

skrypty

EUGENIUSZ KALINOWSKI

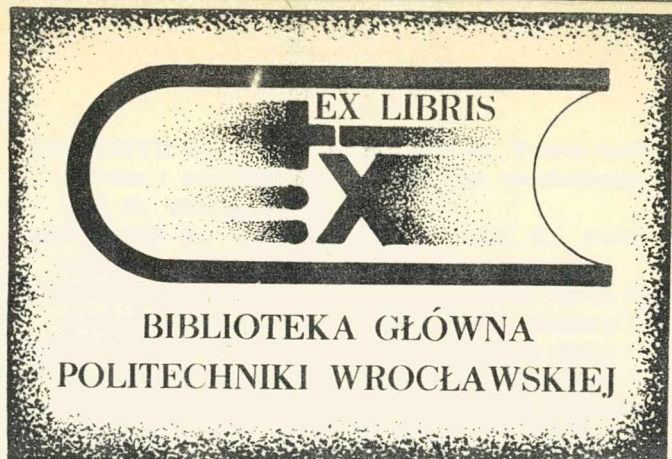
TERMODYNAMIKA
ZAGADNIENIA WYBRANE

WROCŁAW 1984

NIKA
WSKA

skrypty

W SPRZEDAŻY:



Wrocław 1973	29,—
DZIAMA A., <i>Wprowadzenie do metodologii konstruowania maszyn</i> , Wrocław 1978	14,—
GABRYSZEWSKA B., PSZONKA A., <i>Mechanika, cz. II, Kinematyka i dynamika</i> , Wrocław 1978	11,—
GABRYSZEWSKI Z., <i>Teoria sprężystości</i> , Wrocław 1977	24,—
GOLIŃSKI J., TROSKOŁAŃSKI A., <i>Zarys dynamiki gazów</i> , Wrocław 1970	20,—
GOŁĄBEK A., <i>Wybrane zagadnienia z eksploatacji pojazdów samochodowych</i> , Wrocław 1975	15,—
GOŁASKI L., PILCER S., <i>Metody laboratoryjne badań wytrzymałościowych</i> , Wrocław 1979	16,—
<i>Instrukcja do laboratorium z pomiarów warsztatowych</i> , Praca zbiorowa pod red. H. BARTOSZEWICZA, wyd. II popr., Wrocław 1976	35,—
JĘDRYSZEK J., WYSZYŃSKI R., <i>Obliczenia wybranych elementów turbin parowych</i> , Wrocław 1977	25,—
KOBIELAK T., <i>Identyfikacja własności dynamicznych układów mechanicznych</i> , Wrocław 1977	12,—
KOLANEK C., TEISSEYRE A., WALKOWIAK W., <i>Mechanika układów korbowych maszyn tłokowych</i> , Wrocław 1977	42,—
KOLANEK C., KUŚMIDROWICZ J., TEISSEYRE A., <i>Obliczenia cieplne silników wysokoprężnych</i> , Wrocław 1976	11,—
KRUCZEK S., SIKORSKI W., <i>Przygotowanie paliwa</i> , Wrocław 1979	25,—
KULISIEWICZ M., PIESIAK S., <i>Identyfikacja własności dynamicznych konstrukcji mechanicznych</i> , Wrocław 1975	17,—
LAWROWSKI Z., <i>Metodyczny zbiór zadań z rysunku technicznego</i> , wyd. II popr., Wrocław 1973	13,—
LAWROWSKI Z., <i>Obliczenia konstrukcyjne zespołów maszynowych przy użyciu maszyn cyfrowych</i> , Wrocław 1977	35,—
	24,—
	14,—
	21,—
	23,—
	60,—

Politechnika Wrocławska



Eugeniusz Kalinowski

Termodynamika
Zagadnienia wybrane

Wydanie II poprawione

Wrocław 1984

Skrypt jest przeznaczony jako pomoc naukowa dla studentów Wydziału Mechaniczno-Energetycznego oraz innych osób zajmujących się techniką ciepłą. Jest on poszerzeniem i uzupełnieniem wiadomości zawartych w skryptach *Termodynamika techniczna* [8] i *Przekazywanie ciepła* [7]

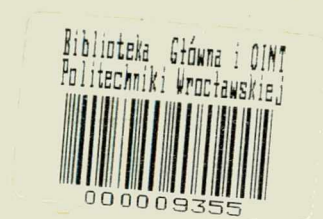
Opiniodawca
Stanisław Jerzy GDULA

Opracowanie redakcyjne
Teresa JARMAKOWICZ

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1984



240495L/1



WYDAWNICTWO POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Nakład 700 + 75 egz. Ark. wyd. 17,2. Ark. druk. 133/8. Papier offset. kl III, 70 g, B1
Oddano do druku w marcu 1984 r. Druk ukończono we wrześniu 1984 r.
Zakład Graficzny Politechniki Wrocławskiej. Zam. 2527/84 — U-7 — Cena zł 86,—

Awc. 432/V/84

WSTĘP

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

Termodynamika dzieli się na teoretyczną, techniczną i chemiczną. Termodynamika techniczna i chemiczna noszą nazwę stosowanej, 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 drobni lub ośrodki o ich niezbyt dużej gęstości lepiej opisywać za pomocą metod statystycznych. W tym przypadku sprawdzenia doświadczalnemu podlega wynik rozważań statystycznych.

Podstawowe prawa termodynamiki są znane od dawna w postaci pierwszej, drugiej i trzeciej zasady termodynamiki. Wprowadzono później także nazwę zerowej zasady termodynamiki dla zjawiska wyrównywania temperatury. ciążących do równowagi termicznej.

Za 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 doskonalone 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, Afanasjewa, Planck, Caratheodory, 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.

Poleca się przypomnienie wiadomości ze skryptów: Termodynamika techniczna [8] oraz Przekazywanie ciepła [7]. W opracowaniu jest skrypt z zadaniami z termodynamiki, dotyczący wszystkich trzech części ([7], [8] oraz niniejszego skryptu). Z tego względu, oprócz nielicznych, nie podano tutaj przykładów obliczeniowych.

Skrót T.T. lub P.C. w tekście, przy powoływaniu się na numer wzoru, rozdziału itp., oznacza wzór o tym numerze w skryptach: Termodynamika techniczna lub Przekazywanie ciepła.

1. GAZY

W części I skryptu (T.T.) omawialiśmy przede wszystkim fenomenologiczne (makroskopowe) właściwości gazów doskonałych i półdoskonałych. Z gazów rzeczywistych omawialiśmy system H_2O , tj. proces izobarycznego powstawania pary z cieczy, oraz właściwości tego systemu, wykresy i tablice. Celem omawianego rozdziału jest uzupełnienie i poszerzenie wiedzy o gazach.

1.1. 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 cząstkami, znajdują się w ciągłym ruchu. Każda cząstka stara się poruszać ruchem prostoliniowym, lecz na skutek licznych zderzeń zmienia tor, przez co ruch jej jest chaotyczny.

Części prostoliniowe toru poruszania się cząstki stanowią o jej tzw. drodze swobodnej (drodze swobodnego przelotu). Na podstawie nie przytoczonych tu wywodów średnią drogę l_0 swobodnego przelotu można obliczyć ze wzoru (1.1), w którym d - średnica czynna cząsteczki^{*)}, N_0 zaś - liczba cząstek w jednostce objętości. Dane liczbowe zestawiono w tabeli 1.1.

$$l_0 = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 N_0} \quad (1.1)^{**})$$

Poruszające się chaotycznie cząstki mają różne prędkości. Opierając się na rachunku prawdopodobieństwa, Maxwell wyznaczył jakie liczby dN

*) Nieraz interpretuje się atomy lub cząsteczki jako sprężyste kulki - nie jest to zbyt ściśle, gdyż cząstki zbliżając się mniej niż $r_0 = d/2$ (rys. 1.1) z dużą siłą odpychają się i siła ta rośnie w miarę zmniejszania odległości r . W wyniku działania tych sił cząstki zmieniają kierunek ruchu; r_0 daje tylko pewne wyobrażenie o rozmiarach cząstki.

**) Ze wzoru (1.1) wynika, że dla danego gazu w stałej objętości, średnia droga l_0 wolnego przelotu nie zależy od temperatury tylko od liczby cząstek w jednostce objętości. W rzeczywistości droga l swobodnego przelotu zależy w pewnym stopniu od temperatury i można ją obliczyć ze wzoru $l = l_0(T/(C + T))$, w którym C jest stałą Sutherlanda, różną dla różnych gazów, dla azotu $C = 102,7$. Liczba N_0 cząstek w gazie o stałej temperaturze jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia, czyli

$$\frac{l_{01}}{l_{02}} = \frac{N_{02}}{N_{01}} = \frac{P_2}{P_1} \quad (a)$$

cząstek, które w zbiorze N poruszają się z prędkościami zawartymi w przedziale prędkości $dw = w_2 - w_1$. Wprowadźmy nową bezwymiarową wielkość prędkości w_b , jako

$$w_b = \frac{w}{w_p}, \quad (1.2)$$

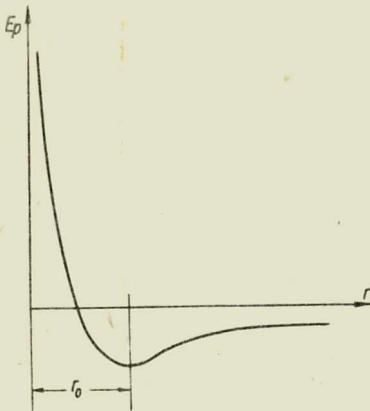
przy czym w - prędkość rzeczywista,
 w_p - jest to tzw. prędkość najbardziej prawdopodobna,
 wtedy wzór rozkładu prędkości według Maxwella ma postać

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dw_b} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} w_b^2 e^{-w_b^2}. \quad (1.3)$$

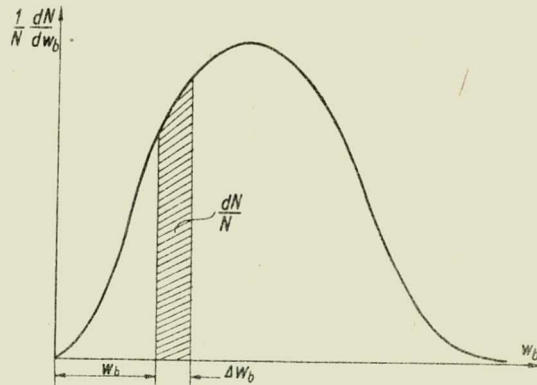
T a b e l a 1.1

Średnia droga l_0 wolnego przeletu;
 czynna średnica d cząsteczek dla różnych gazów
 o ciśnieniu 1020 hPa (760 Tr) i 0 °C

Gaz	Symbol	$10^5 l_0$ (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



Rys. 1.1. Energia potencjalna cząstki w zależności od odległości r od drugiej cząstki



Rys. 1.2. Funkcja rozkładu prędkości cząstek według Maxwella

Opierając się na rozkładzie prędkości, można obliczyć, że:

a) prędkość najbardziej prawdopodobna

$$w_p = \sqrt{2RT} = 1,41 \sqrt{RT} , \quad (1.4)$$

b) prędkość średnia arytmetyczna

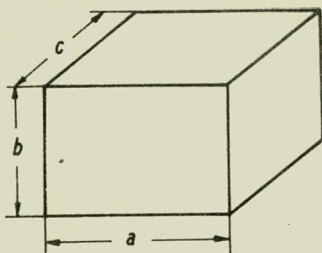
$$\bar{w} = \sqrt{8RT} = 1,60 \sqrt{RT} , \quad (1.5)$$

c) prędkość średnia kwadratowa

$$\bar{w}_k = \sqrt{(w^2)_{\text{śr}}} \approx 1,73 \sqrt{RT} . \quad (1.6)$$

1.1.1. Ciśnienie

Wyobraźmy sobie prostopadłościenną naczynię o boku a , b , c , wypełnioną jednorodnym gazem o liczbie N cząstek. 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. Cząstki 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. 1.3. Zbiornik prostopadłościenny o krawędziach a, b, c

Rozważania można prowadzić także następująco: cząstki odbite od ściany naczynia docierają do ściany przeciwległej, wracają i uderzają tę samą ścianę nie zmieniając prędkości (odbicia sprężyste). Cząstki wewnętrzne są w rzeczywistości przenośnikami działań dynamicznych z jednej ścianki na drugą. Siła K , z jaką strumień $\dot{m}$ masy działa na ściankę boczną

$$K = \dot{m} (\bar{w}_k - w') , \quad (1.7)$$

przy czym $\bar{w}_k$ - średnia prędkość cząstki padającej, a w' prędkość cząstki odbitej.

W naczyniu w jednostce objętości jest N_0 cząstek o masie μ jednej cząstki. Ponieważ w bezwładnym ruchu nie ma uprzywilejowanych kierunków działania przyjmujemy, że w kierunku naprzemianległych ścianek bocznych działa $1/3$ liczby $N = a \cdot b \cdot c \cdot N_0$ cząstek (zasada ekwipartycji), czyli strumień $\dot{m}$ masy cząstek uderzających na ściankę boczną o powierzchni $b \cdot c$

$$\dot{m} = a \cdot b \cdot c \cdot \frac{N_0}{3} \cdot \frac{\bar{w}_k}{2a} \mu . \quad (1.8)$$

W czasie 1 s cząstka przebywa drogę $\bar{w}$, składającą się z 2·s odcinków (tam i z powrotem), jeśli rozpatrujemy uderzenia cząstki w tę samą ściankę.

Ponieważ ciśnienie jest stosunkiem siły do powierzchni, więc

$$p = \frac{K}{b \cdot c} = \frac{a \cdot b \cdot c}{b \cdot c} \cdot \frac{N_0}{3} \cdot \frac{\bar{w}_k}{2a} (\bar{w}_k - w') \mu. \quad (1.9)$$

Rozpatrujemy sprężyste uderzenia cząstek o ścianę. Wtedy prędkość cząstki odbitej równa się prędkości padania ze zmienionym zwrotem, czyli

$$\bar{w}_k - w' = \bar{w}_k - (-\bar{w}_k) = 2\bar{w}_k. \quad (1.10)$$

Jeśli (1.10) wstawimy do (1.9) i uprościmy, to otrzymamy

$$p = \frac{1}{3} \cdot N_0 \cdot \bar{w}_k^2 \cdot \mu. \quad (1.11)$$

Ponieważ $N_0 \mu = \rho$ jest gęstością gazu, więc podstawowy wzór kinetycznej teorii gazów, wyrażający ciśnienie w zależności od prędkości cząstek, ma postać

$$p = \frac{1}{3} \rho \cdot \bar{w}_k^2. \quad (1.12)$$

Równanie to można zapisać jako funkcję średniej energii $E_{kc} = \mu \bar{w}_k^2 / 2$ kinetycznej jednej cząstki

$$p = \frac{1}{3} N_0 \cdot \frac{\mu \bar{w}_k^2}{2} = \frac{2}{3} N_0 E_{kc}. \quad (1.13)$$

1.1.2. Energia kinetyczna cząstek; równanie stanu Clapeyrona

Pomnóżmy równanie (1.12) przez objętość V, otrzymamy

$$pV = \frac{1}{3} V \cdot \rho \cdot \bar{w}_k^2. \quad (1.14)$$

Ponieważ $V\rho = m = VN_0\mu$, więc gdy $pV = mRT$, wówczas na podstawie T.T. - wzór (2.9), możemy napisać

$$pV = \frac{2}{3} \frac{VN_0 \mu \bar{w}_k^2}{2} = mRT = VN_0 \mu RT; \quad (1.15)$$

więc

$$\frac{\mu \bar{w}_k^2}{2} = \frac{2}{2} \mu RT = E_{kc}, \quad (1.16)$$

ponieważ masa jednej cząstki równa się $\mu = M/A$; przy czym M - liczba molarowa, A - liczba Avogadra, więc

$$E_{kc} = \frac{3}{2} \cdot \frac{MR}{A} \cdot T = \frac{3}{2} \cdot k'T, \quad (1.17)$$

gdzie

$$k' = \frac{MR}{A} = \frac{8,313 \cdot 10^3}{6,02310^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-20} \text{ J/K}$$

tzw. stała Boltzmannna.

Z równania (1.17) wynika, że średnia energia kinetyczna cząstki zależy tylko od temperatury gazu.

Stosując stałą k' Boltzmanna, równanie stanu Clapeyrona można zapisać w postaci

$$pV = N k' T, \quad (1.18)$$

przy czym N - liczba cząstek gazu.

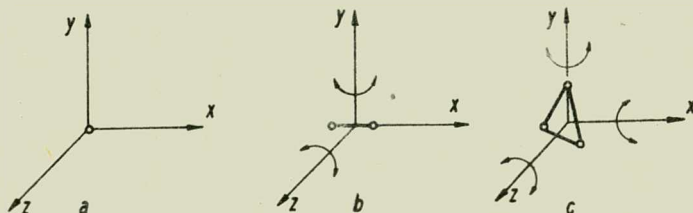
1.1.3. Energia wewnętrzna gazu; stopnie swobody ruchu cząsteczek

Gaz, w którym nie ma wzajemnego przyciągania cząsteczek i ich objętość własna jest pominięta (materialne 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

$$U = E_k = \frac{3}{2} N k' T = \frac{3}{2} N \mu RT. \quad (1.19)$$

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 kierunkami 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. 1.4 względem osi x). Gazy trójatomowe i o większej liczbie atomów mają 6 stopni swobody ruchu (3 ruchu



Rys. 1.4. Model gazu doskonałego; a - jednoatomowego, b - dwuatomowego, c - trójatomowego

postępowego i 3 ruchu obrotowego). Zgodnie z równaniem (1.19) energia wewnętrzna gazu doskonałego zależy tylko od temperatury (por. także T.T., wzór (7.12)). Aby zwiększyć energię wewnętrzną, należy podnieść temperaturę gazu, co jest równoznaczne (wzór (1.16)) ze zwiększeniem średniej energii kinetycznej cząstek. Można tego dokonać przez grzanie (zwiększa-

nie 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 (1.19) wzrost temperatury o 1° , czyli od temperatury T do temperatury $T+1$, zwiększy energię kinetyczną o

$$\Delta E_k = A \left[\frac{3}{2} k' (T + 1) - \frac{3}{2} k' T \right] = \frac{3}{2} A k'; \quad (1.20)$$

gdy temperatura wzrasta o 1 K wówczas, na każdy stopień swobody ruchu cząsteczek zawartych w 1 kmolu wypadnie

$$\frac{1}{2} A k' = \frac{1}{2} A \frac{MR}{A} = \frac{1}{2} \cdot 8315 \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K} \cdot \text{st. sw.}}. \quad (1.21)$$

Dla 1 cząsteczki gazu doskonałego można więc napisać

$$U_c = E_{kc} = i \frac{1}{2} \frac{MR}{A} T = \frac{1}{2} i k' T, \quad (1.22)$$

przy czym i - liczba stopni swobody ruchu cząsteczki.

