	765,8	401,2	7,045	1,015
425	1220	426,7	7,223	1,017	813,7	426,6	7,107	1,018
450	1292	452,1	7,282	1,021	861,6	452,1	7,166	1,022
475	1363	477,7	7,337	1,025	909,5	477,7	7,221	1,026
500	1436	503,4	7,389	1,030	957,4	503,4	7,273	1,030
550	1580	555,2	7,488	1,040	1053	555,1	7,372	1,040
600	1723	607,5	7,579	1,051	1149	607,4	7,463	1,052
650	1867	660,3	7,664	1,063	1245	630,3	7,547	1,068
700	2010	713,8	7,743	1,075	1340	713,8	7,626	1,075
750	2154	767,9	7,817	1,087	1436	767,9	7,701	1,087
800	2297	822,5	7,888	1,099	1532	822,5	7,772	1,099
850	2441	877,7	7,955	1,110	1628	877,7	7,839	1,110
900	2585	933,5	8,019	1,121	1723	933,5	7,902	1,121
950	2728	989,8	8,080	1,131	1819	989,9	7,963	1,131
1000	2872	1046,6	8,138	1,141	1915	1046,7	8,021	1,141
1050	3015	1108,9	8,194	1,150	2011	1104,0	8,077	1,150
1100	3159	1161,7	8,248	1,159	2106	1161,7	8,131	1,159
1150	3302	1219,9	8,299	1,167	2202	1219,9	8,183	1,167
1200	3446	1278,4	8,349	1,175	2298	1278,4	8,233	1,175
1250	3590	1337,3	8,397	1,182	2393	1337,3	8,281	1,182
1330	3733	1396,6	8,444	1,189	2489	1396,6	8,327	1,189
T, K	p = 0,20 MPa				p = 0,50 MPa			
	<i>v</i>	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>c_p</i>	<i>v</i>	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>c_p</i>
90	121,7	85,7	5,435	1,095				
95	129,7	91,1	5,494	1,079				

T, K	$p = 0,20 \text{ MPa}$				$p = 0,50 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
100	137,5	96,5	5,549	1,067	50,93	90,6	5,246	1,212
105	145,3	101,8	5,601	1,058	54,48	96,6	5,304	1,174
110	152,9	107,1	5,650	1,050	57,92	102,4	5,358	1,145
115	160,5	112,3	5,697	1,044	61,28	108,0	5,408	1,124
120	168,1	117,5	5,741	1,039	64,57	113,6	5,455	1,107
125	175,6	122,7	5,783	1,035	67,80	119,1	5,500	1,093
130	183,0	127,9	5,823	1,031	70,99	124,5	5,543	1,082
135	190,5	133,1	5,862	1,028	74,14	129,9	5,584	1,073
140	197,9	138,2	5,900	1,026	77,27	135,3	5,623	1,055
145	205,3	143,3	5,936	1,024	80,37	140,6	5,660	1,059
150	212,7	148,4	5,970	1,022	83,44	145,9	5,696	1,053
160	227,4	158,6	6,036	1,019	89,54	156,4	5,763	1,045
170	242,0	168,8	6,098	1,016	95,59	166,8	5,826	1,038
180	256,6	178,9	6,156	1,014	101,6	177,1	5,885	1,033
190	271,2	189,1	6,211	1,013	107,6	187,4	5,941	1,028
200	285,7	199,2	6,263	1,011	113,5	197,7	5,994	1,025
210	300,2	209,3	6,312	1,010	119,4	207,9	6,044	1,022
220	314,8	219,4	6,359	1,010	125,3	218,1	6,092	1,020
230	329,2	229,5	6,404	1,009	131,2	228,3	6,137	1,018
240	343,7	239,6	6,447	1,009	137,0	238,5	6,180	1,017
250	358,2	249,7	6,488	1,008	142,9	248,7	6,222	1,016
260	372,6	259,7	6,527	1,008	148,7	258,8	6,262	1,015
270	387,1	269,8	6,565	1,008	154,5	269,0	6,300	1,014
280	401,5	279,9	6,602	1,008	160,4	279,1	6,337	1,013
290	415,9	290,0	6,637	1,008	166,2	289,2	6,372	1,013
300	430,4	300,1	6,671	1,008	172,0	299,4	6,406	1,013
310	444,8	310,1	6,705	1,008	177,8	309,5	6,440	1,013
320	459,2	320,2	6,737	1,009	183,6	319,6	6,472	1,013
330	473,6	330,3	6,768	1,009	189,4	329,8	6,503	1,013
340	488,0	340,4	6,798	1,010	195,2	339,9	6,533	1,013
350	502,4	350,5	6,827	1,010	201,0	350,0	6,563	1,014
375	538,4	375,8	6,897	1,012	215,5	375,4	6,633	1,015
400	574,4	401,1	6,962	1,015	229,9	400,8	6,698	1,017
425	610,4	426,6	7,024	1,018	244,3	426,3	6,760	1,020
450	646,3	452,1	7,083	1,022	258,8	451,8	6,818	1,024
475	682,3	477,7	7,138	1,026	273,2	477,4	6,874	1,028
500	718,2	503,4	7,190	1,031	287,6	503,2	6,927	1,032
550	790,1	555,1	7,289	1,041	316,4	555,0	7,025	1,042
600	861,9	607,4	7,380	1,052	345,2	697,4	7,116	1,053
650	933,7	660,3	7,465	1,063	373,9	630,3	7,201	1,064
700	1006	713,8	7,544	1,075	402,7	713,8	7,280	1,076
750	1077	767,9	7,618	1,087	431,4	767,9	7,355	1,088