Dalszym przybliżeniem do rzeczywistości jest umożliwianie ruchu drgającego (oscylacyjnego) atomów w cząsteczkach złożonych (patrz rys. 1.6).

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_{ksr} i potencjalną E_{psr} cząsteczek, to energia E_{os} oscylacji

$$E_{os} = E_{ksr} + E_{psr} = 2 E_{ksr}, \quad (1.23)$$

gdyż średnia energia kinetyczna równa się średniej energii potencjalnej w ruchu harmonicznym prostym.

Rozumując w ten sposób przyjmuje się, że ruch oscylacyjny cząstek 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. cząstkami szybkimi, które mają odpowiednią energię kinetyczną.

W gazie nie wszystkie cząstki są pobudzone do drgań oscylacyjnych. Im więcej cząstek szybkich (patrz funkcja rozkładu Maxwella), tym w wyższych temperaturach gazu, tym jest większa liczba cząstek pobudzonych.

Teoretycznie rzecz biorąc, do oscylacji będą pobudzone wszystkie atomy gazu wieloatomowego w nieskończenie wysokiej temperaturze. Gazy ponad dwuatomowe mogą mieć więcej niż 2 stopnie swobody ruchu oscylacyjnego (patrz tab. 1.2). Gazy jednoatomowe oscylacjom nie podlegają.

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 cząstek rzeczywistych wchodzi w razie potrzeby także ich energie pozamechaniczne.

1.1.4. Ciepło właściwe c_v (właściwa pojemność cieplna);
wykładnik k adiabaty

1.1.4.1. Gazy doskonałe

Zgodnie z równaniem (T.T., wzór (7.12)) dla gazów doskonałych

$$U = m c_v T = n M c_v T. \quad (1.24)$$

Zgodnie z równaniem (1.22) dla gazów doskonałych

$$U = E_k = \frac{1}{2} N k' T, \quad (1.25)$$

czyli dla gazów doskonałych ciepło właściwe w stałej objętości

$$M c_v = \frac{1}{2} \frac{N}{n} k' = \frac{1}{2} M R, \quad (1.26)$$

przy czym i - liczba stopni swobody ruchu postępowego i obrotowego. Ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu $c_{po} = R + c_{vo}$.

T a b e l a 1.2

Ciepło właściwe molowe $M c_v$ i $M c_p$ gazu doskonałego;

$$M c_v = i \cdot \frac{MR}{2} \left(\frac{MR}{2} = \frac{8,314}{2} = 4157 \text{ kJ/kmol K st. swob.} \right)$$

$$M c_p = M c_v + MR$$

Gaz	Stopnie swobody ruchu		Całkowita ilość i stopni swobody ruchu	$M c_v$	$M c_p$	$k = \frac{c_p}{c_v}$
	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

1.1.4.2. Gazy półdoskonałe

Na podstawie równania (T.T. - wzór (6.5)), dla gazów półdoskonałych

$$c_v = c_v(t) . \quad (1.27)$$

Na rysunku 1.5 przedstawiono zależność $c_p(t)$ dla gazów półdoskonałych.

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 $Mc_v \max$

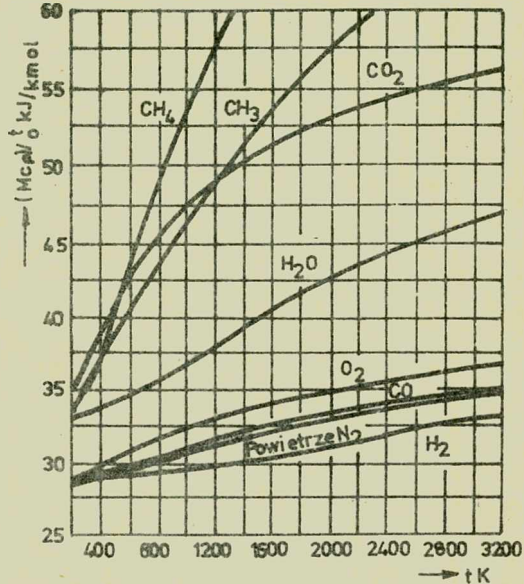
$$Mc_v \max = (i_p + i_r + 2f) \frac{1}{2} MR, \quad (1.28)$$

przy czym

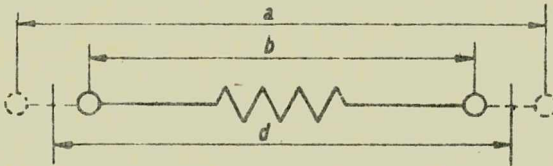
$i_p = 3$ liczba stopni swobody ruchu translacyjnego,

i_r - liczba stopni swobody ruchu rotacyjnego,

$2f$ - liczba stopni swobody ruchu oscylacyjnego.



Rys. 1.5. Średnie ciepło właściwe $Mc_p/0$ dla różnych gazów



Rys. 1.6. Ruch drgający (oscylacyjny) w cząsteczkach gazów dwuatomowych; a - położenie w maksymalnej odległości atomów, b - położenie w minimalnej odległości atomów, d - położenie równowagi

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 czy cząstki.

Kwant liczy się ze wzoru

$$E_v = h\nu, \quad (1.29)$$

przy czym h - stała Plancka,

ν - częstotliwość wysyłanych (lub pochłanianych) fal.

W rozpatrywanym makroskopowo gazie o odpowiednio wysokiej temperaturze jedna cząstka o zwiększonej o kwant energii ma niewielki wpływ na średnią energię mechaniczną (temperaturę) dużego zbioru cząstek, gdy jednak temperatury są niskie, wpływ ten jest większy.

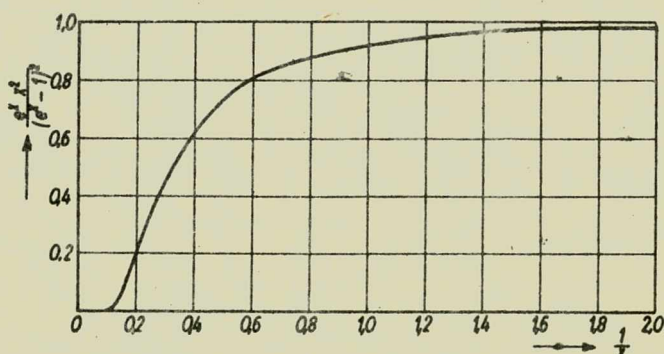
Na podstawie statystyki Plancka-Einsteina wzrost ciepła właściwego c_v , spowodowany ruchami oscylacyjnymi, można wyrazić równaniem

$$Mc_v \text{ osc} = P\left(\frac{h\nu}{kT}\right) + P\left(\frac{h\nu}{kT}\right) + \dots = \sum_{i=1}^{i=f} P\left(\frac{h\nu}{kT}\right), \quad (1.30)$$

w którym $P(h\nu)/(kT)$ jest tzw. funkcją Plancka.

Oznaczając $(h\nu)/k$ jako θ temperaturę kwantową, funkcję Plancka można przedstawić wzorem

$$P\left(\frac{\theta}{T}\right) = MR \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1\right)^2}. \quad (1.31)$$



Rys. 1.7. Funkcja Plancka

W cząsteczkach wieloatomowych, zależnie od temperatury kwantowej, mogą występować więcej niż 2 (1 oscylator harmoniczny) stopnie swobody ruchu oscylacyjnego (tab. 1.3).

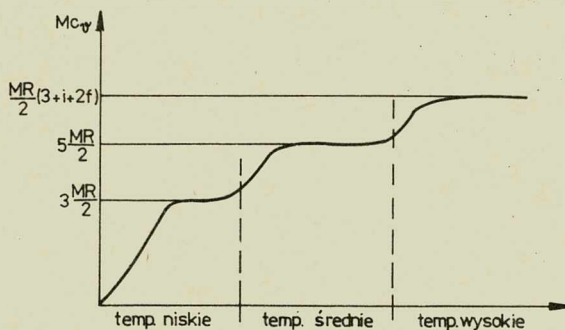
Mc_v w niskich temperaturach maleje do zera (tymczasem gaz przechodzi w fazę stałą). W temperaturach średnich wszystkie gazy wieloatomowe zachowują się jak jednoatomowe. Świadczy to o tym, że w tych temperaturach liczba cząstek szybkich jest tak mała, że nie pobudza cząsteczek nie tylko do drgań, lecz także do obrotu. W bardzo wysokich temperaturach następuje dysocjowanie cząsteczek gazu złożonego do jonów. Jony zachowują się jak oddzielne cząstki 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 $Mc_v = 2 \cdot 3 MR/2 = 6 MR/2$.

T a b e l a 1.3

Zestawienie liczby stopni swobody ruchu cząsteczek
i temperatury charakterystycznej $\theta = hv/k$

Liczba atomów	Gaz	Liczba stopni swobody ruchu			θ_i K
		translacyjny	rotacyjny 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
3	H ₂ O	3	3	1	2290
				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



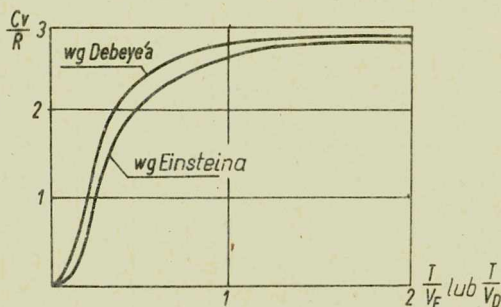
Rys. 1.8. Ogólna zależność od temperatury ciepła właściwego gazów wieloatomowych

Na rysunku 1.9 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 (T.T., wzór (7.18))

$$Mc_p = Mc_v + MR. \quad (1.31a)$$

patrz rys. 1.10.



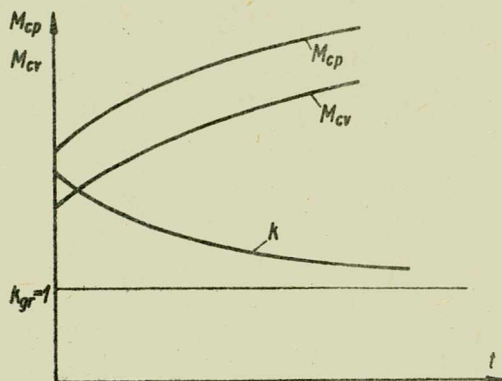
Rys. 1.9. Ciepło właściwe ciał w niskich temperaturach (według Einsteina i Debeye'a)

Ponieważ $c_v = c_v(t)$, więc $c_p = c_p(t)$. Stosunek $c_p/c_v = k$ jest wykładnikiem adiabaty

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{Mc_p}{Mc_v} = k. \quad (1.31b)$$

Jeśli przyjąć fenomenologiczną zależność c_p i c_v od temperatury (T.T., wzór (6.7) i (6.8)), to

$$k = \frac{c_{p0} + \alpha t + \beta t^2 + \dots}{c_{v0} + \alpha t + \beta t^2 + \dots}. \quad (1.31c)$$



Rys. 1.10. Ciepło właściwe Mc_v i Mc_p oraz wykładnik k adiabaty gazów półdoskonałych w zależności od temperatury (w zakresie temperatur średnich)

Wraz ze wzrostem temperatury wykładnik k maleje do granicy k_{gr} , w którym

$$k_{gr} = \lim_{T \rightarrow \infty} k = 1. \quad (1.31d)$$

Otrzymane zależności (1.31a-d) przedstawiono graficznie na rys. 1.10.

T a b e l a 1.4

Zestawienie określonych doświadczalnie wartości Mc_p , Mc_v 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

1.1.5. Zjawiska przenoszenia w gazach

Na skutek ruchu chaotycznego cząstki stale się przemieszczają. Ruch ten, wobec istniejącej różnicy gęstości gazu, jest powodem przemieszczania cząstek, tzw. dyfuzji. Także mechaniczne tarcie wewnętrzne w gazach i przewodnictwo cieplne są tłumaczone bezładnym ruchem cząstek. Wszystkie te zjawiska nazywa się zjawiskami przenoszenia.

1.1.5.1. Dyfuzja

Na podstawie obserwacji i doświadczeń, strumień $\dot{dm}$ substancji dyfundującej przez powierzchnię dF , gdy gradient gęstości na tej powierzchni wynosi $\partial \rho / \partial x$, wyraża się wzorem (prawo Ficka)

$$\dot{dm} = -D \frac{\partial \rho}{\partial x} dF. \quad (1.32)$$

Współczynnik D zwany stałą dyfuzji, zależy od ciśnienia i temperatury gazu^{*)}.

*) Dla dyfuzji pary wodnej ze zwierciadła cieczy do powietrza

$$D = \frac{0,078}{P} \left(\frac{T}{273} \right)^{1,89}. \quad (a)$$

Wynikowy strumień $\dot{dN}_x$ przekazywania cząstek przez element powierzchni dF

$$\dot{dN}_x = \dot{dN}_{Ix} - \dot{dN}_{IIx} = \frac{1}{6} \bar{w} (N_{OI} - N_{OII}) dF. \quad (1.36)$$

Ponieważ gęstość $\rho = N\mu$, przy czym μ jest masą jednej cząstki, więc mnożąc (1.36) obustronnie przez μ otrzymamy wartość strumienia substancji przemieszczającego się w kierunku osi x

$$\dot{dm} = \frac{1}{6} \bar{w} \mu (N_{OI} - N_{OII}) dF. \quad (1.37)$$

Wymiana liczby cząstek $N_{OI} - N_{OII}$, przypadająca na jednostkę objętości, dokonuje się na podwójnej drodze $2l_0$ swobodnego przelotu, czyli

$$N_{OII} - N_{OI} = \frac{dN_0}{dx} 2l_0, \quad (1.38)$$

przy czym dN_0/dx - gradient liczby cząstek; gdy μ jest stałe.

$$\mu \frac{dN_0}{dx} = \frac{d(\mu N_0)}{dx} = \frac{d\rho}{dx} \quad (1.39)$$

jest gradientem gęstości. Wstawiając (1.38) i (1.39) do (1.37) otrzymamy

$$\dot{dm} = -\frac{1}{3} \bar{w} l_0 \frac{d\rho}{dx} dF. \quad (1.40)$$

Porównując wzór (1.40) z (1.32) można napisać, że stała D dyfuzji

$$D = \frac{1}{3} \bar{w} l_0, \quad (1.41)$$

co za pomocą wzoru (1.1) można zapisać w postaci

$$D = \frac{\bar{w}}{3 \sqrt{2} \pi d^2 \cdot N_0}. \quad (1.42)$$

Ze wzoru (1.42) wynika, że stała dyfuzji zależy od średniej prędkości $\bar{w}$ cząstek, średnicy d ich oddziaływania i ich liczby N_0 w jednostce objętości. Wtedy, gdy dyfuzji podlegają cząstki o różnej średnicy, do wzoru (1.41) należy wstawić średnią arytmetyczną ich średnic $d = (d_1 + d_2)/2$.

Ponieważ w stałej objętości N_0 jest stałe, więc D jest wtedy proporcjonalne do $\bar{w}$, czyli zgodnie z wzorem (1.15) - do $\sqrt{T/\mu}$. Długość drogi swobodnej l_0 jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia (patrz odnośnik ³⁸⁸ do s.4 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 str. 15, wzór (a)). W gazach rozrzedzonych dyfuzja przebiega szybciej.

1.1.5.2. Tarcie wewnętrzne w gazach

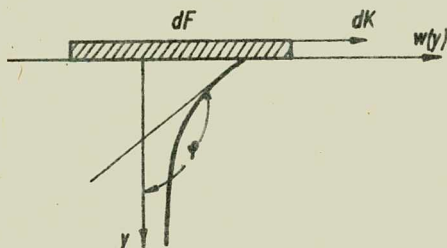
Zgodnie z równaniem Newtona (P.C, wzór (7.37)) opór siły dK tarcia, jaki stawia przesuwany na lepkiem płynie element powierzchni dF , jest przedstawiony za pomocą wzoru

$$dK = \eta \frac{\partial w}{\partial y} dF, \quad (1.43)$$

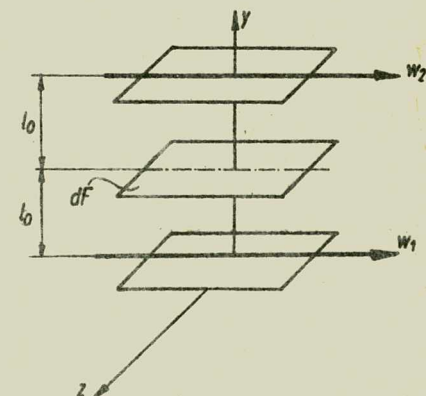
przy czym η - tzw. dynamiczny współczynnik lepkości,

$\partial w / \partial y$ - gradient prędkości względem kierunku y (patrz rys. 1.12), równy $\tan \varphi$.

Rozpatrzmy przesuwanie się warstw gazu z różnymi prędkościami (rys. 1.13).



Rys. 1.12. Rozkład prędkości $w(y)$ w płynie podczas przesuwania elementu dF z siłą dK po powierzchni płynu



Rys. 1.13. 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, oddległa od dolnej o dwie drogi swobodnego przelotu ($2l_0$), porusza się z prędkością w_2 . Przez pojęcie warstwy gazu należy tu rozumieć cząstki 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 cząstki gazu. Cząstki wylatujące z obu warstw, skierowane ku powierzchni dF , dotrą tam bez zderzeń.

Zgodnie z rozważaniami w p. 1.1.5.1, strumień $d\dot{N}_1$ cząstek z warstwy poruszającej się z prędkością w_1 , skierowany do elementu powierzchni dF (zgodnie z osią y),

$$d\dot{N}_1 = \frac{1}{6} N_0 \bar{w} dF. \quad (1.44)$$

Cząstki te przenoszą pęd d^2P_x w czasie $d\tau$, przy czym

$$d^2P_{x1} = d\dot{N}_1 \cdot m w_1 d\tau, \quad (1.45)$$

czyli

$$d^2P_{x1} = \frac{1}{6} N_{01} \mu \bar{w} \cdot w_1 dF d\tau. \quad (1.46)$$

($\bar{w}$ - jest średnią prędkością chaotycznego - maxwellowskiego - ruchu cząstek, w_1 - prędkością makroskopową w kierunku osi x).