T, K	$p = 0,20 \text{ MPa}$				$p = 0,50 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
800	1149	822,5	7,689	1,099	460,2	822,6	7,423	1,100
850	1221	877,8	7,756	1,110	488,9	877,9	7,498	1,111
900	1293	933,6	7,820	1,121	517,7	933,7	7,557	1,122
950	1365	989,9	7,881	1,132	546,4	990,0	7,618	1,132
1000	1436	1046,7	7,939	1,142	575,1	1046,9	7,676	1,142
1050	1508	1104,0	7,995	1,151	603,9	1104,2	7,732	1,151
1100	1580	1161,8	8,049	1,159	632,6	1161,9	7,785	1,159
1150	1652	1220,0	8,100	1,167	661,3	1220,1	7,837	1,167
1200	1728	1278,5	8,150	1,175	690,0	1278,7	7,887	1,175
1250	1795	1337,4	8,198	1,182	718,8	1337,6	7,935	1,182
1300	1867	1396,6	8,245	1,189	747,5	1396,9	7,982	1,189

T, K	$p = 1,0 \text{ MPa}$				$p = 2,0 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
110	25,78	92,9	5,097	1,422				
115	27,87	99,7	5,158	1,332				
120	29,83	106,2	5,214	1,270	11,59	85,2	4,882	2,237
125	31,70	112,5	5,264	1,226	13,12	95,2	4,963	1,813
130	33,51	118,5	5,311	1,193	14,42	103,7	5,030	1,604
135	35,27	124,4	5,356	1,167	15,59	111,4	5,088	1,476
140	36,99	130,2	5,393	1,146	16,67	118,5	5,140	1,390
145	38,67	135,9	5,438	1,129	17,70	125,3	5,187	1,328
150	40,33	141,5	5,476	1,115	18,69	131,8	5,232	1,281
160	43,58	152,5	5,548	1,093	20,56	144,3	5,312	1,215
170	46,77	163,4	5,614	1,077	22,34	156,2	5,384	1,171
180	49,91	174,1	5,675	1,065	24,06	167,7	5,450	1,141
190	53,00	184,7	5,782	1,056	25,74	179,0	5,511	1,118
200	56,07	195,2	5,786	1,049	27,38	190,1	5,568	1,101
210	59,12	205,7	5,887	1,043	28,99	201,1	5,622	1,087
220	62,14	216,1	5,885	1,038	30,58	211,9	5,672	1,076
230	65,15	226,4	5,981	1,034	32,15	222,6	5,720	1,068
240	68,14	236,7	5,975	1,031	33,71	233,2	5,765	1,061
250	71,12	247,0	6,017	1,028	35,25	243,8	5,808	1,055
260	74,09	257,3	6,058	1,026	36,79	254,3	5,849	1,050
270	77,05	267,6	6,097	1,024	38,31	264,8	5,889	1,046
280	80,00	277,8	6,134	1,023	39,83	275,2	5,927	1,042
290	82,95	288,0	6,169	1,022	41,34	285,6	5,963	1,039
300	85,89	298,3	6,204	1,021	42,84	296,0	5,998	1,037
310	88,82	308,5	6,238	1,020	44,34	306,4	6,032	1,035

T, K	p = 1,0 MPa				p = 2,0 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
320	91,75	318,7	6,270	1,020	45,84	316,8	6,065	1,033
330	94,68	328,9	6,301	1,019	47,33	327,1	6,097	1,032
340	97,60	339,1	6,331	1,019	48,82	337,4	6,128	1,031
350	100,5	349,2	6,361	1,019	50,30	347,7	6,158	1,030
375	107,8	374,7	6,431	1,020	53,99	373,4	6,229	1,029
400	115,1	400,2	6,497	1,021	57,67	399,1	6,295	1,029
425	122,3	425,8	6,559	1,024	61,34	424,9	6,358	1,030
450	129,6	451,4	6,618	1,027	64,99	450,7	6,417	1,033
475	136,8	477,1	6,674	1,030	68,64	476,5	6,473	1,036
500	144,0	502,9	6,727	1,034	72,29	502,4	6,526	1,039
550	158,5	554,9	6,826	1,044	79,56	554,6	6,625	1,047
600	172,9	607,3	6,917	1,055	86,81	607,2	6,716	1,057
650	187,3	660,3	7,002	1,066	94,05	660,3	6,801	1,068
700	201,7	713,9	7,081	1,077	101,3	714,0	6,881	1,079
750	216,1	768,0	7,156	1,089	108,5	768,2	6,956	1,091
800	230,5	822,7	7,226	1,100	115,7	823,0	7,027	1,102
850	244,9	878,0	7,293	1,111	122,9	878,4	7,094	1,112
900	259,3	933,9	7,357	1,122	130,1	934,3	7,158	1,123
950	273,7	990,3	7,418	1,132	137,3	990,8	7,219	1,134
1000	288,1	1047,2	7,477	1,142	144,5	1047,7	7,277	1,143
1050	302,4	1104,5	7,533	1,151	151,7	1105,1	7,333	1,152
1100	316,3	1162,2	7,536	1,160	158,9	1162,9	7,387	1,161
1150	331,2	1220,4	7,538	1,168	166,1	1221,1	7,439	1,169
1200	345,6	1279,0	7,688	1,175	173,3	1279,7	7,489	1,176
1250	359,9	1338,0	7,736	1,182	180,5	1338,7	7,537	1,183
1300	374,3	1397,2	7,783	1,189	187,7	1398,0	7,583	1,190
T, K	p = 2,5 MPa				p = 5,0 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
120	1,580	-36,1	3,856		1,514	-37,5	3,813	
125	8,944	82,2	4,815	2,772	1,608	-24,8	3,917	
130	10,36	93,9	4,908	2,057	1,757	-10,5	4,029	
135	11,51	103,4	4,979	1,755	2,054	9,2	4,177	5,023
140	12,52	111,7	5,040	1,584	3,130	47,0	4,452	8,694
145	13,45	119,3	5,093	1,473	4,453	75,8	4,654	3,931
150	14,32	126,5	5,142	1,395	5,321	91,9	4,764	2,721
160	15,94	139,9	5,228	1,292	6,612	114,4	4,909	1,927
170	17,45	152,5	5,304	1,227	7,653	131,9	5,015	1,620
180	18,89	164,5	5,373	1,183	8,571	147,2	5,103	1,457

T, K	$p = 2,5 \text{ MPa}$				$p = 5,0 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
190	20,29	176,2	5,436	1,152	9,415	161,3	5,179	1,356
200	21,65	187,6	5,495	5,129	10,21	174,5	5,246	1,288
210	22,97	198,8	5,549	1,111	10,97	187,1	5,308	1,240
220	24,27	209,8	5,600	1,096	11,70	199,3	5,365	1,204
230	25,56	220,7	5,649	1,085	12,41	211,2	5,418	1,176
240	26,83	231,5	5,695	1,076	13,11	222,8	5,467	1,154
250	28,09	242,2	5,739	1,068	13,79	234,3	5,514	1,136
260	29,33	252,8	5,781	1,061	14,46	245,6	5,558	1,122
270	30,57	263,4	5,821	1,056	15,12	256,7	5,600	1,110
280	31,80	274,0	5,859	1,052	15,77	267,7	5,640	1,100
290	33,02	284,5	5,896	1,048	16,42	278,7	5,679	1,091
300	34,24	294,9	5,931	1,045	17,06	289,6	5,716	1,084
310	35,45	305,4	5,965	1,042	17,70	300,4	5,751	1,078
320	36,66	315,8	5,998	1,040	18,33	311,2	5,785	1,073
330	37,86	326,2	6,030	1,038	18,96	321,9	5,818	1,069
340	39,06	336,6	6,061	1,036	19,58	332,6	5,850	1,065
350	40,26	346,9	6,091	1,035	20,20	343,2	5,881	1,061
375	43,23	372,8	6,162	1,033	21,74	369,6	5,954	1,055
400	46,19	398,6	6,229	1,033	23,36	395,9	6,022	1,052
425	49,14	424,4	6,292	1,034	24,77	422,2	6,086	1,050
450	52,08	450,3	6,352	1,035	26,27	448,5	6,146	1,050
475	55,01	476,2	6,408	1,038	27,77	474,7	6,203	1,050
500	57,94	502,2	6,460	1,041	29,26	501,0	6,256	1,052
550	63,77	554,4	6,560	1,049	32,21	553,7	6,356	1,058
600	69,59	607,1	6,652	1,059	35,15	606,8	6,449	1,066
650	75,39	660,3	6,737	1,069	38,09	660,4	6,535	1,075
700	81,18	714,0	6,817	1,080	41,01	714,4	6,615	1,085
750	86,97	768,3	6,892	1,092	43,93	768,9	6,691	1,096
800	92,75	823,2	6,962	1,103	46,84	824,0	6,762	1,107
850	98,53	878,6	7,029	1,114	49,74	879,6	6,829	1,117
900	104,3	934,6	7,093	1,124	52,64	935,7	6,893	1,127
950	110,1	991,0	7,154	1,134	55,54	992,3	6,954	1,137
1000	115,8	1048,0	7,213	1,143	58,43	1049,4	7,013	1,146
1050	121,6	1105,4	7,260	1,152	61,32	1106,9	7,069	1,155
1100	127,4	1163,2	7,323	1,161	64,21	1164,8	7,123	1,163
1150	133,1	1221,4	7,374	1,169	67,10	1223,2	7,175	1,171
1200	138,9	1280,1	7,424	1,176	69,99	1281,9	7,225	1,178
1250	144,7	1389,1	7,472	1,188	72,87	1340,9	7,273	1,185
1300	150,4	1398,4	7,519	1,190	75,75	1400,3	7,319	1,191