Podobnie z warstwy poruszającej się z prędkością w_2 w kierunku dF przemieszczają się cząstki w ilości dN_2 , przenosząc pęd dP_{x2} . Przez analogię możemy napisać

$$d^2P_{x2} = dN_2 \mu w_2 d\tau = \frac{1}{6} N_{02} \mu \bar{w} w_2 dF d\tau. \quad (1.47)$$

W wyniku przenoszenia cząstek w górę i w dół pęd całkowity d^2P_x , przekazany w kierunku x ,

$$d^2P_x = d^2P_{x2} - d^2P_{x1} = \frac{1}{6} N_0 \mu \bar{w} (w_2 - w_1) dF d\tau. \quad (1.48)$$

Różnica prędkości $w_2 - w_1$ zachodzi na drodze $2l_0$, można ją więc przedstawić jako

$$w_2 - w_1 = \frac{dw}{dy} \cdot 2l_0. \quad (1.49)$$

Jeśli wstawimy (1.49) do (1.48), to otrzymamy

$$d^2P_x = \frac{1}{3} N_0 \mu l_0 \frac{dw}{dy} dF d\tau. \quad (1.50)$$

Ponieważ $N_0 \mu = \rho$ jest gęstością gazu, a siła jest pochodną pędu po długi czasu, więc

$$dK = \frac{d^2P_x}{d\tau} = \frac{1}{3} \rho l_0 \bar{w} \frac{dw}{dy} dF. \quad (1.51)$$

Z porównania (1.51) z (1.43) wynika, że

$$\eta = \frac{1}{3} \rho l_0 \bar{w}. \quad (1.52)$$

Współczynnik lepkości dynamicznej η zależy od gęstości ρ gazu, długości l_0 drogi swobodnego przeletu i średniej prędkości cząstek $\bar{w}$. Prędkość $\bar{w}$ zależy tylko od temperatury gazu, nie zależy od ciśnienia. Gęstość ρ w stałej temperaturze jest wprost proporcjonalna do ciśnienia, l_0 zaś (patrz odnośnik ^x) do wzoru (a)s.5) jest w stałej temperaturze odwrotnie proporcjonalne do ciśnienia. W danej temperaturze $\rho \cdot l_0 \cdot \bar{w}$ nie zależy więc od ciśnienia, czyli współczynnik lepkości gazu także nie powinien zależeć od ciśnienia. Doświadczenie (patrz tab. 1.5) w dużej mierze potwierdza ten wniosek w dużym zakresie ciśnień. Jedynie wówczas, gdy ciśnienie jest bardzo małe, η zaczyna zależeć od ciśnienia.

Współczynnik η lepkości dynamicznej gazowego dwutlenku węgla (CO_2)

p	hPa	1020	510	26,8	2,68	0,8
$10^5 \eta$	$\frac{\text{Ns}}{\text{m}^2}$	149	149	148	147	138

1.1.5.3. 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 P.C., s. 14) lub w wyniku badań przekazywania 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 cząstek (opisane rozkładem Maxwella), tzw. ruchy termodyfuzyjne. Strumień $d\dot{Q}$ ciepła przewodzonego opisuje równanie Fouriera (P.C., s. 19, wzór (3.2)), które w zapisie różniczkowym ma postać

$$d\dot{Q} = -\lambda \frac{dT}{dx} dF, \quad (1.53)$$

przy czym:

λ - współczynnik przewodzenia ciepła,
 dT/dx - składowa gradientu temperatury w kierunku x .

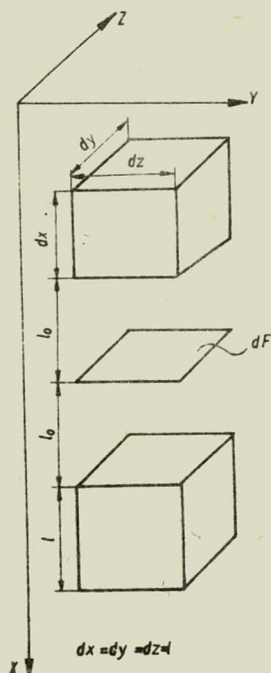
Wyobraźmy sobie w grzonym sufitowo ośrodku gazowym dwa elementarne sześciiany: I o temperaturze T_1 i II o temperaturze T_2 , przy czym $T_1 > T_2$ (patrz rys. 1.14). Odległość między tymi sześcianami wynosi $2l_0$ - dwie drogi swobodnego przelotu cząstek. Przez przedstawioną na rysunku powierzchnię dF przebiegają cząstki z sześcianu I i sześcianu II w przeciwnych kierunkach, przy czym cząstki opuszczające oba sześciany docierają do dF bez zderzeń.

Zgodnie z poprzednimi rozważaniami, z sześcianu I w kierunku dF udaje się strumień $d\dot{N}$ cząstek

$$d\dot{N}_1 = \frac{1}{6} N_{01} \bar{w}_1 dF, \quad (1.54)$$

przy czym:

N_{01} - liczba cząstek w jednostce objętości sześcianu I,
 $\bar{w}_1$ - średnia prędkość cząstek w sześcianie I.



Rys. 1.14. Przewodzenie ciepła w gazie przez element dF (grzanie sufitowe)

Zależnie od liczby i stopni swobody ruchu, energia którą zawiera każda cząstka

$$E_{k1} = \frac{1}{2} k' T_1 . \quad (1.55)$$

Energia strumienia cząstek, przenoszona w sposób nieuporządkowany (a więc jako ciepło) z sześciianu I do dF,

$$d\dot{Q}_1 = \frac{1}{6} N_{01} \bar{w}_1 \frac{1}{2} k' T_1 dF . \quad (1.56)$$

Podobnie z sześciianu II w kierunku dF jest przekazany elementarny strumień ciepła

$$d\dot{Q}_2 = \frac{1}{6} N_{02} \bar{w}_2 \frac{1}{2} k' T dF . \quad (1.57)$$

Wynikowy strumień $d\dot{Q}$ ciepła przewodzony w kierunku osi x

$$d\dot{Q} = d\dot{Q}_1 - d\dot{Q}_2 . \quad (1.58)$$

Po wstawieniu równań (1.56) i (1.57) do (1.58) i przekształceniu otrzymamy

$$d\dot{Q} = \frac{1}{6} (N_{01} \bar{w}_1 T_1 - N_{02} \bar{w}_2 T_2) \frac{1}{2} k' dF . \quad (1.59)$$

W ośrodku o stałym ciśnieniu liczba N_0 cząstek w jednostce objętości jest odwrotnie proporcjonalna do T; średnia $\bar{w}$ prędkość cząstek, zgodnie z równaniem (1.5), jest proporcjonalna do $\sqrt{T}$, czyli iloczyn $N_0 \bar{w}$ jest odwrotnie proporcjonalny do $\sqrt{T}$. Ponieważ rozpatrywane sześciiany leżą w bliskiej odległości $2l_0$, więc przyrost temperatur $T_2 - T_1$ nie jest wielki, wobec czego można przyjąć, że

$$N_{01} \bar{w}_1 \approx N_{02} \bar{w}_2 = N_0 \bar{w} . \quad (1.60)$$

Przyjmując zależność (1.60) można równanie (1.59) przekształcić do postaci

$$d\dot{Q} = \frac{1}{6} N_0 \bar{w} (T_1 - T_2) \frac{1}{2} k' dF . \quad (1.61)$$

Wobec niedużej $2l_0$ odległości między sześcianami, przyrost $T_2 - T_1$ temperatur można obliczyć używając składowej w kierunku osi x gradientu temperatury dT/dx , czyli

$$T_2 - T_1 = \frac{dT}{dx} \cdot 2l_0 . \quad (1.62)$$

Wstawiając (1.62) do (1.61) otrzymamy

$$d\dot{Q} = - \frac{1}{3} N_0 \bar{w} l_0 \frac{1}{2} k' \frac{dT}{dx} dF . \quad (1.63)$$

Porównując tożsamościowo (1.63) i (1.53) dochodzimy do zależności

$$\lambda = \frac{1}{3} N_0 \bar{w} l_0 \frac{1}{2} k' . \quad (1.64)$$

Ponieważ

$$\frac{1}{2} \cdot k' = \frac{1}{2} \frac{MP}{A} = \frac{Mc}{A} v = \mu c_v, \quad (1.65)$$

przy czym A - liczba Avogadra, a μ masa jednej cząstki; wzór (1.64) przyjmie postać

$$\lambda = \frac{1}{3} N_0 \mu \bar{w} l_0 c_v. \quad (1.66)$$

Iloczyn $N_0 \mu$ jest gęstością ρ . Ostatecznie współczynnik λ przewodzenia ciepła

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho \bar{w} l_0 c_v, \quad (1.67)$$

zostaje wyrażony jako funkcja gęstości, średniej prędkości $\bar{w}$ cząstek, długości l_0 swobodnego przelotu i ciepła właściwego c_v .

Jeżeli równanie (1.67) podzielimy stronami przez równanie (1.52), to otrzymamy

$$\frac{\lambda}{\eta} = c_v, \quad (1.68)$$

czyli że stosunek współczynnika przewodzenia ciepła przez współczynnik η dynamicznej lepkości równa się ciepłu właściwemu c_v . Doświadczenie nie potwierdza zależności (1.68), co świadczy o przybliżonym charakterze omawianych teorii. Bardziej szczegółowe rozwiązania prowadzą do wzoru

$$\frac{\lambda}{\eta} = d \cdot c_v, \quad (1.69)$$

w którym współczynnik d dla gazów jednoatomowych wynosi 2,5, a dla dwuatomowych $d = 1,9$. Dane te w dużej mierze potwierdza doświadczenie.

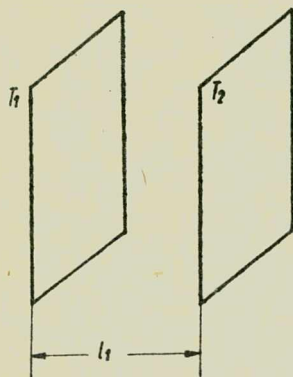
Eucken dokonał doświadczalnej korekty współczynnika d do postaci $d = 0,29 (9k - 5)$ (P.C., wzór (3.12)), przy czym k - wykładnik adiabaty.

1.1.5.4. Przewodzenie ciepła i tarcie w gazach o bardzo niskich ciśnieniach

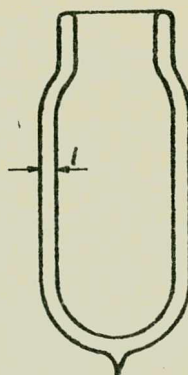
Wraz z obniżaniem ciśnienia maleje liczba N_0 cząstek w jednostce objętości, co wydłuża drogę l_0 swobodnego przelotu cząstek (patrz wzór (1.1)). Przez pojęcie ciśnienie niskie rozumiemy takie, gdy l_0 jest większe niż odległość między ścianami naczynia, w którym znajduje się gaz.

Wyobraźmy sobie dwie płaskie ściany naczynia przedstawione na rys. 1.15, odległe o l , przy czym $l < l_0$. Zjawisko przenoszenia energii za pośrednictwem gazu przebiega wtedy inaczej niż omówione w p.1.1.5.3. Cząstka gazu, zderzając się z powierzchnią o temperaturze T_1 , nabiera prędkości $\bar{w}_1$ odpowiadającej tej temperaturze (tj. cząstki przyjmują temperaturę płyty). Po odbiciu bez zderzeń dociera do ściany o temperaturze T_2 i przekazuje część swojej energii kinetycznej, wracając po odbiciu z prędkością $\bar{w}_2$. Jeżeli przy tym mechanizmie przenoszenia energii obniżymy

ciśnienie, to zmniejsza liczbę cząstek w jednostce objętości i liczbą zderzeń w jednostce czasu przypadających na jednostkę powierzchni.



Rys. 1.15. Dwie ściany oddalone o l_1 , położone bliżej niż droga l_0 swobodnego przelotu cząstek ($l_1 < l_0$)



Rys. 1.16. Naczynie Dewara

Zmniejsza 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 przenoszonych przez gaz o ciśnieniu np. otoczenia, gdy $l_0 < l$. Zjawisko to wykorzystuje się podczas budowy naczyń Dewara. Ciśnienie między powierzchniami wewnętrzną i zewnętrzną obniża się tak, by droga l_0 swobodnego przelotu cząstek była kilkakrotnie większa niż odległość l między powierzchniami (rys. 1.16).

Podobnie (dla niskich ciśnień) tłumaczy się zależność współczynnika η lepkości dynamicznej gazu od ciśnienia. Gdy odległość między warstwami gazu poruszającymi w lepkim środowisku gazowym wynosi l_0 lub jest mniejsza niż długość drogi swobodnego przelotu cząstek znajdujących się między tymi powierzchniami, wówczas współczynnik η zaczyna zależeć od ciśnienia i maleje wraz z obniżeniem ciśnienia.

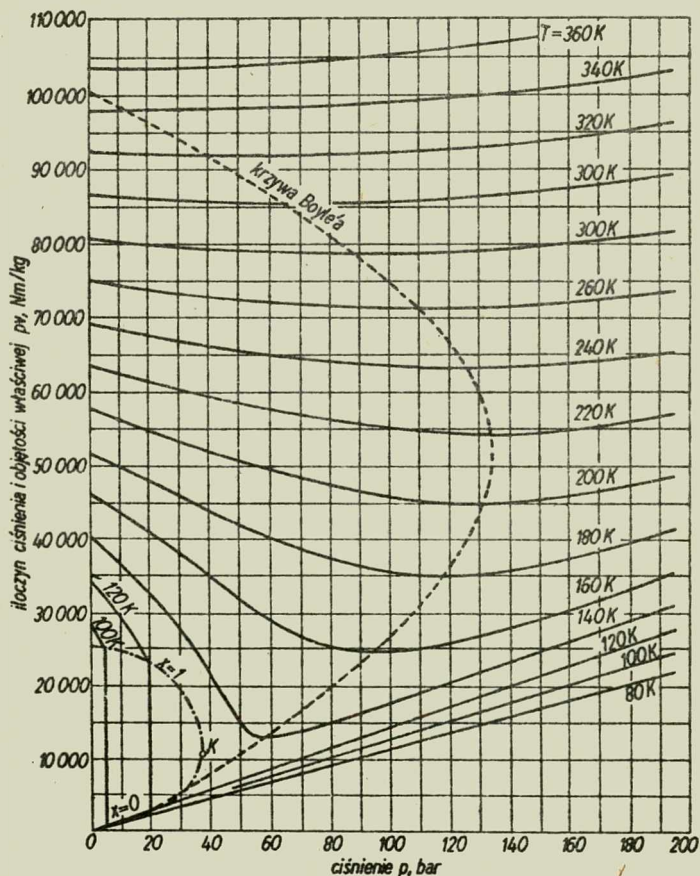
Mechanizm przenoszenia energii i pędu w bardzo niskich ciśnieniach zależy od odległości powierzchni, a więc wymiarów konstrukcyjnych przedmiotów, w których obserwujemy zjawisko przewodzenia ciepła lub tarcia.

1.2. 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 p - v jest określony liniami poziomymi.

Na rysunku 1.17 pokazano przebieg izoterm dla gazu rzeczywistego i 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. 1.17 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.



Rys. 1.17. Rzeczywisty przebieg izoterm gazu-powietrza

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 cząstek tzw. covolumenu^{*)} i wewnętrznego ciśnienia gazu p . Gdy podnosimy

^{*)} Z rozważań związanych ze zmniejszeniem w naczyniu objętości V drogi swobodnego przelotu cząstek, wynikającego ze skończonej średnicy

ciśnienie gazu o danej temperaturze, wówczas odległość między cząstkami zmniejsza się. To zmniejszanie, gdy $p \rightarrow \infty$, nie może zmierzać do zera, gdyż cząstek rzeczywistych nie można rozpatrywać jako materialne punkty. Covolumen jest objętością wynikającą z wzajemnego oddziaływania cząstek.

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 energii potencjalnej atomów drgających w cząsteczce, także energię potencjalną wynikającą z wzajemnego oddziaływania się 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 cząstki leżące wewnątrz objętości naczynia działa przyciąganie innych cząstek ze wszystkich stron, dlatego cząstka ta zachowuje się tak jakby tych oddziaływań nie było. Na cząstki leżące tuż przy powierzchni działa natomiast siła przyciągania innych cząstek powodująca, że uderzenia o ściankę są mniej intensywne niż wynikałoby to ze średniej prędkości ogółu cząstek (patrz rysunek 1.18). Ciśnienie p' wewnętrzne możemy więc przedstawić jako

$$p' = p + \frac{a}{v^2}, \quad (1.70)$$

przy czym:

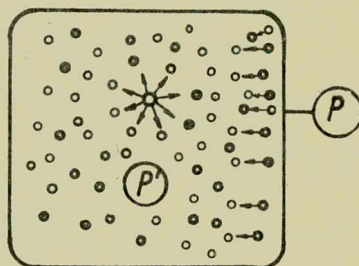
- p - ciśnienie zewnętrzne (mierzone),
- a/v^2 - dodatek wynikający z działania między cząsteczkami,
- a - stała zależna od rodzaju gazu.

Dodatek ten jest odwrotnie proporcjonalny do kwadratu objętości, gdyż zmniejszenie objętości określonej liczby cząstek zwiększa ilość cząstek w jednostce objętości (liczba zderzeń), a równocześnie zmniejsza odległości między cząsteczkami, co powoduje silniejsze odciąganie cząstek od powierzchni. Ostatecznie, uwzględniając covolumen i poprawkę na ciśnienie wewnętrzne gazu, równanie stanu gazu van der Waalsa możemy zapisać w postaci

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (V - b) = RT. \quad (1.71)$$

Równanie to znacznie dokładniej oddaje zachowanie gazu rzeczywistego niż równanie stanu gazu Clapeyrona (tab. 1.6).

d cząstek (liczba zderzeń o ściankę nie równa się wtedy dokładnie $w/2a$ patrz wzór (1.8)) wynika, że covolumen $b = \sqrt{2}/2 \pi d^2 \cdot N$. Ponieważ objętość cząstki $v = 4/3 \pi r^3 = 1/6 \pi d^3$, więc $b = 3 \sqrt{2} N v \approx 4N v$, czyli covolumen równa się około 4 objętościom cząsteczek.