T, K	p = 10,0 MPa				p = 20,0 MPa			
	<i>v</i>	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>c_p</i>	<i>v</i>	<i>i</i>	<i>s</i>	<i>c_p</i>
125	1,481	−27,3	3,835					
130	1,550	−17,2	3,915					
135	1,636	−6,1	3,999	2,320				
140	1,744	6,0	4,086	2,506	1,497	1,4	3,939	1,853
145	1,880	19,0	4,177	2,682	1,549	10,8	4,006	1,912
150	2,053	32,8	4,271	2,832	1,606	20,5	4,071	1,951
160	2,521	61,7	4,457	2,874	1,737	40,2	4,198	1,988
170	3,092	88,8	4,622	2,508	1,890	60,1	4,319	1,986
180	3,660	111,8	4,753	2,114	2,063	79,8	4,432	1,953
190	4,187	131,5	4,860	1,836	2,253	99,0	4,536	1,893
200	4,674	148,8	4,949	1,650	2,454	117,6	4,631	1,814
210	5,130	164,6	5,026	1,522	2,661	135,4	4,717	1,728
220	5,561	179,4	5,095	1,431	2,870	152,2	4,796	1,643
230	5,973	193,4	5,157	1,363	3,078	168,3	4,867	1,567
240	6,369	206,7	5,214	1,311	3,283	183,6	4,932	1,501
250	6,753	219,6	5,266	1,271	3,485	198,3	4,992	1,444
260	7,128	232,2	5,315	1,239	3,684	212,5	5,048	1,396
270	7,493	244,4	5,362	1,213	3,879	226,2	5,100	1,355
280	7,852	256,4	5,406	1,191	4,071	239,6	5,149	1,321
290	8,204	268,3	5,447	1,173	4,260	252,7	5,195	1,291
300	8,551	279,9	5,486	1,158	4,446	265,5	5,238	1,266
310	8,894	291,4	5,524	1,146	4,629	278,0	5,279	1,245
320	9,232	302,8	5,560	1,135	4,810	290,4	5,318	1,226
330	9,567	314,1	5,595	1,125	4,989	302,6	5,356	1,210
340	9,898	325,3	5,629	1,117	5,167	314,6	5,392	1,196
350	10,23	336,5	5,661	1,110	5,342	326,5	5,426	1,184
375	11,04	364,0	5,737	1,096	5,774	355,8	5,507	1,159
400	11,84	391,3	5,807	1,087	6,197	384,5	5,581	1,141
425	12,62	418,4	5,873	1,080	6,613	412,8	5,650	1,128
450	13,40	445,3	5,935	1,076	7,024	440,9	5,715	1,119
475	14,17	472,2	5,993	1,074	7,429	468,8	5,775	1,122
500	14,94	499,0	6,048	1,073	7,831	496,6	5,831	1,108
550	16,46	552,7	6,150	1,075	8,623	551,8	5,937	1,104
600	17,97	606,6	6,244	1,080	9,403	607,0	6,033	1,104
650	19,46	660,8	6,331	1,087	10,17	662,3	6,121	1,108
700	20,95	715,3	6,412	1,096	10,94	717,9	6,204	1,114
750	22,43	770,3	6,488	1,105	11,70	773,7	6,281	1,121
800	23,90	825,8	6,559	1,114	12,45	829,9	6,353	1,128
850	25,37	881,8	6,627	1,124	13,20	886,5	6,422	1,136
900	26,83	938,2	6,691	1,133	13,94	943,5	6,487	1,144

T, K	p = 10,0 MPa				p = 20,0 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
950	28,29	994,9	6,753	1,142	14,68	1000,9	6,549	1,152
1000	29,75	1052,4	6,812	1,151	15,42	1058,7	6,608	1,160
1050	31,21	1110,1	6,868	1,159	16,16	1116,9	6,665	1,167
1100	32,66	1168,2	6,922	1,167	16,90	1175,4	6,720	1,174
1150	34,11	1226,7	6,974	1,174	17,64	1234,3	6,772	1,181
1200	35,56	1285,6	7,024	1,181	18,37	1293,5	6,822	1,187
1250	37,01	1344,8	7,073	1,188	19,10	1353,0	6,871	1,193
1300	38,46	1404,4	7,120	1,194	19,83	1412,8	6,918	1,199