Rys. 1.18. Siły wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami położonymi wewnątrz zbiornika i przy ścianie naczynia

Tabela 1.6

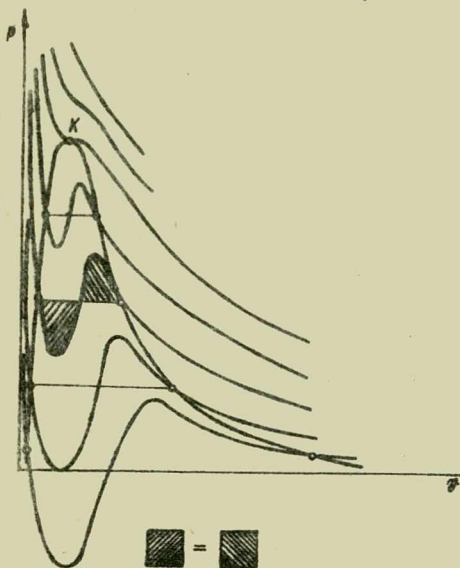
Doświadczalne sprawdzenie iloczynu $p \cdot v$
 $i \left(p + \frac{a}{v^2} \right) \cdot (v - b)$ dla azotu o temperaturze 0°C
 (objętość początkowa 1 dm^3)

Ciśnienie	$p \cdot v$	$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) \cdot (v - b)$
(MPa)		(MPa $\cdot \text{dm}^3$)
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 $p \cdot v$, zgodnie z równaniem Clapeyrona, w stałej temperaturze powinien być stały, a także $\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b)$, co wynika z równania van der Waalsa. Z tabeli 1.6 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 $p \gg \frac{a}{v^2}$, to

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) \cdot (v - b) = RT = p \cdot v. \quad (1.72)$$



Rys. 1.19. Izotermy van der Waalsa w układzie $p-v$

Równanie van der Waalsa przechodzi w równanie stanu Clapeyrona. (1.71) po rozwinięciu

$$v^3 - \frac{bp + RT}{p} v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0 \quad (1.73)$$

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 (1.73) da się więc zapisać w postaci iloczynu

$$(v - v_1) \cdot (v - v_2) \cdot (v - v_3) = 0. \quad (1.74)$$

Jeżeli w równaniu (1.73) temperaturę T przyjmujemy za parametr mogący przyjmować różne wartości stałe, to w układzie $p-v$ otrzymamy przebieg tzw. izoterm van der Waalsa (patrz rys. 1.19).

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 przegięcia. Znaczący to, że wszystkie trzy pierwiastki równania (1.73) mają tę samą wartość $v_1 = v_2 = v_3 = v_k$, wobec czego, zgodnie z (1.74),

$$(v - v_k)^3 = v^3 - 3v_k v^2 + 3v_k^2 v - v_k^3 = 0. \quad (1.75)$$

Z tożsamościowego porównania (1.73), gdy $p = p_k$ i $T = T_k$ z (1.75) wynika, że

$$3v_k = \frac{bp_k + RT_k}{p_k}; \quad 3v_k^2 = \frac{a}{p_k}; \quad v_k^3 = \frac{ab}{p_k}, \quad (1.76)$$

stąd

$$v_k = 3b; \quad p_k = \frac{a}{27b^2}; \quad T_k = \frac{8a}{27b \cdot R} \quad (1.77)$$

lub

$$a = 3p_k v_k^2; \quad b = \frac{v_k}{3}; \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_k v_k}{T_k}. \quad (1.78)$$

Równanie (1.78) umożliwia eksperymentalne określenie współczynników a i b oraz korektę stałej gazowej przez pomiar p_k oraz T_k .

Tabela 1.7

Parametry krytyczne i współczynniki a i b
do równania (1.71) dla różnych gazów

Gazy- nik	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

1.2.1. Równanie stanów odpowiednich

Jeżeli wprowadzimy pojęcie bezwymiarowych parametrów zredukowanych

$$p_r = \frac{p}{p_k}; \quad T_r = \frac{T}{T_k}; \quad v_r = \frac{v}{v_k}, \quad (1.79)$$

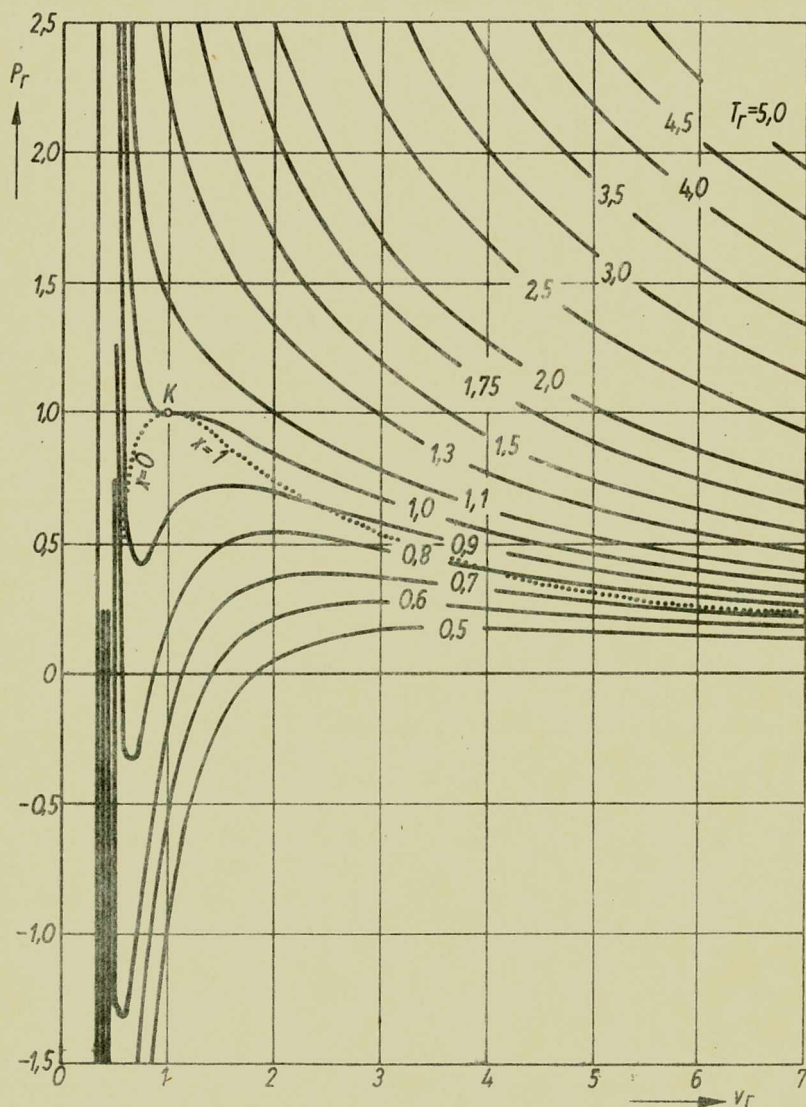
to równanie van der Waalsa możemy przekształcić w następujący sposób:

otrzymane w (1.78) współczynniki wstawmy do (1.74)

$$\left(p + \frac{3p_k v_k^2}{v^2}\right) \left(v - \frac{v_k}{3}\right) = \frac{8}{3} \frac{p_k v_k}{T_k} T. \quad (1.80)$$

Jeżeli (1.80) obustronnie podzielimy przez $p_k v_k$, to otrzymamy

$$\left[\frac{p}{p_k} + 3 \left(\frac{v_k}{v}\right)^2\right] \cdot \left(\frac{v}{v_k} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_k}. \quad (1.81)$$



Rys. 1.20. Izotermy zredukowane van der Waalse w układzie zredukowanych parametrów p_r-v_r

Występujące w tym równaniu stosunki parametrów są parametrami zredukowanymi, przyjętymi zgodnie z założeniem (1.79). Równanie van der Waalsa przyjmie więc postać

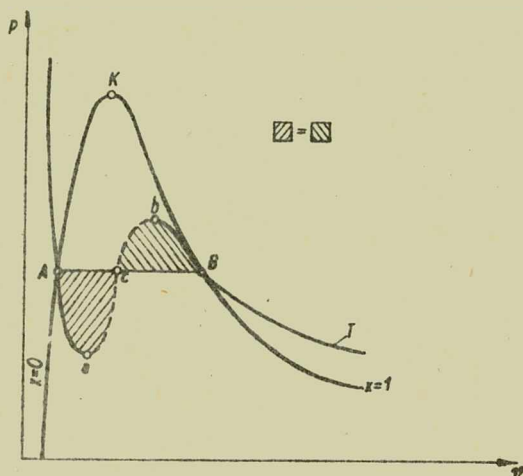
$$\left(p_r + \frac{3}{v_r}\right) \left(v_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r, \quad (1.82)$$

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 (1.82) możemy przedstawić w dwuosiowym układzie odniesienia $p_r - T_r$, co przedstawiono na rys. 1.20.

1.2.2. Analiza przebiegu izoterm van der Waalsa i porównanie z przebiegami rzeczywistymi

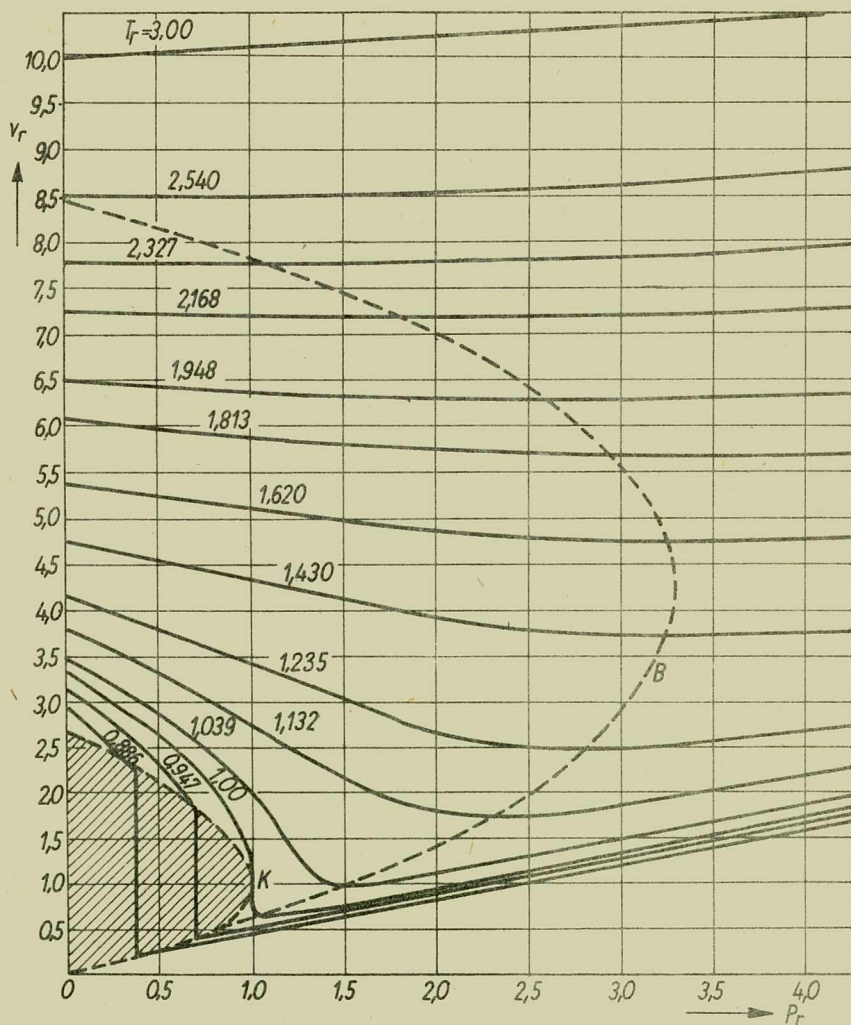
Na rysunku 1.19 przedstawiono przebieg izoterm wynikający z (1.71). Rzeczywisty przebieg izoterm różni się od wymienionego, zwłaszcza w obszarze dwufazowym ciecz-para. W obszarze dwufazowym w stałej temperaturze w stanach zrównoważonych występuje stałe ciśnienie (patrz T.T., p. 14.3), co przedstawiono na rys. 1.21 jako linię ciągłą.



Rys. 1.21. Odcinki izoterm van der Waalsa

Przebieg odcinka izoterm rzeczywistej jest usytuowany w stosunku do izoterm van der Waalsa w ten sposób, że łączy punkty A, B przecięcia tej izoterm 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 zero. Części odcinków izoterm 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 izoterm 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 rysunku 1.22, przedstawiającym rzeczywisty przebieg izoterm zredukowanych.

Jest to wykres sporządzony w układzie $p_r v_r - p_r$ przez Kamerlingha-Onnesa na podstawie danych pomiarowych.



Rys. 1.22. Wykres $p_r \cdot v_r = f(T_r, p_r)$ dla gazów rzeczywistych według Kamerlingha-Onnesa: B - punkty Boyle'a

Wyniki te różnią się od 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 wypada 9, a temperatura zredukowana Boyle'a $T_{rB} = 27/8 = 3,375$ (krzywa Boyle'a na rys. 1.22 jest przedstawiona linią przerywaną).

1.3. 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

$$\left(p_r + \frac{16}{3} \frac{1}{T_r v_r^2}\right) \cdot \left(v_r - \frac{1}{4}\right) = \frac{32}{9} T_r. \quad (1.83)$$

Równanie to jest stosowane w stanach odległych od punktu krytycznego; w punkcie krytycznym nie jest spełnione.

Równanie Callendara

$$v = \frac{RT}{p} + b - c, \quad (1.84)$$

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 krytycznego, zapisane za pomocą parametrów zredukowanych

$$\left(p_r + \frac{3,8464}{T_r^{1/2} v_r (v_r + 0,26)}\right) (v_r - 0,26) = 2,999 T_r. \quad (1.85)$$

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

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots \quad (1.86)$$

lub

$$\frac{pv}{RT} = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots \quad (1.87)$$

$B(T)$, $C(T)$... $B'(T)$; $C'(T)$ - współczynniki wirialne.

Równanie Beattiego-Bridgemana zapisane w postaci wirialnej

$$p(Mv) = (MR)T \left(1 + \frac{B}{M \cdot v} + \frac{C}{(Mv)^2} + \frac{D}{(Mv)^3}\right), \quad (1.88)$$

przy czym

$$B = B_0 - \frac{A_0}{MRT} - \frac{C_0}{(MR)T^3}, \quad C = \frac{aA_0}{MRT} - \frac{B_0 C_0}{(MR)T^3} - bB_0, \quad D = \frac{bB_0 C_0}{(MR)T^3}.$$

W równaniu (1.88) występują stałe a , b , A_0 , B_0 , C_0 , które wyznacza się doświadczalnie.

Oprócz wymienionych równań o zastosowaniu dosyć ogólnym, opracowano dużo równań do określenia 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).

1.3.1. Mieszaniny gazów, prawo Leduca, stałe zastępcze

Z przedstawionych rozważań wynika, że obliczenie np. objętości właściwej gazu jednorodnego, rzeczywistego w niskich temperaturach i dużych ciśnieniach (cząstki są wtedy położone blisko siebie i rzeczywiste siły wzajemnego oddziaływania mają duże znaczenie) następuje trudności. Trudności te potęgują się, gdy mamy do czynienia z mieszaninami (roztworami) gazów rzeczywistych. Posługiwanie się wtedy zarówno formułami podanymi w T.T., 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

$$v_{Tp} = \sum_{i=1}^n g_i (v_i)_{Tp}, \quad (1.89)$$

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 $\sum g_i = 1$, wówczas suma udziałów objętościowych mieszanin rzeczywistych o wysokich ciśnieniach nie jest równa jedności, a suma ciśnień cząstkowych nie równa się ciśnieniu całkowitemu. Odchylenia od znanych nam zachowań modeli gazu zbliżonego do doskonałego i półdoskonałego od gazu rzeczywistego podano w tab. 1.8. Dla gazów doskonałych i półdoskonałych stosunek ten powinien być równy jedności.

Do obliczeń roztworów gazowych można się posłużyć równaniem (1.88), do którego stałe zastępcze współczynniki Beattie proponuje liczyć według wzorów

$$A_0 = \left[\sum_{i=1}^n z_i A_{0i}^{1/2} \right]^2, \\ B_0 = \sum_{i=1}^n z_i B_{0i}, \quad (1.90)$$

Tabela 1.8

Stosunek p_v/p_{n^v} dla wodoru, azotu oraz mieszaniny wodoru i azotu
o składzie $r_{H_2} = 0,75$ $r_{N_2} = 0,25$ [14]

p MPa \ t °C	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	1,8733	1,9780	2,0820	2,1658	2,3001	2,5121	2,9384	3,3373
	M	1,5379	1,6138	1,7181	-	-	-	-	-	-

$$G_0 = \sum_{i=1}^n z_i G_{0i},$$

$$a = \sum_{i=1}^n z_i a_i; \quad b = \sum_{i=1}^n z_i b_i,$$

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 (1.83) i (1.85), jeśli wprowadzi się tzw. parametry zredukowane

$$T_r = \frac{T}{T_{pak}}; \quad p_r = \frac{p}{p_{pak}}, \quad (1.91)$$

przy czym T_{pak} i p_{pak} są to tzw. parametry pseudokrytyczne mieszaniny obliczone z wzorów

$$T_{pak} = \sum_{i=1}^n z_i T_{kr,i}; \quad p_{pak} = \sum_{i=1}^n z_i p_{kr,i}. \quad (1.92)$$

1.4. Termodynamiczne zależności ogólne

Dla rzeczywistych czynników termodynamicznych jednorodnych 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

$$\begin{aligned} du &= \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \cdot dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \cdot dT, \\ di &= \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T \cdot dp + \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p \cdot dT, \\ ds &= \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \cdot dp. \end{aligned} \quad (1.93)$$

Ponieważ zgodnie z I z.t.^{x)} = (T.T., wzór (7.8)) $(\partial u / \partial T)_v = c_v$; $(\partial i / \partial T)_p = c_p$; $(\partial s / \partial T)_p = (dq / TdT)_p = c_p / T$, więc układ równań (1.93) przyjmie postać

$$du = c_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv, \quad (1.94)$$

$$di = c_p \cdot dT + \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T \cdot dp, \quad (1.95)$$

$$ds = \frac{c_p}{T} \cdot dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \cdot dp. \quad (1.96)$$

^{x)} I z.t. - pierwsza zasada termodynamiki.

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 .

1.4.1. Entalpia gazu rzeczywistego

Aby obliczyć entalpię gazu rzeczywistego, należy (1.97) scałkować

$$i = \int_{T_0}^T c_p dT + \int_{p=0}^p \left(\frac{di}{dp}\right)_T \cdot dp + i_0, \quad (1.97)$$

przy czym i_0 - stała, mająca fizyczne znaczenie entalpii właściwej gazu o temperaturze T_0 i $p = 0$.

$(\partial i / \partial p)_T$ da się wyrazić jako funkcja T i v . Zgodnie z I z.t. możemy napisać, gdyż $dq = Tds$:

$$ds = \frac{di - v dp}{T} = \frac{di}{T} - \frac{v}{T} dp, \quad (1.98)$$

różniczka ilorazu i/T ma postać

$$d\left(\frac{i}{T}\right) = \frac{di}{T} - i \frac{dT}{T^2}. \quad (1.99)$$

Jeśli odejmiemy stronami (1.99) od (1.98), otrzymamy

$$d\left(s - \frac{i}{T}\right) = \frac{1}{T^2} dT - \frac{v}{T} dp. \quad (1.100)$$

Otrzymana z lewej strony funkcja $(s - i/T)$ ma charakter funkcji stanu, gdyż s , i , T są funkcjami tylko stanu. Oznaczmy ją przez $\phi = \phi(p, T)$, czyli

$$d\phi = \frac{1}{T^2} dT - \frac{v}{T} dp. \quad (1.101)$$

Zgodnie z prawidłami matematycznymi różniczka $\phi = \phi(p, T)$

$$d\phi = \left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial \phi}{\partial p}\right)_T \cdot dp. \quad (1.102)$$

Z tożsamościowego porównania (1.101) i (1.102) wynika

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T^2}; \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial p}\right)_T = -\frac{v}{T}. \quad (1.103)$$

Ponieważ wynik różniczkowania nie zależy od kolejności zmiennej, według której prowadzimy różniczkowanie, więc pochodne mieszane są równe

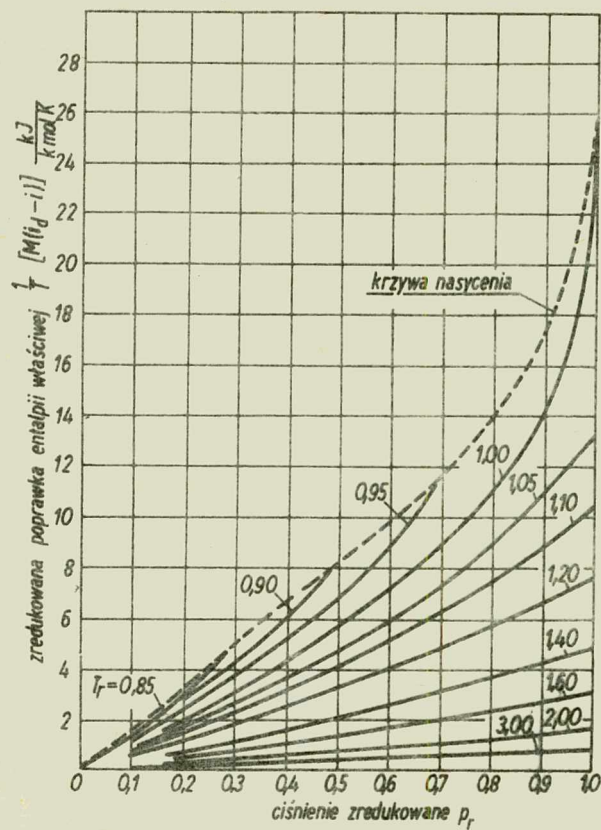
$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial p \partial T}.$$

Wobec tego różniczkując odpowiednio równania (1.103), otrzymamy

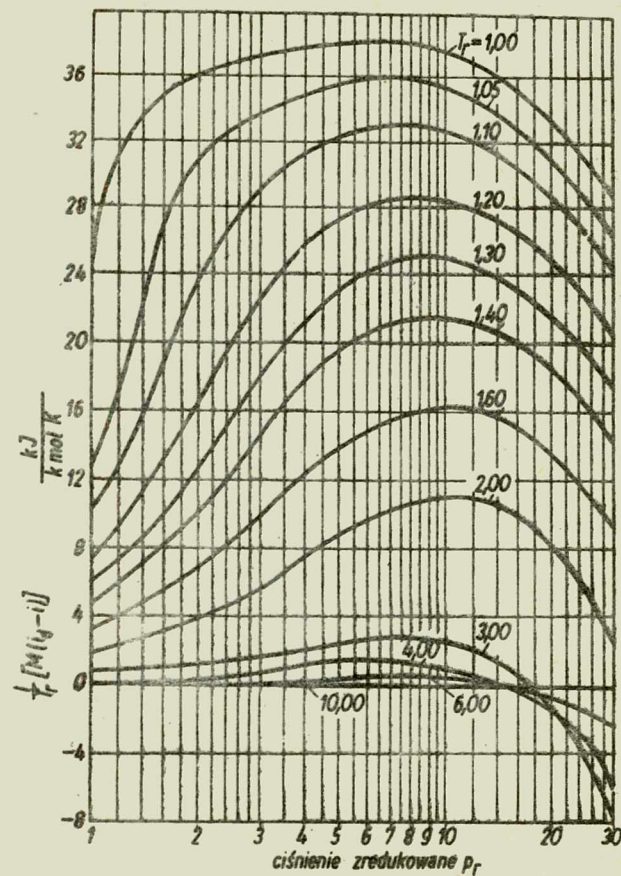
$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \phi}{\partial T \partial p} &= \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T, \\ \frac{\partial^2 \phi}{\partial p \partial T} &= -\left(\frac{\partial \left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T^2} \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right], \end{aligned} \quad (1.104)$$

więc zgodnie z równaniem (1.103)

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (1.105)$$



Rys. 1.23. Uogólniona poprawka do obliczenia entalpii gazu rzeczywistego dla ciśnień podkrytycznych



Rys. 1.24. Uogólniona poprawka entalpii gazu rzeczywistego o ciśnieniu nadkrytycznym

Jeżeli wstawimy (1.105) do (1.97), to wzór określający entalpię jednorodnego gazu rzeczywistego przyjmie postać

$$i = \int_{T_0}^T c_p dT + \int_{p=0}^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]_T \cdot dp + i_0. \quad (1.106)$$

W niskich ciśnieniach gaz rzeczywisty może być traktowany jak półdoskonały. Z tego względu pierwszą całką 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_0 gazu półdoskonałego, spowodowaną wpływem ciśnienia. Nadwyżkę tę w sposób uogólniony przedstawiono na rys. 1.23 dla ciśnień podkrytycznych i na rys. 1.24 dla nadkrytycznych.

1.4.2. Energia wewnętrzna gazu rzeczywistego

Na podstawie I z.t. można napisać

$$Tda = du + pdv, \quad (1.107)$$

czyli

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dv. \quad (1.108)$$

Różniczka ilorazu u/T ma postać

$$d\left(\frac{u}{T}\right) = \frac{du}{T} - u \frac{dT}{T^2}. \quad (1.109)$$

Jeśli od (1.108) odejmiemy stronami (1.109) i wyrażenie $s - u/T$ oznaczmy przez $w = w(T, v)$ (funkcja ta jest funkcją stanu), to

$$dw = d\left(s - \frac{u}{T}\right) = \frac{p}{T} dv + u \frac{dT}{T^2}. \quad (1.110)$$

Różniczka zupełna funkcji $w = w(T, v)$ ma postać

$$dw = \left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_v \cdot dT + \left(\frac{\partial w}{\partial v}\right)_T \cdot dv. \quad (1.111)$$

Równania (1.110) i (1.111) są tożsame, czyli

$$\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_v = \frac{u}{T^2}, \quad \text{zasz} \quad \frac{\partial^2 w}{\partial T \partial v} = \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T. \quad (1.112)$$

$$\left(\frac{\partial w}{\partial v}\right)_T = \frac{p}{T}, \quad \text{zasz} \quad \frac{\partial^2 w}{\partial v \partial T} = \frac{1}{T^2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right]. \quad (1.113)$$

Ponieważ pochodne mieszane (1.112) i (1.113) są sobie równe, więc otrzymamy

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p. \quad (1.114)$$

Jeśli wstawimy (1.114) do (1.94), otrzymamy

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right]_T dv, \quad (1.115)$$

z którego po scałkowaniu otrzymamy wzór do obliczania energii wewnętrznej gazu rzeczywistego

$$u = \int_{T_0}^T c_{v0} dT + \int_{v=\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv + u_0, \quad (1.116)$$

przy czym u_0 stała; ma ona sens energii wewnętrznej gazu w warunkach odniesienia $T = T_0$ i $v = \infty$. Gaz, którego $v = \infty$, jest gazem półdoskonałym. Wtedy $c_v = c_{v0}$ i zależy tylko od temperatury. Z tego względu już we wzorze (1.116) zamiast c_v wstawiono wartość c_{v0} .

Druga całka prawej strony równania (1.116) określa wpływ objętości na energię wewnętrzną gazu. $(\partial p / \partial T)_v$ należy określić z równania stanu.

Przykład. Określić wzór do obliczenia energii wewnętrznej gazu, dla którego jest słuszne równanie stanu van der Waalsa. Zgodnie z (1.71)

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}. \quad (a)$$

Różniczkując według T , gdy $v = \text{idem}$, otrzymamy

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b}, \quad \text{zasz} \quad T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{RT}{v-b} = p + \frac{a}{v^2}. \quad (b)$$

Po wstawieniu równania (b) do (1.116)

$$u = \int_{T_0}^T c_{v0} dT + \int_{v=\infty}^v \frac{a}{v^2} dv + u_0. \quad (c)$$

Po wykonaniu całkowania według v , równanie do obliczenia energii wewnętrznej gazu van der Waalsa przyjmie postać

$$u = \int_{T_0}^T c_{v0} dT - \frac{a}{v} + u_0. \quad (1.117)$$

Z równania tego widać to, co poprzednio postulowaliśmy, że gdy $v = \infty$, $u = u(T)$, mamy więc wtedy do czynienia z gazem półdoskonałym.

1.4.3. Entropia gazu rzeczywistego

Jeżeli funkcję stanu $\phi = i - Ts$, zwaną entalpią swobodną zróżniczkujemy, to

$$d\phi = di - Tds - sdT. \quad (1.118)$$

Zgodnie z drugą postacią I z.t. $di - Tds = vdp$, zatem

$$d\phi = vdp - sdT. \quad (1.119)$$

Ponieważ ϕ jest funkcją stanu, więc dla rzeczywistego jednorodnego czynnika termodynamicznego jest ona jednoznacznie określona przez dwa parametry. Rozważmy $\phi = \phi(T, p)$.

Różniczka zupełna tej funkcji

$$d\phi = \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial \phi}{\partial p} \right)_T \cdot dp; \quad (1.120)$$

(1.119) i (1.120) muszą być tożsamościowo spełnione, więc

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_p = -s, \quad \text{czyli} \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial T \partial p} = - \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T, \quad (1.121)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = v, \quad \text{czyli} \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (1.122)$$

Pochodne mieszane (1.121) i (1.122) są sobie równe, przeto

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (1.122a)$$

Jeżeli (1.122a) wstawimy do (1.96), to

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp. \quad (1.123)$$

Po scałkowaniu (1.123) otrzymamy

$$s = \int_{T_0}^T \frac{c_{p0}}{T} dT - \int_{p_0=0}^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \right]_T + s_0, \quad (1.124)$$

wzór służący do obliczenia właściwej entropii rzeczywistego jednorodnego czynnika termodynamicznego, przy czym s_0 - stała mająca sens wartości entropii właściwej w warunkach T_0 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_{p0} zamiast c_p . Gdy $p \rightarrow 0$, wówczas druga całka prawej strony (1.124) dąży do $-\infty$, a stała s_0 do $+\infty$. Aby uniknąć tych trudności, a jednocześnie za dolną granicę całkowania móc przyjąć 0, postąpimy następująco. Dla gazu półdoskonałego $v = RT/p$, więc

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}, \quad (1.125)$$

co po wstawieniu do (1.124) daje wzór służący do obliczenia właściwej entropii s_d gazu półdoskonałego

$$s_d = \int_T^T \frac{c_{p0}}{T} dT - R \int_{p=0}^p \frac{dp}{p} + s_0. \quad (1.126)$$

Po odjęciu stronami (1.124) od (1.125) otrzymamy wzór nadwyżki entropii gazu półdoskonałego nad entropią rzeczywistego czynnika termodynamicznego

$$(s_d - s)_{Tp} = \int_0^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \frac{R}{p} \right] dp. \quad (1.127)$$

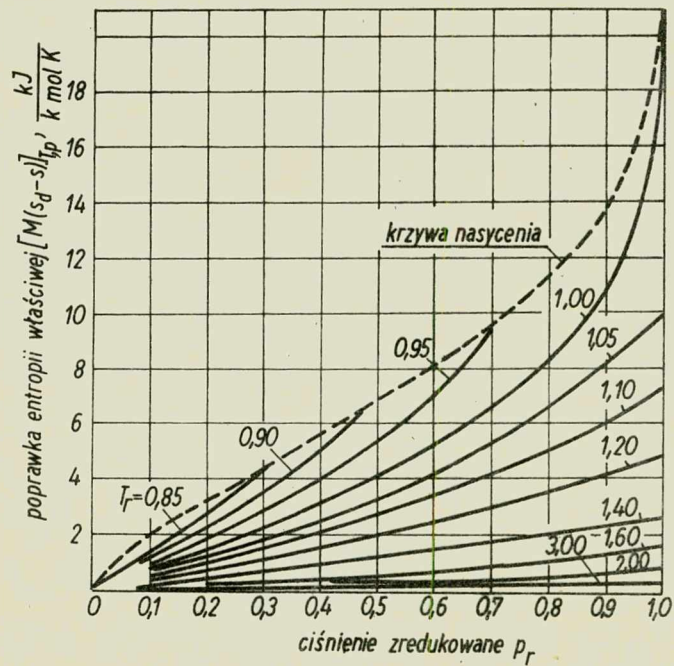
Nadwyżka ta ma wartość wyraźną także gdy $p_0 = 0$ i w postaci zredukowanej jest przedstawiona na rys. 1.25 i 1.26, odpowiednio dla zredukowanych ciśnień podkrytycznych i nadkrytycznych.

1.4.4. Ciepło właściwe (właściwa pojemność cieplna)

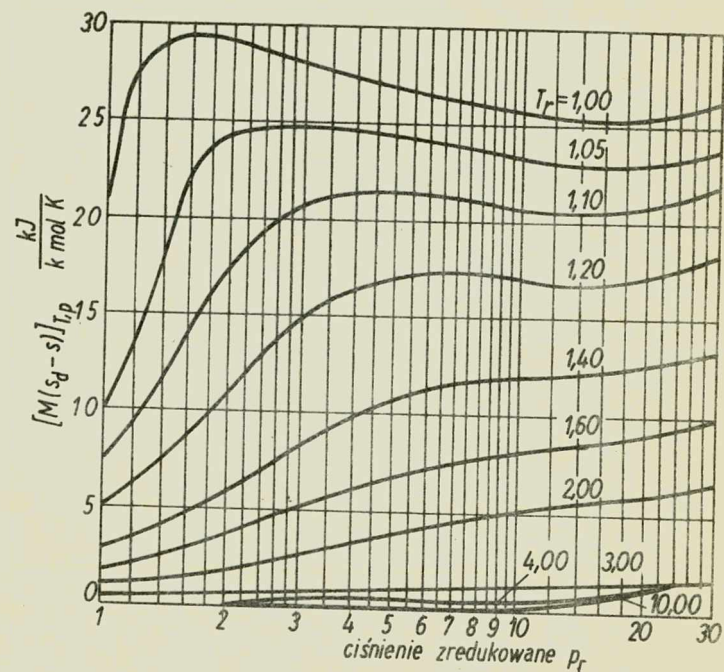
c_p , c_v i $(c_p - c_v)$ gazów rzeczywistych

Jeżeli równanie (1.96) zróżniczkujemy według T , gdy p jest stałe, to otrzymamy

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}. \quad (1.128)$$



Rys. 1.25. Uogólniona poprawka entropii gazów rzeczywistych dla ciśnień podkrytycznych



Rys. 1.26. Uogólniona poprawka entropii gazów rzeczywistych dla ciśnień nadkrytycznych

Pochodne mieszane równania (1.128) i (1.122) mają postać

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial p} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T \quad \text{oraz} \quad \frac{\partial^2 s}{\partial p \partial T} = - \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p. \quad (1.129)$$

Z porównania otrzymamy

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = - T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \quad (1.130)$$

równanie podające wpływ ciśnienia na ciepło właściwe c_p . Z całkowania (1.130) według p (pamiętając, że lewa strona jest pochodną cząstkową gdy T jest stałe), otrzymamy wzór

$$c_p = - \int_0^p \left(T \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp + f(T), \quad (1.131)$$

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

$$c_p = c_{p0} - \int_0^p \left(T \cdot \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \cdot dp. \quad (1.132)$$

Postępując podobnie można wykazać, że wzór (1.133) otrzymamy zamieniając we wzorze (1.128) indeksy p na v , czyli

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = - T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v. \quad (1.133)$$

Po scałkowaniu (1.133) otrzymamy wzór określający c_v gazu rzeczywistego

$$c_v = c_{v0} - \int_{v=\infty}^v \left(T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \cdot dv, \quad (1.134)$$

przy czym c_{v0} - ciepło właściwe gazu półdoskonałego w stałej objętości

$$c_v = c_v(T) = c_{v0}, \quad \text{gdy } v \rightarrow \infty.$$

Wzór (T.T., (7.13)), słuszny dla gazów rzeczywistych, można przedstawić w postaci

$$c_p - c_v = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right], \quad (1.135)$$

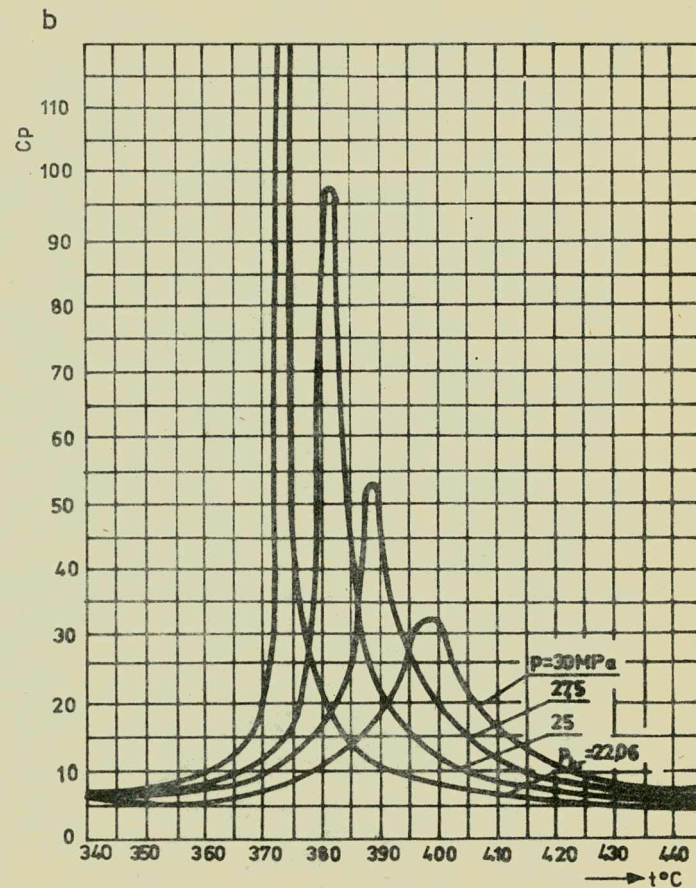
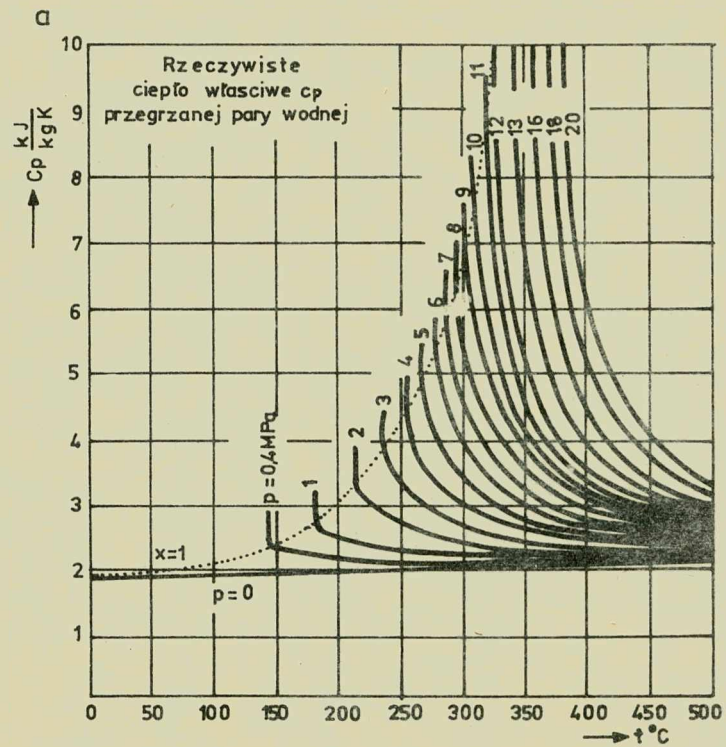
^{x)} Zgodnie z I z.t. $cdT = du + pdv$, więc $c = 1/dT (du + pdv)$ dla przemiany izobarycznej

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Pamiętając, że $(\partial u / \partial T \cdot T / v)_p = (u/T)_p$, 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 $c_{pkr} = \infty$.