T, K	p = 50,0 MPa				p = 100,0 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
180	1,484	79,8	4,151	1,598				
190	1,541	95,7	4,237	1,580				
200	1,601	111,4	4,317	1,557				
210	1,662	126,8	4,392	1,533				
220	1,725	142,0	4,463	1,509				
230	1,789	157,0	4,530	1,485				
240	1,855	171,7	4,593	1,461				
250	1,922	186,2	4,652	1,438	1,473	212,8	4,428	1,371
260	1,990	200,5	4,708	1,415	1,505	226,4	4,482	1,355
270	2,059	214,6	4,761	1,392	1,536	239,9	4,533	1,340
280	2,128	228,4	4,811	1,371	1,569	253,2	4,582	1,327
290	2,197	242,0	4,859	1,351	1,601	266,4	4,628	1,315
300	2,267	255,4	4,905	1,331	1,633	279,5	4,672	1,303
310	2,337	268,6	4,948	1,313	1,666	292,5	4,714	1,292
320	2,406	281,6	4,989	1,297	1,699	305,4	4,755	1,282
330	2,476	294,5	5,029	1,282	1,732	318,1	4,795	1,272
340	2,546	307,3	5,067	1,268	1,765	330,8	4,832	1,263
350	2,615	319,9	5,103	1,255	1,798	343,4	4,869	1,254
375	2,788	350,9	5,189	1,227	1,881	374,5	4,955	1,234
400	2,960	381,3	5,267	1,206	1,964	405,1	5,034	1,217
425	3,131	411,2	5,340	1,189	2,048	435,4	5,107	1,203
450	3,301	440,8	5,408	1,176	2,131	465,3	5,176	1,192
475	3,469	470,1	5,471	1,167	2,214	495,0	5,240	1,182
500	3,636	499,1	5,531	1,159	2,296	524,4	5,300	1,175
550	3,968	556,8	5,641	1,154	2,460	583,0	5,412	1,167
600	4,297	614,3	5,741	1,148	2,624	641,2	5,513	1,164
650	4,622	671,7	5,833	1,148	2,787	699,4	5,606	1,165
700	4,944	729,1	5,918	1,150	2,950	757,7	5,693	1,168
750	5,263	786,7	5,997	1,154	3,113	816,3	5,774	1,173
800	5,580	844,6	6,072	1,159	3,275	875,1	5,850	1,179

cd. tab. 29.15

T, K	$p = 50,0 \text{ MPa}$				$p = 100,0 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
850	5,894	902,7	6,143	1,165	3,437	934,2	5,921	1,185
900	6,206	961,1	6,209	1,171	3,598	993,6	5,989	1,192
950	6,516	1019,8	6,272	1,177	3,759	1053,3	6,054	1,198
1000	6,825	1078,8	6,333	1,183	3,919	1113,3	6,115	1,204
1050	7,132	1138,1	6,391	1,189	4,079	1173,7	6,174	1,210
1100	7,437	1197,7	6,446	1,195	4,238	1234,4	6,231	1,215
1150	7,741	1257,5	6,499	1,200	4,396	1295,3	6,285	1,220
1200	8,043	1317,6	6,550	1,205	4,554	1356,4	6,337	1,225
1250	8,345	1377,9	6,599	1,210	4,711	1417,8	6,387	1,230
1300	8,646	1438,5	6,647	1,214	4,868	1479,4	6,435	1,234

SPIS RZECZY

Wstęp	5
1. Oznaczenia podstawowe	6
2. Pojęcia podstawowe	8
2.1. Znamiona stanu, stan ciała, równanie stanu	8
2.2. Ciśnienie	9
2.3. Czynn timermodynamiczny	13
2.4. Równanie Clapeyrona stanu gazu doskonałego i półdoskonałego	14
2.5. Mieszaniny (roztwory)	15
2.6. Przemiany termodynamiczne	18
3. Praca	19
4. Bilans energii	24
5. Pierwsza zasada termodynamiki (I z.t.)	29
6. Ciepło właściwe (pojemność cieplna właściwa)	32
6.1. Gazy doskonałe	33
6.2. Gazy półdoskonałe	34
7. Energia wewnętrzna (entermia), entalpia oraz zależności między c_p i c_v	37
8. Przemiany charakterystyczne	40
8.1. Przemiana izochoryczna ($V = \text{idem}$)	41
8.2. Przemiana izobaryczna ($p = \text{idem}$)	41
8.3. Przemiana izotermiczna ($T = \text{idem}$)	42
8.4. Przemiana adiabatyczna	43
8.5. Przemiana politropowa	46
8.5.1. Zestawienie wybranych przemian politropowych	49
8.5.2. Wybrane zależności między parametrami określającymi stany skrajne 1–2 dla przemian politropowych	49
9. Entropia	52
10. Odwzorowanie przemian charakterystycznych i ciepła właściwego w układzie $T-s$	56
11. Obiegi	60
11.1. Silnik obiegowy i urządzenie obiegowe	60
11.2. Sprawność obiegów prawobieżnych (silnikowych)	62
11.3. Sprawność termiczna obiegów lewobieżnych	63
11.3.1. Sprawność chłodzenia obiegów chłodniczych	63
11.3.2. Sprawność termiczna pompy grzewczej (pompy ciepła)	64
11.4. Obieg Carnota	64
12. Druga zasada termodynamiki (II z.t.)	66
12.1. Zjawiska odwracalne i nieodwracalne	68