Rys. 1.27. Ciepło właściwe pary wodnej dla ciśnień: a - podkrytycznych, b - nadkrytycznych

i po wstawieniu do niego (1.114) otrzymamy wzór różnicy $c_p - c_v$ dla gazów rzeczywistych

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2. \quad (1.136)$$

$(\partial p / \partial v)_T$ i $(\partial v / \partial T)_p$ należy wyliczyć z równania stanu gazu.

Dla gazów rzeczywistych c_p w punkcie krytycznym przyjmuje wartość $c_p = c_{pkr} = \infty^*$, (rys. 1.27).

1.5. Zjawisko Joule'a-Thomsona

Zmianę temperatury gazu podczas dławienia izentalpowego nazywamy zjawiskiem Joule'a i Thomsona. Zjawisko to może być dodatnie (tzn. temperatura gazu się obniża) lub ujemne.

Różniczkowym współczynnikiem σ zjawiska Joule'a i Thomsona nazywamy wyrażenie

$$\sigma = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_i. \quad (1.137)$$

Posługując się (1.95), gdy $i = \text{idem}$ ($di = 0$), możemy napisać

$$c_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_i = - \left(\frac{\partial i}{\partial p} \right)_T. \quad (1.138)$$

Jeżeli (1.105) wstawimy do (1.138) i przekształcimy, to otrzymamy wzór określający różniczkowy współczynnik zjawiska Joule'a i Thomsona

$$\sigma = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_i = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right], \quad (1.139)$$

w którym $(\partial v / \partial T)_p$ określa się z równania stanu.

Średnim współczynnikiem σ_{sr} zjawiska Joule'a i Thomsona nazywa się

$$\sigma_{sr} = \left(\frac{T_1 - T_2}{P_1 - P_2} \right)_i. \quad (1.140)$$

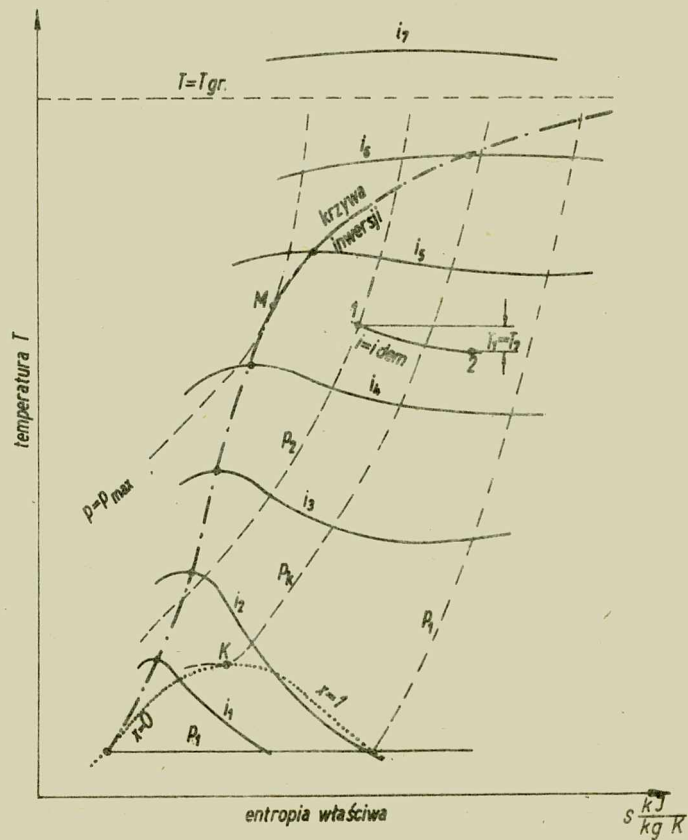
Miedzy (1.137) i (1.140) występuje związek

$$\sigma_{sr} = -(p_1 - p_2) \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_i \cdot dp. \quad (1.141)$$

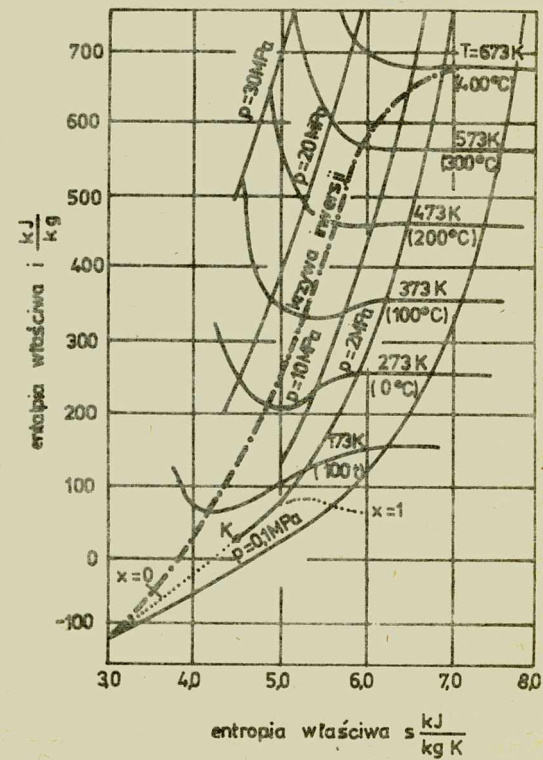
Jak wynika z wzoru (1.139), dodatnie zjawisko Joule'a i Thomsona uzyskuje się, gdy $T(\partial v / \partial T)_p > v$, ujemne - gdy $T(\partial v / \partial T)_p < v$. Stany, w których $T(\partial v / \partial T)_p = 0$, nazywamy punktami inwersji. W tych punktach zjawisko nie występuje, mówimy że współczynnik σ jest zerowy. Statystyczna interpretacja zjawiska Joule'a i Thomsona jest następująca: Energia wewnętrzna gazów rzeczywistych, gdy pominiemy energie pozamechaniczne,

$$U = E_k + E_p. \quad (1.141a)$$

Dławienie polega na zwiększeniu objętości bez wykonania pracy zewnętrznej (T.T., rozdz. (14.1)). Zwiększenie objętości powoduje zwiększe-



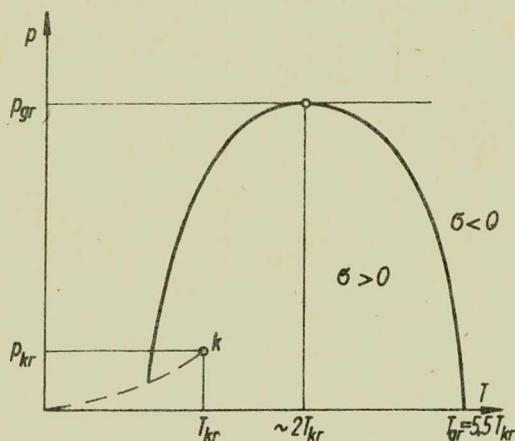
Rys. 1.28. Krzywa inwersji w układzie T-s



Rys. 1.29. Krzywa inwersji w układzie i-s

nie r odległości między cząstkami, co zmienia E_p . Zgodnie z rys. 1.1, dla gazów znajdujących się w stanach, w których $r < r_0$, 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 cząstkach (H_2, He). Dalsze zwiększanie objętości powodujące, że $r > r_0$ zmienia znak współczynnika zjawiska Joule'a i Thomsona. Gdy $r = r_0$, wówczas występuje punkt inwersji.

Punkty inwersji dla danego gazu wyznaczają tzw. krzywą inwersji przedstawioną w różnych układach odniesienia na rys. 1.28-1.30.



Rys. 1.30. Krzywa inwersji w układzie p-T

Z rysunku 1.30 wynika, że krzywa inwersji jest w układzie P-t ograniczona przez p_{gr} i T_{gr} . Linia ta rozgranicza dla danego czynnika obszary o dodatniej i ujemnej wartości współczynnika zjawiska Joule'a i Thomsona. Linia kreskowana przedstawia linię nasycenia. Na wykresie T-s krzywa inwersji przechodzi 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. 1.30). Na wykresie i-s pierwszy punkt występuje w minimach izoterm (rys. 1.29), drugi występuje w maksimach.

T a b e l a 1.9

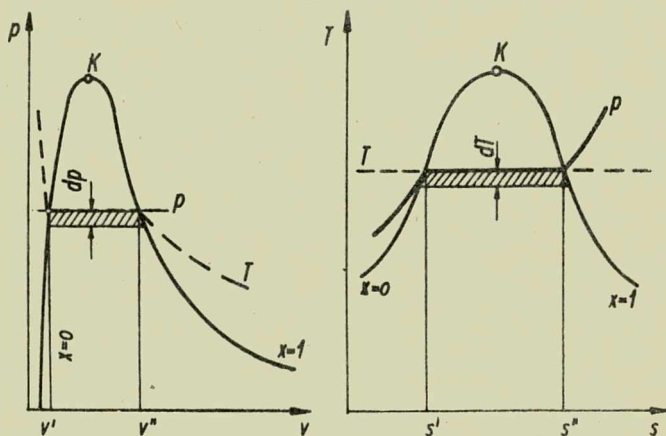
Graniczna temperatura inwersji

Gaz	Temperatura krytyczna	Graniczna temperatura inwersji	
	T_{kr} K	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

1.6. Równanie Clapeyrona-Clausiusa

Rozpatrzmy ten sam obieg elementarny w układzie $P-v$ i $T-s$ przedstawiony na rys. 1.31. Zgodnie z równaniem (T.T., wzór (11.2)) pola tych obiegów są równe. Możemy więc napisać

$$(s'' - s') dT_n = (v'' - v') dp_n. \quad (1.142)$$



Rys. 1.31. Obieg elementarny w układzie $p-v$ i $T-s$

Ponieważ $s'' - s' = r/T$, więc wykorzystując to w równaniu (1.142) po przekształceniu otrzymamy

$$\frac{dp_n}{dT_n} = \frac{r}{(v'' - v') T} \quad (1.143)$$

równanie Clapeyrona-Clausiusa.

1.6.1. 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 (1.143) przyjmie postać

$$\frac{1}{p_n} \frac{dp_n}{dT_n} = \frac{r}{RT_n^2} = \frac{d(\ln p_n)}{dT_n} \quad (1.144)$$

W omawianym zakresie ciśnień empiryczna zależność ciepła parowania od temperatury nasycenia da się przedstawić jako

$$r = a + bT_n. \quad (1.145)$$

Jeśli (1.145) wstawimy do (1.144), to otrzymamy

$$d(\ln p_n) = \left(\frac{a}{RT_n^2} + \frac{b}{RT_n} \right) dT_n. \quad (1.146)$$

Po scałkowaniu otrzymamy wzór

$$\ln p_n = -A \frac{1}{T_n} + B \ln T_n + C \quad (1.147)$$

podający przebieg linii nasycenia $p_n = p_n(T_n)$ w układzie $p - T$ w zakresie niedużych ciśnień.

W równaniu (1.147)

$$A = \frac{a}{R}, \quad B = \frac{b}{R},$$

a C jest stałą całkowania.

1.6.2. Ciepło przemiany fazowej^{*)}

Ciepło r przemiany fazowej, traktowane ogólnie jako $r(p, T)$, ma różniczkę

$$dr = \left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial r}{\partial p}\right)_T \cdot dp, \quad (1.148)$$

co przedstawimy w postaci

$$\frac{dr}{dT} = \left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial r}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}. \quad (1.149)$$

Ciepło r parowania izobarycznego, zgodnie z I z.t., jest równe $r = i'' - i'$, a zgodnie z definicją ciepła właściwego dla przemiany izobarycznej $(dq/dT)_p = (di/dT)_p = c_p$ (patrz T.T., część 6); można więc je przedstawić

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial(i'' - i')}{\partial T}\right]_p = c_p'' - c_p' \quad (1.150)$$

jako różnicę ciepł właściwych pary na liniach stałego stopnia suchości, $x = 0$ i $x = 1$.

Posługując się równaniem (1.105) można $(\partial r/\partial p)_T$ przekształcić do postaci

$$\left(\frac{\partial r}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial(i'' - i')}{\partial p}\right]_T = v'' - v' - T \left[\frac{\partial(v'' - v')}{\partial T}\right]_p, \quad (1.151)$$

w której $v'' - v'$ przyrost objętości w przemianie fazowej. Po wstawieniu (1.151) i (1.150) do równania (1.149) otrzymamy

$$\frac{dr}{dT} = c_p'' - c_p' + \left\{ v'' - v' - T \left[\frac{\partial(v'' - v')}{\partial T}\right]_p \right\} \cdot \frac{dp}{dT}. \quad (1.152)$$

Dla par nasyconych dp/dT wyraża równanie (1.143) Clapeyrona-Clau-siusa. Ostatecznie

$$\frac{dr}{dT} = c_p'' - c_p' + \frac{r}{T} \left\{ 1 - \frac{T}{v'' - v'} \left[\frac{\partial(v'' - v')}{\partial T}\right]_p \right\}. \quad (1.153)$$

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 $\left[\partial(v'' - v')/\partial T\right]_p = 0$, czyli

$$\frac{dr}{dT} = c_p'' - c_p' + \frac{r}{T} \quad (1.154)$$

^{*)} 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 $r = r(T, p)$.

jest wzorem dla przemian między fazami skondensowanymi (przemiany alotropowe, zamrażanie, topnienie).

Dla sublimacji i resublimacji można przyjąć $v' \ll v''$. Posługując się równaniem stanu Clapeyrona dla pary nasyconej suchej można wtedy wykazać, że $\frac{T}{v''} (\partial v / \partial T)_p = 1$. Otrzymamy wówczas

$$\frac{dr}{dT} = c_p^n - c_p^g. \quad (1.155)$$

Jest to wzór pochodnej ciepła r parowania według T dla przemiany fazowej między fazą stałą a gazową.

2. CIECZE I CIAŁA STAŁE

2.1. Ciecze, gazy, ciała stałe

Stan ciekły substancji jest stanem pośrednim między stałym a gazowym. Nosi 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 cząstek składa się z energii ruchów oscylacyjnych i energii potencjalnej. Cząstki 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 cząstek mimo istniejących ruchów oscylacyjnych, więc w ciałach tych dyfuzja praktycznie nie istnieje. (Może zachodzić sporadyczne przemieszczanie atomów lub cząstek w nieregularnych upakowaniach w kryształach i ciałach bezpostaciowych).

Na skutek ogrzewania ruch oscylacyjny wzrasta, co powoduje termiczną rozszerzalność objętościową ciał i opuszczanie ciała przez poszczególne cząstki mające odpowiednio dużą energię ruchu oscylacyjnego. Cząstki te stają się lotne i zachodzi zjawisko sublimacji (T.T., cz.13). Jeżeli w całej masie cząstki wykazują dużą energię oscylacji, to na skutek zwiększonych odległości między cząsteczkami siły międzycząsteczkowe maleją i cząstki zmieniają położenia równowagi. Ciało stałe ulega topnieniu i przechodzi w stan ciekły. W tym stanie, oprócz energii potencjalnej i ruchu oscylacyjnego, pojawia się energia kinetyczna cząstek, lecz prędkości nie są duże, w porównaniu z prędkościami w gazach. Siły międzycząsteczkowe są znaczne i wobec małej energii kinetycznej uniemożliwiają rozbieganie się cząstek. 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 ci-

śnieniach 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 izotermy van der Waalsa o niskich temperaturach zauważamy ujemne ciśnienia (patrz rys. 1.19). 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 cząstek jak w ciele stałym, które następnie zmieniają swoje położenie.

Już Maxwell zwrócił uwagę na to, że stan napięcia wewnętrznego, wywartego na ciele stałe i płynne przez siły zewnętrzne nie znika od razu po zdjęciu działania sił, lecz rozpywa się przez jakiś czas, zwany czasem relaksacji^{x)}. 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. Cząstki mają energię kinetyczną ruchu postępowego, co umożliwia zjawisko dyfuzji podobnie jak w gazach, choć o dużo mniejszej intensywności. W cieczach, podobnie jak w gazach, występuje 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 cząstek 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 cząstek cieczy w "gęstym upakowaniu" maleje. Siły bezwładnościowe osiągają taką wartość, że dalsze dostarczanie ciepła powoduje, iż cząstki zaczynają licznie opuszczać ciecz w całej objętości - wrzód 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.

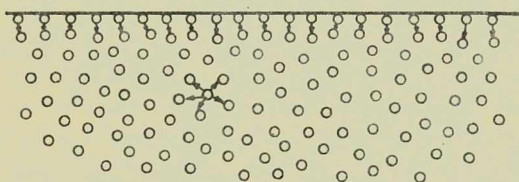
Wrzenie powierzchniowe może występować w temperaturach niższych od temperatury wrzenia i polega na tym, że w zbiorowisku cząstek cieczy znajdują się takie, których energia wewnętrzna (kinetyczna i oscylacji)

x) $\sigma_\tau = \sigma_0 e^{-\tau/\tau_0}$, przy czym σ_τ - naprężenie po czasie τ ,
 σ_0 - naprężenie w chwili początkowej, τ_0 - czas relaksacji.

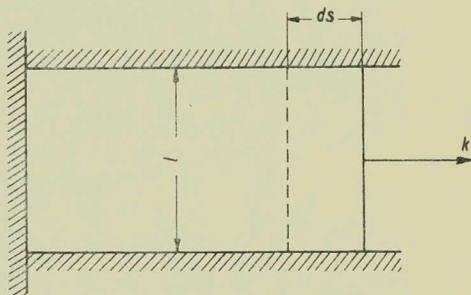
jest wystarczająca do pokonania sił przyciągania i cząstki te mogą odprowadzić. W razie nasycenia przestrzeni nad cieczą parami (stan równowagi), ilość cząstek opuszczających ciecz jest równa ilości cząsteczek pary stających się cieczą.

2.2. Napięcie powierzchniowe

Siły działające na cząstki znajdujące się wewnątrz cieczy (siły spójności-miedzycząsteczkowe) są równoważone działaniem cząstek położonych wokół danej cząstki. Siły działające natomiast na cząstki leżące na powierzchni cieczy i blisko powierzchni nie są równoważone i są dodatkowo przyciągane przez ciecz znajdującą się wewnątrz jej objętości. Powoduje to dodatkowe napięcie, zwane napięciem powierzchniowym. Działanie napięcia powierzchniowego jest podobne do działania jak gdyby cienkiej sprężystej błonki naciągniętej na czynnik znajdujący się wewnątrz błonki.



Rys. 2.1. Siły oddziaływania na cząstki leżące wewnątrz płynu i na powierzchni



Rys. 2.2. Rozciąganie błonki siłą K

Wartość napięcia powierzchniowego można stwierdzić doświadczalnie, mierząc siłę K potrzebną do rozciągnięcia błonki długości l o przesunięcie ds (rys. 2.2). Współczynnik σ napięcia powierzchniowego jest równy K/l i mierzony w jednostkach siły na jednostkę długości.

Wykonana praca

$$dL_p = Kds = l \cdot \sigma_p \cdot ds = \sigma_p dF, \quad (2.1)$$

przy czym dF - wzrost powierzchni błonki, który powoduje wzrost dE_{pow} tzw. energii powierzchniowej

$$dE_{\text{pow}} = \sigma_p dF \quad \text{lub} \quad \sigma_p = \frac{dE_{\text{pow}}}{dF}. \quad (2.2)$$

T a b e l a 2.1

Współczynnik σ_p napięcia powierzchniowego cieczy

Ciecz	t $^{\circ}\text{C}$	$10^3 \sigma_p$ N/M	Ciecz	t $^{\circ}\text{C}$	$10^3 \sigma_p$ N/M
Rtęć	20	540	Oliwa	20	37
Olów	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

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. kropłe oleju w wodnym roztworze alkoholu, tak dobrany, by siły ciężkości były zrównoważone siłami wyporu.

2.2.1. Ciśnienie wywołane napięciem powierzchniowym

Rozpatrzmy ciśnienie spowodowane napięciem powierzchniowym wycinka kulistego powierzchni na ciecz, zawartą pod tą powierzchnią (rys. 2.3).

Siła K pochodząca od napięcia powierzchniowego, a działająca stycznie na cały obwód $2\pi r_k$ wycinka

$$K = 2\pi r_k \sigma_p, \quad (2.3)$$

przy czym r_k promień (patrz rys. 2.3).

Składowa K' tej siły, wywierająca nacisk na ciecz

$$K' = K \sin \varphi = \sigma_p 2\pi r_k \sin \varphi. \quad (2.4)$$

Ciśnienie wywarte przez nacisk K' na powierzchnię πr_k^2

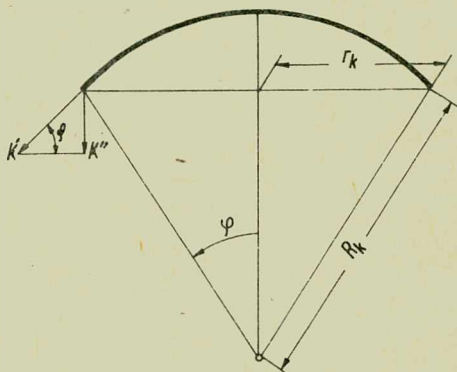
$$p_p = \frac{K'}{F} = \frac{\sigma_p 2\pi r_k}{\pi r_k^2} \sin \varphi = \frac{2\sigma_p}{r_k} \sin \varphi. \quad (2.5)$$

Ponieważ zgodnie z rys. 2.3, $\sin \varphi = r_k/R_k$, przy czym R_k - promień krzywizny, więc ciśnienie p_p wywarte na ciecz przez napięcie powierzchniowe

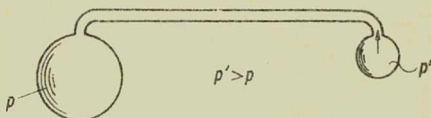
$$p_p = \frac{2\sigma_p}{R_k}. \quad (2.6)$$

Z (2.6) 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 kropelki o różnej średnicy (rys. 2.4).

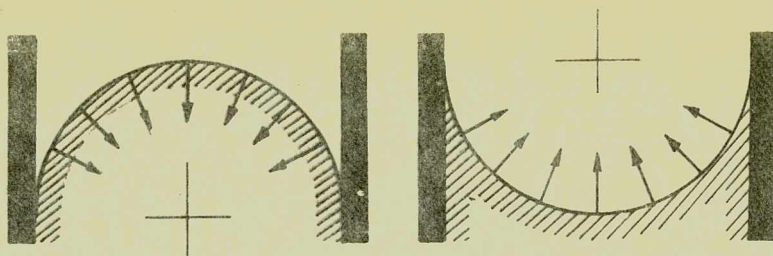
Zakrzywienie wypukłe powierzchni cieczy powoduje wzrost ciśnienia wewnętrznego. Zakrzywienie wklęsłe - jego zmniejszenie (rys. 2.5).



Rys. 2.3. Wycinek kulisty cieczy z zakrzywioną powierzchnią



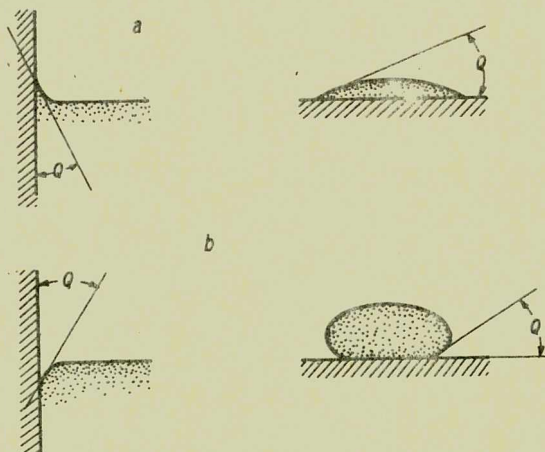
Rys. 2.4. Przepływ cieczy między kropkami



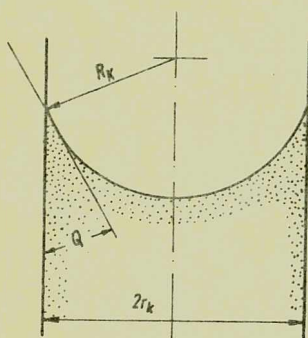
Rys. 2.5. Wpływ napięcia powierzchniowego na ciśnienie cieczy

2.2.2. Właskowatość

Zwilżalność powierzchni ciała stałego przez stykającą się ciecz określa tzw. kąt θ graniczny (rys. 2.6). Zwilżalność ta powoduje zakrzywienie menisku cieczy w rurkach. Możemy wtedy mówić o promieniu R_k



Rys. 2.6. Zwilżalność powierzchni ciał stałych przez ciecz: a - ciecz zwilżająca, b - ciecz niezwilżająca



Rys. 2.7. Zakrzywienie menisku w kapilarze

krzywizny (rys. 2.7), który zależy od średnicy d rurki i kąta θ granicznego. Jeśli przyjąć menisk jako część kulistą, to możemy napisać związek między krzywizną R_k powierzchni a promieniem r_k rurki

$$r_k = R_k \cos \theta. \quad (2.7)$$

Cisnienie 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

$$h\gamma = p_p. \quad (2.8)$$

Ponieważ $\gamma = g \cdot \rho$, przy czym ρ - gęstość, g - przyspieszenie ziemskie, p_p zaś

określa równanie (2.6), a $R_k = r_k / \cos \theta$ z (2.7), więc

$$h = \frac{2 \sigma_p \cos \theta}{r_k \rho g} \quad (2.9)$$

(2.9) przedstawia tzw. wznios h kapilarny cieczy.

Wobec całkowitej zwilżalności, gdy $\theta = 0$, wzór (2.9) przyjmie postać

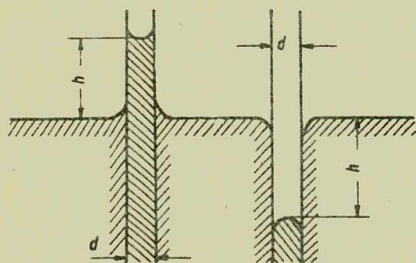
$$h_{\max} = \frac{2 \sigma_p}{r_k \rho g} \quad (2.10)$$

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.2.8).

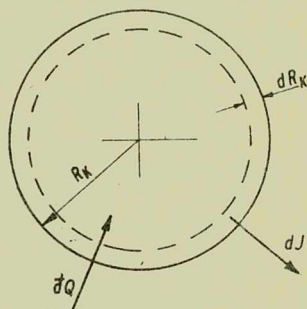
2.3. Ciepło izotermicznego odparowania nad zakrzywionym meniskiem cieczy

Na skutek odparowania wymiar kropli cieczy o promieniu R_k zmniejsza się o dR_k (rys. 2.9). Powoduje to zmniejszenie objętości kropli o

$$dV = 4 \pi R_k^2 dR_k \quad (2.11)$$



Rys. 2.8. Wznios kapilarny



Rys. 2.9. 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

$$dm = 4 \pi R_k^2 \rho' dR_k \quad (2.12)$$

oraz ubytek energii wewnętrznej

$$du = - u' dm \quad (2.13)$$

Ze względu na zmniejszenie o dF powierzchni zewnętrznej kropli zmniejszy się o dE_{pow} energia powierzchniowa

$$dE_{\text{pow}} = \sigma_p dF = \sigma_p \left\{ 4 \pi R_k^2 - 4 \pi (R_k + dR_k)^2 \right\} \quad (2.14)$$

Po rozwinięciu (2.14) i pominięciu różniczek dR_k wyższego rzędu, ubytek energii powierzchniowej

$$dE_{\text{pow}} = - 8 \sigma_p \pi R_k dR_k \quad (2.15)$$

Z bilansu energii wynika, że przekazane z zewnątrz dQ ciepło

$$dQ = -u' dm + dE_p + dI, \quad (2.16)$$

przy czym dI - entalpia odparowanej, o stanie pary nasyconej suchej cieczy z kropli, czyli

$$dI = i'' dm. \quad (2.17)$$

Jeśli (2.12), (2.13), (2.15) i (2.17) wstawimy do (2.16), to otrzymamy

$$r' dm = -u' dm + 8 \sigma_p \pi R_k dR_k + i'' dm, \quad (2.18)$$

przy czym r' - ciepło izotermicznego odparowania cieczy z kropli.

Jeśli obie strony (2.18) podzielimy przez dm , to otrzymamy

$$r' = -u' - \frac{8 \sigma_p \pi R_k dR_k}{dm} + i''. \quad (2.19)$$

Ponieważ dm jest przedstawione równaniem (2.12), więc po podzieleniu i uporządkowaniu

$$r' = i'' - u' - \frac{2 \sigma_p}{\rho' R_k}, \quad (2.20)$$

$u' \approx i'$, więc $i'' - u' \approx i'' - i' \approx r$ ciepła parowania cieczy, gdy menisk jest płaski, czyli

$$r' = r - \frac{2 \sigma_p}{\rho' R_k}. \quad (2.21)$$

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 (2.21) przyrównując r' do zera

$$R_k \gg \frac{2 \sigma_p}{\rho r} = R_{k \min}. \quad (2.22)$$

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 (2.21) należy zmienić znak promienia R_k krzywizny. Dla menisków wklęsłych obowiązuje

$$r' = r + \frac{2 \sigma_p}{\rho' R_k} \quad (2.23)$$

wzór ciepła r' odparowania izotermicznego.

2.4. Ciśnienie pary nasyconej nad zakrzywionym meniskiem

W naczyniu przedstawionym na rys. 2.10, 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_0 na poziomie menisku płaskiego, gdyż w polu grawitacyjnym ciśnienie gazu o stałej temperaturze zmienia się z wysokością, zgodnie ze wzorem barometrycznym^{*}). Wynika z tego, że ciśnienie pary nad meniskiem w rurce nie może być równe p_0 jak nad meniskiem płaskim, gdyż wtedy - wykorzystując na wysokości h różnicę ciśnień $p_0 - p$ - 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

$$p = p_0 e^{-\frac{gh}{RT}}, \quad (2.24)$$

w którym R - indywidualna stała gazowa, można przedstawić w postaci

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{gh}{RT}. \quad (2.25)$$

Jeśli za h wstawimy wzór (2.9), to otrzymamy

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2 \sigma_p \cos \theta}{R_k \rho' RT} \quad (2.26)$$

wzór określający zmniejszenie ciśnienia par nasyconych 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 (2.7), czyli

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2 \sigma_p}{r_k \rho' RT}. \quad (2.27)$$

^{*}) Ciśnienie spada wraz ze wzrostem h' (rys. 2.10), 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

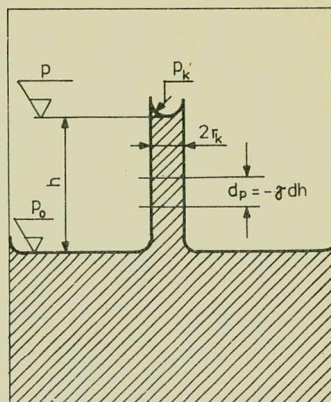
$$dp = -g \frac{p}{RT} dh', \quad (b)$$

stąd

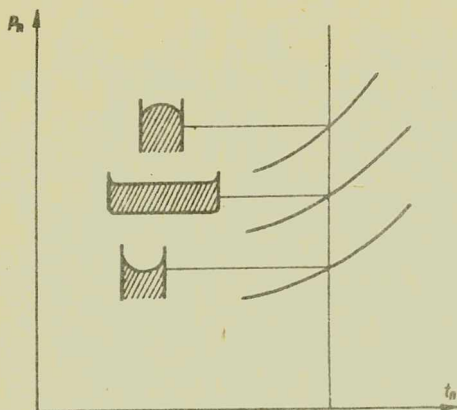
$$\frac{dp}{p} = -\frac{g}{RT} dh'; \quad (c)$$

po scałkowaniu w granicach od p_0 do p (wtedy wysokość h' zmienia się od 0 do h), otrzymamy wzór barometryczny

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{gh}{RT}. \quad (d)$$



Rys. 2.10. Ciśnienie par nasyconych nad zakrzywioną powierzchnią cieczy



Rys. 2.11. Krzywa nasycenia dla zakrzywionych powierzchni cieczy

W związku z tym krople te muszą odparować, a powstała para skroplić się na kroplach większych, aż do wyrównania średnic.

Wzór (2.26) i (2.27), przyjmie postać dla menisków wypukłych, jeśli zmienimy znak krzywizny. Wtedy

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2 \sigma_p \cos \theta}{R_k \rho' RT} ; \quad (2.28)$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2 \sigma_p}{r_k \rho' RT} \quad (2.29)$$

są wzorami określającymi zwiększenie ciśnienia par nasyconych nad meniskami wypukłymi.

Z rozważań wynika, że w równowadze termicznej z parą nie mogą istnieć krople o różnej średnicy. Ciśnienie nasycenia nad kroplami mniejszymi musiałoby być większe.

T a b e l a 2.2

Ciśnienie p par nasyconych wody nad powierzchnią kropli o $t = 283$ K i średnicy d , w stosunku do ciśnienia p_0 nad meniskiem płaskim

$d, \text{ m}\mu$	100	50	10	5	2	1
p/p_0	1,02	1,05	1,26	1,59	3,2	10,2

3. TERMODYNAMIKA PRZEPŁYWÓW

3.1. Bilans energii

Jeżeli rozpatrujemy przepływ płynu w niezależnym od czasu (ustalonym) polu gęstości, co wymaga ustalonych pól temperatury i ciśnienia w jednorodnym polu grawitacyjnym, to bilansując układ określony na rys. 3.1 otrzymamy

$$d\left(\frac{W^2}{2}\right) = dq_z - di - gdH, \quad (3.1)$$

przy czym dq_z - ciepło przekazane z zewnątrz między przekrojami F i $F+dF$, (różniczkowe równanie energetyczne przepływu (por. T.T., wzór (16.6)). Przyrost energii kinetycznej płynu jest spowodowany dostarczoną z zewnątrz ciepłem, spadkiem entalpii i energii potencjalnej. Wiemy, że praca sił tarcia równa się ciepłu tarcia

$$dl_r = dq_r. \quad (3.2)$$

Jeśli dodamy do prawej strony $dq_t - dl_r = 0$, to

$$d\left(\frac{w^2}{2}\right) = dq_z + dq_r - di - gdH - dl_r, \quad (3.3)$$

$dq_z + dq_r$ jest równe dq , wyrażeniu różniczkowemu ciepła przemiany. Jeśli użyjemy tego zapisu w (3.3), otrzymamy

$$d\left(\frac{w^2}{2}\right) = dq - di - qdH - dl_r, \quad (3.4)$$

czyli że przyrost właściwej energii kinetycznej płynu przepływającego przez kanał na przesunięciu od F do $F+dF$ można liczyć jako nieskończoną sumę dq ciepła przemiany, spadku di entalpii, spadku gdH energii potencjalnej pomniejszonej o pracę dl_r sił tarcia. Zgodnie z równaniem I z.t. $dq - di = -vdp$. Wykorzystując to w (3.4), otrzymamy

$$d\left(\frac{w^2}{2}\right) = -vdp - dl_r - gdH \quad (3.5)$$

równanie de Saint-Venanta.

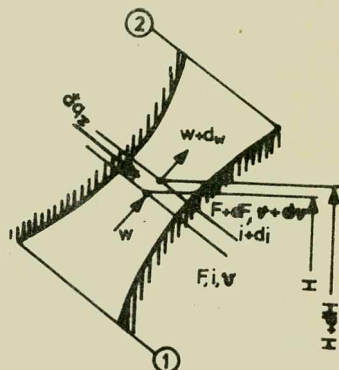
Jeśli rozpatrujemy przepływ gazów, to wobec ich niewielkiej gęstości w porównaniu z cieciami, można pominąć wpływ zmiany energii potencjalnej na przyrost energii kinetycznej. Wtedy otrzymamy

$$d\left(\frac{w^2}{2}\right) = dq_z - di \quad (3.6)$$

oraz

$$d\left(\frac{w^2}{2}\right) = -vdp - dl_r; \quad (3.7)$$

dla gazów przyrost energii kinetycznej w kanale jest spowodowany przekazanym z zewnątrz dq_z ciepłem i spadkiem entalpii lub nieskończoną pracą techniczną $-vdp$ przemiany, jaką gaz realizuje, pomniejszoną o pracę dl_r tarcia.