12.2. Praca maksymalna; prawo Gouya-Stodoli	71
12.3. Egzergia	72
13. Pary	77
13.1. Przemiany charakterystyczne dla pary wodnej; wykresy i tablice parowe	81
13.1.1. Przemiana izobaryczna	84
13.1.2. Przemiana izochoryczna	85
13.1.3. Przemiana izotermiczna	88
13.1.4. Przemiana adiabaticzna (bez tarcia)	88
13.1.5. Dławienie	88
13.1.5.1. Adiabaticzne dławienie izoenergetyczne	88
13.1.5.2. Adiabaticzne dławienie izentalpowe	89
13.1.6. Wykresy i tablice parowe	89
13.1.7. Wykres parowy $T-s$ dla ilości czynnika różnej od 1 kg	90
13.1.8. Wartości entalpii na wykresie $T-s$	91
14. Gazy	93
14.1. Statystyczna interpretacja właściwości gazów doskonałych i półdoskonałych	93
14.1.1. Ciśnienie	95
14.1.2. Energia kinetyczna cząsteczek; równanie stanu Clapeyrona	96
14.1.3. Energia wewnętrzna gazu, stopnie swobody ruchu cząsteczek	97
14.1.4. Ciepło właściwe c_v (właściwa pojemność cieplna); wykładnik k adiabaty	99
14.1.4.1. Gazy doskonałe	99
14.1.4.2. Gazy półdoskonałe	100
14.1.5. Zjawiska przenoszenia w gazach	104
14.1.5.1. Dyfuzja	104
14.1.5.2. Tarcie wewnętrzne w gazach	106
14.1.5.3. Współczynnik λ przewodzenia ciepła w gazach	109
14.1.5.4. Przewodzenie ciepła i tarcie w gazach o bardzo niskich ciśnieniach	112
14.2. Równanie van der Waalsa	113
14.2.1. Równanie stanów odpowiednich	117
14.2.2. Analiza przebiegu izoterm van der Waalsa i porównanie z przebiegiem rzeczywistym	118
14.3. Inne równania stanu gazów	120
14.3.1. Mieszaniny gazów, prawo Leduca, stałe zastępcze	121
14.4. Termodynamiczne zależności ogólne	123
14.4.1. Entalpia gazu rzeczywistego	124
14.4.2. Energia wewnętrzna gazu rzeczywistego	125
14.4.3. Entropia gazu rzeczywistego	129
14.4.4. Ciepło właściwe (właściwa pojemność cieplna) c_p , c_v i $(c_p - c_v)$ gazów rzeczywistych	130
14.5. Zjawisko Joule'a-Thomsona	134
14.6. Równanie Clapeyrona-Clausiusa	136
14.6.1. Równanie linii nasycenia $p_n = p_n(T_n)$	137
14.6.2. Ciepło przemiany fazowej	137
15. Ciecze i ciała stałe	139
15.1. Ciecze, gazy, ciała stałe	139
15.2. Napięcie powierzchniowe	140
15.2.1. Ciśnienie wywołane napięciem powierzchniowym	142
15.2.2. Włoskowatość	143
15.3. Ciepło izotermicznego odparowania nad zakrzywionym meniskiem cieczy	144
15.4. Ciśnienie pary nasyconej nad zakrzywionym meniskiem	146

16.	Gazy wilgotne	147
16.1.	Wilgotność gazu; stopień zawilżenia	149
16.2.	Wpływ wysokich ciśnień	150
16.3.	Równanie stanu, entalpia i energia wewnętrzna	151
16.3.1.	Równanie Clapeyrona dla powietrza wilgotnego	151
16.3.2.	Entalpia i energia wewnętrzna gazu wilgotnego	152
16.4.	Wykres $i-X$ powietrza wilgotnego	154
16.5.	Przemiany izobaryczne powietrza wilgotnego	156
16.5.1.	Izobaryczne ochładzanie powietrza przy stałym X	156
16.5.2.	Izobaryczne dowilżanie powietrza wilgotnego wodą lub parą wodną	157
16.5.3.	Mieszanie dwu strumieni powietrza wilgotnego	158
16.5.4.	Psychrometr Augusta	161
16.5.5.	Suszenie	162
17.	Termodynamika przepływów	164
17.1.	Bilans energii	164
17.2.	Prędkość przepływu	165
17.3.	Wpływ tarcia	166
17.4.	Kształt kanału	168
17.5.	Strumień substancji (natężenie przepływu)	171
17.6.	Adiabatyczny przepływ z tarcie w rurociągu o stałym przekroju — krzywa Fanno.	175
17.7.	Fale ciśnienia	177
17.7.1.	Fala czołowa	177
17.7.2.	Fala uderzeniowa prosta	178
17.8.	Przepływ przez dysze	181
17.8.1.	Dysza Bendemann	181
17.8.1.1.	Ekspansja swobodna za dyszą	182
17.8.2.	Dysza de Laval	184
17.9.	Równanie energetyczne przepływu	188
17.9.1.	Równanie Bernoulliego	189
17.9.2.	Wypływ adiabatyczny	190
17.9.3.	Zwężka miernicza	191
17.10.	Straty ciśnienia w rurociągach	197
17.10.1.	Straty ciśnienia w rurociągach krótkich	198
17.10.2.	Straty ciśnienia w rurociągach długich	199
17.10.3.	Miejscowe straty ciśnienia	200
17.11.	Przepustowość rurociągów	200
17.12.	Zjawiska związane z oddziaływaniem strugi	202
17.12.1.	Dynamiczne działanie strugi	202
17.12.2.	Ssące działanie strugi	207
18.	Spalanie	211
18.1.	Paliwa stałe i ciekłe	212
18.2.	Paliwa gazowe	215
18.3.	Ciepło spalania paliw i wartość opałowa	218
18.4.	Spalanie niezupełne	219
18.5.	Kontrola spalania	222
18.5.1.	Maksymalny udział objętościowy dwutlenku węgla w spalinach	222
18.5.2.	Równanie spalania paliwa bez przesypu ($x = 0$), gdy jedynym produktem niezupełnego spalania jest tlenek węgla	222
18.5.3.	Wykresy spalania Ostwalda i Buntego	224

19. Elementy termodynamiki chemicznej, trzecia zasada termodynamiki	236
19.1. Entalpia tworzenia	236
19.2. Chemiczna reakcja standardowa	241
19.2.1. Entalpia i entropia reakcji standardowej, prawo Kirchhoffa	241
19.2.2. Ciepło reakcji standardowej — wartość opałowa paliw — entalpia chemiczna	243
19.2.3. Praca maksymalna reakcji standardowej, entalpia swobodna	244
19.3. Bilans energii układów ze spalaniem	246
19.4. Trzecia zasada termodynamiki	248
19.4.1. Wpływ ciśnienia i temperatury na pracę maksymalną reakcji standardowej	248
19.4.2. Twierdzenie (teoremat) Nernsta	250
19.4.3. Postulat Plancka	251
19.4.4. Konsekwencje trzeciej zasady termodynamiki	252
19.5. Statystyczna metoda obliczania entropii chemicznej	254
19.6. Roztwory	255
19.6.1. Częstkowe wielkości właściwe	255
19.6.2. Roztwór doskonały	258
19.6.3. Roztwór rozcieńczony	259
19.6.4. Potencjał chemiczny	260
19.6.5. Reguła faz Gibbsa	263
19.6.6. Aktywność ciśnieniowa	264
19.6.7. Roztwory ciał stałych w cieczach	269
19.7. Stała równowagi chemicznej	271
20. Podstawy termodynamiki procesów nierównowagowych	274
20.1. Lokalna równowaga termodynamiczna	276
20.2. Druga zasada termodynamiki lokalna	277
20.3. Liniowe równania fenomenologiczne	279
20.3.1. Równania dotyczące przepływów uogólnionych	279
20.3.2. Równania dotyczące bodźców uogólnionych	282
20.4. Zasada wzajemności	282
20.5. Przykłady ogólne	283
20.5.1. Jednoosiowe przekazywanie ciepła — uogólnione bodźce, przepływy, źródło entropii, funkcja dysypacyjna	283
20.5.2. Określenie zależności między fenomenologicznymi współczynnikami L_{ab} i K_{ab} dla dwu niezależnych bodźców	284
21. Siłownia parowa	285
21.1. Idealna siłownia parowa	287
21.2. Sprawność siłowni rzeczywistej	290
21.3. Polepszenie sprawności obiegu C–R	292
21.3.1. Obniżenie ciśnienia za turbiną	292
21.3.2. Podwyższenie ciśnienia i temperatury w kotle	293
21.3.3. Przegrzewanie międzystopniowe	293
21.3.4. Karnotyzacja obiegu Clausiusa-Rankine'a	294
21.3.5. Obiegi regeneracyjne	296
21.3.6. Gospodarka skojarzona	300
21.4. Polepszenie sprawności kotła	300
22. Sprężarki (kompresory)	303
22.1. Sprężarki tłokowe	303
22.1.1. Sprawność sprężarki	305
22.1.2. Zdolność zassania sprężarki tłokowej	307
22.1.3. Praca sprężania	309
22.1.4. Sprężarki wielostopniowe	310

22.2.	Sprężarki rotodynamiczne	312
22.2.1.	Sprężarki promieniowe	313
22.2.2.	Sprężarki osiowe	314
22.3.	Zakresy stosowania różnych typów sprężarek	315
23.	Silniki parowe	315
23.1.	Tłokowe silniki parowe	316
23.2.	Turbiny	318
24.	Urządzenia chłodnicze (ziębnicze); pompy ciepła	321
24.1.	Sprężarkowe urządzenia chłodnicze	322
24.1.1.	Sposoby polepszania sprawności chłodzenia	328
24.2.	Absorpcyjne urządzenia chłodnicze	331
24.2.1.	Schemat i działanie absorpcyjnego urządzenia chłodniczego dwuskładnikowego	333
24.2.2.	Absorpcyjne urządzenia chłodnicze trójskładnikowe (z tzw. gazem obojętnym)	335
24.3.	Chłodziarki gazowe	338
24.3.1.	Obieg Joule'a	338
24.3.2.	Obieg Stirlinga	340
24.4.	Chłodzenie kaskadowe	342
24.5.	Pompy ciepła	343
25.	Skraplanie gazów	345
25.1.	Minimalny wkład pracy podczas skraplania gazów	346
25.2.	Skraplanie metodą Lindego	346
25.2.1.	Skraplanie w aparacie Lindego z oziębiaczem	349
25.3.	Skraplanie metodą Claude'a-Heylandta	350
25.4.	Skraplanie metodą Kapicy	352
25.5.	Rozdział składników skroplonych roztworów	353
26.	Siłownie turbogazowe	354
26.1.	Obieg Braytona-Armengauda	355
26.2.	Obieg Ericsona	357
26.3.	Obieg porównawczy silnika odrzutowego	359
26.4.	Inne zastosowania silników turbogazowych	363
27.	Tłokowe silniki spalinowe	363
27.1.	Silniki gaźnikowe z zapłonem iskrowym	363
27.1.1.	Obieg porównawczy Otto	365
27.2.	Silniki z zapłonem samoczynnym (wysokoprężne)	368
27.2.1.	Silnik Diesla klasyczny (sprężarkowy)	368
27.2.2.	Silnik wysokoprężny z pompą wtryskową	370
27.3.	Porównanie sprawności obiegów Otto, Diesla i Seiligera-Sabathego	372
27.4.	Sprawność silników rzeczywistych	374
28.	Metody bezpośredniego wykorzystania ciepła do wytwarzania energii elektrycznej	375
28.1.	Generatory magnetoplazmodynamiczne (MPD)	376
28.2.	Generatory termoelektryczne	377
28.3.	Generatory termioniczne	377
28.4.	Ogniwa paliwowe	378
	Literatura	379
29.	Dodatek (tabele)	380
29.1.	Termodynamiczne właściwości gazów	380
29.2.	Termodynamiczne właściwości różnych ciał	381
29.3.	Średnie ciepło właściwe c_p i c_v gazów	387
29.4.	Średnie ciepło właściwe gazów przy stałym ciśnieniu	387
29.5.	Średnie ciepło właściwe gazów przy stałej objętości	388

29.6. Parametry graniczne nasyconej pary wodnej	389
29.7. Parametry wody i przegrzanej pary wodnej	394
29.8. Parametry stanów granicznych nasyconej pary amoniaku	405
29.9. Termodynamiczne parametry par nasyconych azotu na liniach stałego stopnia suchości	406
29.10. Termodynamiczne parametry ciekłego i gazowego azotu	408
29.11. Termodynamiczne parametry par nasyconych tlenu na liniach stałego stopnia suchości $x = 0$ oraz $x = 1$	420
29.12. Termodynamiczne parametry gazowego tlenu	424
29.13. Termodynamiczne parametry par nasyconych powietrza na liniach stałego stopnia suchości $x = 0$ oraz $x = 1$	433
29.14. Entalpia i entropia powietrza w obszarze dwufazowym	436
29.15. Termodynamiczne parametry ciekłego i gazowego powietrza	438

Załączniki (pod opaską)

1. Wykres $i-s$ dla pary wodnej
2. Wykres $i-x$ dla wilgotnego powietrza
3. Wykres $i-lgp$ dla amoniaku





BIBLIOTEKA GŁÓWNA

283355 / 54

Waga 27 145 000,-

ISBN 83-7085-063-4