Rys. 3.1. Przepływ płynu przez kanał o zmiennym przekroju

3.2. Prędkość przepływu

Ze scałkowania (3.6) od przekroju 1 do 2 (rys. 3.1) otrzymamy

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} = q_{z1-2} - (i_2 - i_1), \quad (3.8)$$

stąd

$$w_2 = \sqrt{2 \left(q_{z1-2} + i_1 - i_2 + \frac{w_1^2}{2} \right)}. \quad (3.9)$$

Jeśli użyjemy określenia entalpii i_0 spoczynkowej

$$i_0 = i + \frac{w^2}{2}, \quad (3.10)$$

przy czym i_0 jest entalpią czynnika, jaką by on uzyskał po izentropowym wyhamowaniu do zera prędkości, (3.9) można zapisać jako

$$w_2 = \sqrt{2(q_{z1-2} + i_{01} - i_2)}. \quad (3.11)$$

Dla przepływu adiabatycznego (z tarcie lub bez)

$$w_{2 \text{ ad}} = \sqrt{2(i_{01} - i_2)}. \quad (3.12)$$

Dla wypływu adiabatycznego, tj. gdy $w_1 = 0$, $i_{01} = i_1$, wtedy prędkość w w rozważanym przekroju dowolnym kanału, w którym entalpia ma wartość i

$$w_{\text{ad}} = \sqrt{2(i_1 - i)}. \quad (3.12a)$$

Dla przepływu izentropowego

$$w_{2s} = \sqrt{2(i_{01} - i_{2s})}, \quad (3.13)$$

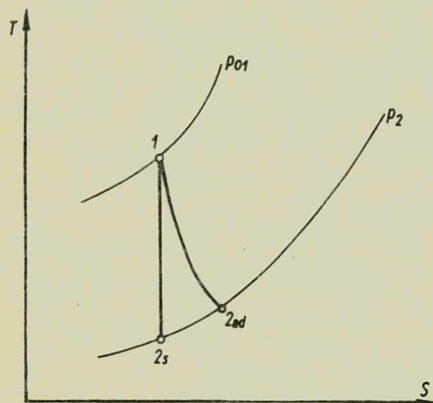
przy czym i_{2s} jest entalpią, jaką gaz uzyska w przekroju 2, gdy czynnik podczas przepływu realizuje przemianę izentropową.

Dla przepływu izentropowego $i_{01} - i_2 = i_{t10-2}$ (T.T., wzory 8-35 oraz 8-41), czyli

$$w_{2s} = \sqrt{2 \left\{ \frac{k}{k-1} \cdot p_{01} \cdot v_{01} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_{01}} \right)^{(k-1)/k} \right] \right\}}. \quad (3.14)$$

3.3. Wpływ tarcia

Wzór (3.12) obowiązuje dla przepływów adiabatycznych. Na rysunku (3.2) widać, że tarcie powodujące wzrost entropii czynnika wpływa na pod-



Rys. 3.2. Odzworowanie stanów płynu podczas przepływu adiabatycznego i izentropowego

wyższenie temperatury w stanie 2_{ad}

końcowym w porównaniu z przepływem beztarciowym (izentropowym), w którym uzyskujemy stan 2_s . Tarcie powoduje więc wzrost entalpii w przekroju 2, a przez to - zgodnie z (3.12) - zmniejszenie prędkości $w_{2\text{ad}}$.

Jak wynika z rys. 3.3 i 3.4, 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 przy-

spieszania na drodze dalszej.

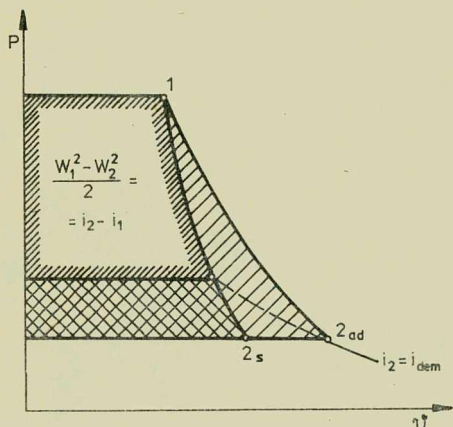
Analitycznie wpływ tarcia ujmuje się wprowadzając współczynnik prędkości φ

$$\varphi = \frac{w}{w_{2s}} \quad (3.15)$$

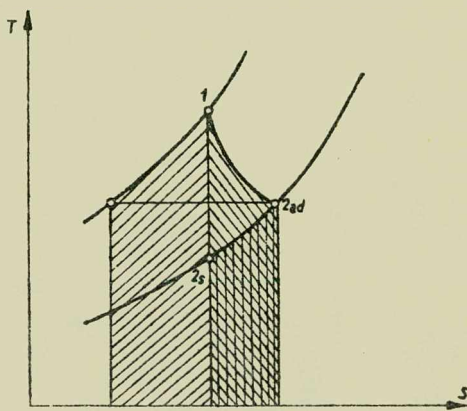
oraz współczynnik ξ strat energii kinetycznej

$$\xi = \frac{\frac{w_{2s}^2}{2} - \frac{w^2}{2}}{\frac{w_{2s}^2}{2}} = 1 - \varphi^2, \quad (3.16)$$

który, zależnie od konstrukcji kanału, wynosi 3-15%.



Rys. 3.3. Straty energii kinetycznej płynu spowodowane tarcie w przepływie adiabatycznym; odwzorowanie w układzie p-v: hachlurki - praca tarcia, kropki - strata na energii kinetycznej $\frac{w_{2s}^2 - w^2}{2}$, prace - $\frac{w_1^2 - w_2^2}{2}$



Rys. 3.4. Straty energii kinetycznej płynu spowodowane tarcie w przepływie adiabatycznym; odwzorowanie w układzie T-s hachlurki - $i_1 - i_2 = \frac{w_1^2 - w_2^2}{2}$, kropki - ciepło tarcia, prace - $i_{2ad} - i_{2s} = \frac{w_{2s}^2 - w^2}{2}$ strata na energii kinetycznej

3.4. Kształt kanału

Rozpatrzmy adiabatyczny^{x)} beztarciowy przepływ gazu. Zgodnie z (3.7)

$$d\left(\frac{w^2}{2}\right) = -vdp. \quad (3.17)$$

Przepływ adiabatyczny ma największe znaczenie praktyczne, gdyż wobec dużych prędkości nawet brak izolacji na kanale nie wymaga zazwyczaj uwzględniania odchylen od przepływu adiabatycznego (ciepło przekazywane, przypadające na jednostkę substancji przepływającego płynu, jest tak małe, że można je pominąć).

Dla przepływu izentropowego obowiązuje równanie Poissona

$$pv^k = \text{idem}. \quad (3.18)$$

Dla przepływu określonego w rozdz. 3.1 obowiązuje równanie ciągłości

$$\frac{Fw}{v} = \text{idem}. \quad (3.19)$$

^{x)} W podobny sposób można rozpatrywać przepływ politropowy. Wtedy zamiast wykładnika k adiabaty należy wstawić wykładnik n politropy.

Po zlogarytmowaniu i zróżniczkowaniu (3.19) otrzymamy

$$\frac{dF}{F} + \frac{dw}{w} - \frac{dv}{v} = 0, \quad (3.20)$$

co można zapisać

$$dF = F \left(\frac{dv}{v} - \frac{dw}{w} \right). \quad (3.21)$$

Występujące w (3.21) wyrażenie dv/v określimy na podstawie (3.18). Po zlogarytmowaniu i zróżniczkowaniu

$$\frac{dp}{p} + k \frac{dv}{v} = 0, \quad (3.22)$$

stąd

$$\frac{dv}{v} = -\frac{1}{k} \cdot \frac{dp}{p} \quad (3.23)$$

dw/w określimy na podstawie (3.17);

$$wdw = -vdp, \quad (3.24)$$

stąd

$$\frac{dw}{w} = -\frac{v}{2} dp. \quad (3.25)$$

Jeśli (3.23) i (3.25) wstawimy do (3.21), wyłączymy dp za nawias, otrzymamy

$$dF = F \left(\frac{v}{2} - \frac{1}{kp} \right) dp \quad (3.26)$$

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 (3.17)), to tylko wtedy $dF = 0$, gdy wyrażenie w nawiasie (3.26), które oznaczymy przez Δ , jest równe zero

$$\Delta = \frac{v}{2} - \frac{1}{kp} = 0, \quad (3.27)$$

stąd otrzymamy

$$w = w_{kr} = \sqrt{k p v} \quad (3.28)^x$$

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 krytyczną prędkości wyraża się identycznym wzorem jak prędkość głosu^{xx)} w ośrodku o parametrach p , v i jest prędkością głosu. Jeśli mamy do czynienia z gazem doskonałym lub półdoskonałym $p v = RT$, czyli

^{x)} Jeśli rozpatrujemy przepływ politropowy

$$w_{kr} = \sqrt{n p v}, \quad (a)$$

lecz wtedy wartość krytyczną prędkości oprócz przepływu adiabatycznego nie równa się prędkości głosu.

^{xx)} Z teorii sprężystości wynika, że prędkość rozchodzenia się fal podłużnych $w = \sqrt{E_y/\rho}$, przy czym E_y - moduł sprężystości podłużnej

$$w_{kr} = \sqrt{k RT}; \quad (3.29)$$

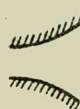
prędkość głosu w danym gazie zależy tylko od temperatury tego gazu.

T a b e l a 3.1

Prędkość dźwięku w gazie o temperaturze 0 °C

Gaz	Prędkość dźwięku m/s	Gaz	Prędkość dźwięku m/s
powietrze	331	wodór	1263
tlen	315	dwutlenek węgla	258

Jeśli prędkość w przepływie płynu jest mniejsza od w_{kr} (przepływ podkrytyczny), to $A > 0$, odwrotnie $A < 0$, gdy $w > w_{kr}$ (przepływ nadkrytyczny).

	<i>ruch podkrytyczny</i>	<i>ruch nadkrytyczny</i>	
<i>przyspieszony</i>			<i>przysp.</i>
<i>opóźniony</i>			<i>opóźn.</i>
	$w < w_{kr}$	$w > w_{kr}$	

Rys. 3.5. Ruch przyspieszony i opóźniony płynu w kanale o zmiennym przekroju

Rozpatrzmy ruch przyspieszony płynu. Wtedy zgodnie z (3.17) $dp < 0$, czyli dla:

przepływu podkrytycznego $dF < 0$,

przepływu nadkrytycznego $dF > 0$.

Jeśli mamy do czynienia z ruchem opóźnionym, to $dp > 0$, dla

przepływu podkrytycznego $dF > 0$,

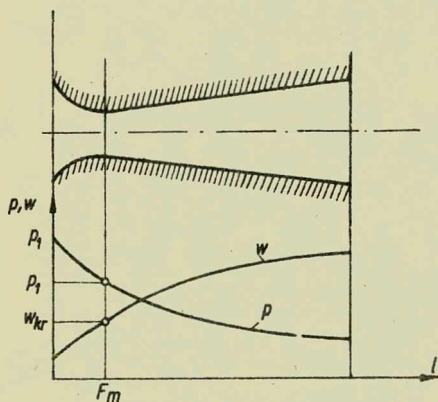
przepływu nadkrytycznego $dF < 0$.

(Younga), a ρ jest gęstością ośrodka. Traktując gaz jako ośrodek sprężysty $E_v = \sigma \cdot l / dl = -v dp / dv$, gdyż podczas wzrostu ciśnienia o dp , objętość maleje o dv . Ponieważ fala podłużna powstała na skutek zadziaływania sprężenia dp rozchodzi się szybko, więc możemy przyjąć, że zagęszczenie i rozrzedzenie zachodzą adiabaticznie, zgodnie z (3.23) $dp / dv = -k p / v$. Ponieważ $\rho = 1/v$, więc prędkość rozchodzenia głosu

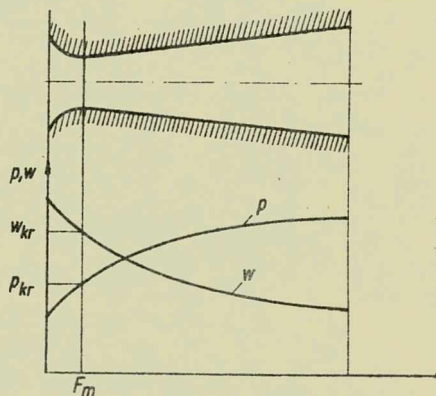
$$w = \sqrt{v \frac{kp}{v}} = \sqrt{k p v}. \quad (a)$$

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.

Możliwy jest także w kanale takiego kształtu ruch stale opóźniony, jeśli prędkość wlotowa $w_1 > w_{kr}$, a w przekroju najwęższym prędkość płynu



Rys. 3.6. Dysza de Laval



Rys. 3.7. Przebieg prędkości i ciśnienia w dyfuzorze

zostanie wyhamowana do w_{kr} . Kanał nazywa się wtedy dyfuzorem. 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 zwężającą się dyszy de Laval nazywa się dyszą Bendemana lub dyszą skróconą.

W przepływach rzeczywistych krytyczna wartość prędkości bywa nieraz osiągana przez płyn w pewnej odległości za przekrojem najwęższym.

We wzorze (3.28) prędkość w najwęższym przekroju jest wyrażona przez objętość i ciśnienie w najwęższym przekroju. Jeśli parametry przed kanałem wynoszą p_0 , v_0 i założymy, że gaz odbywa przemianę izentropową, to parametry w przekroju najwęższym dadzą się wyrazić jako funkcje parametrów p_0 , v_0 przed kanałem. Zgodnie z (T.T., wzór (8.77) i (8.80) przy $n = k$ i $p_{kr}/p_0 = \beta = (\frac{2}{k+1})^{k/(k-1)}$ na podstawie (3.41),

$$T = T_0 \frac{2}{k+1}, \quad (3.30)$$

$$v = v_0 \left(\frac{k+1}{2} \right)^{1/(k-1)}. \quad (3.31)$$

Jeśli (3.30) i (3.31) wstawimy do (3.29), otrzymamy

$$w_{kr} = \sqrt{2 \frac{k}{k+1} p_0 v_0} = \alpha \sqrt{p_0 v_0} = \alpha \sqrt{RT_0}, \quad (3.32)$$

przy czym $\alpha = \text{const}$, zależy tylko od rodzaju gazu i wyraża się wzorem

$$\alpha = \sqrt{2 \frac{k}{k+1}}. \quad (3.33)$$

3.5. Strumień substancji (natężenie przepływu)

Zgodnie z równaniem ciągłości strumień $\dot{G}$ substancji

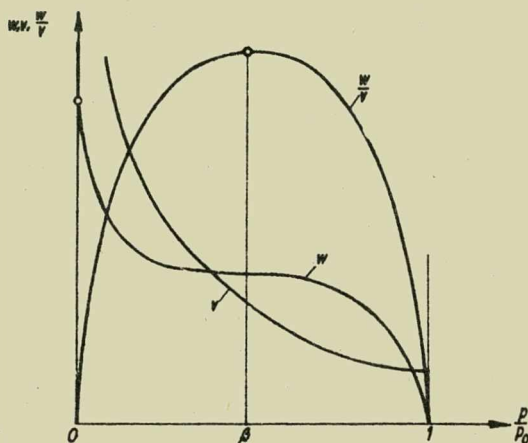
$$\dot{G} = F \cdot \frac{w}{v}. \quad (3.34)$$

Dla przepływu izentropowego

$$\frac{w}{v} = \left(\frac{w}{v}\right)_s = \frac{w_s}{v_0} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{1/k}. \quad (3.35)$$

Jeśli za w_s wstawimy (3.14), rozważając prędkość w_{2s} w dowolnym przekroju, w którym ciśnienie $p_2 = p$, otrzymamy

$$\left(\frac{w}{v}\right)_s = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} \frac{p_0}{v_0} \left[\left(\frac{p}{p_0}\right)^{2/k} - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{(k+1)/k} \right]}. \quad (3.36)$$



Rys. 3.8. Zależność w , v i w/v w kanale, gdy p/p_0 jest zmienne

Na rysunku 3.8 przedstawiono zależność w , v , w/v , dla przepływu izentropowego, od stosunku ciśnień p/p_0 .

Strumień $\dot{G}_s$ substancji

$$\dot{G}_s = F \sqrt{2 \frac{k}{k-1} \frac{p_0}{v_0} \left[\left(\frac{p}{p_0}\right)^{2/k} - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{(k+1)/k} \right]} = F \psi_s \sqrt{\frac{p_0}{v_0}}, \quad (3.37)$$

przy czym ψ_s - liczba przepływu izentropowego. Z wzoru (3.37) wynika, że dla danego gazu liczba ψ_s przepływu izentropowego zależy tylko od stosunku p/p_0 .

$$\psi_s = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} \left[\left(\frac{p}{p_0}\right)^{2/k} - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{(k+1)/k} \right]} = \psi_s \left(\frac{p}{p_0}\right). \quad (3.38)$$

Maksymalne natężenie przepływu przy zadanym p_0, v_0 uzyskuje się gdy $\psi(p/p_0) = \psi_{s \max}$, wtedy

$$\dot{G}_s = \dot{G}_{s \max} = F \psi_{s \max} \sqrt{\frac{p_0}{v_0}}. \quad (3.39)$$

Wartość stosunku $p/p_0 = \beta$, przy którym $\psi = \psi_{s \max}$ znajdziemy, jeżeli (3.38) zróżniczkujemy według p/p_0 i pochodną przyrównamy do zera

$$\frac{d\psi}{d(p/p_0)} = 0.$$

Z warunku tego otrzymamy

$$\frac{2}{k} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{2/k-1} - \frac{k+1}{k} \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)^{(k+1)/k-1} = 0, \quad (3.40)$$

stąd

$$\frac{p}{p_0} = \beta = \left(\frac{2}{k+1}\right)^{k/(k-1)}, \quad (3.41)$$

β = nazywa się krytycznym stosunkiem ciśnień i zależy tylko od rodzaju gazu.

Jeżeli do (3.39) za $p/p_0 = \beta$ wstawimy wyrażenie (3.41), to

$$\psi_{s \max} = \sqrt{k \left(\frac{2}{k+1}\right)^{(k+1)/(k-1)}}. \quad (3.42)$$

Maksymalna wartość liczby $\psi_{s \max}$ przepływu także zależy tylko od rodzaju gazu.

T a b e l a 3.2

Wartości teoretyczne ψ_s i doświadczalne ψ_B dla przegrzanej pary wodnej [14]

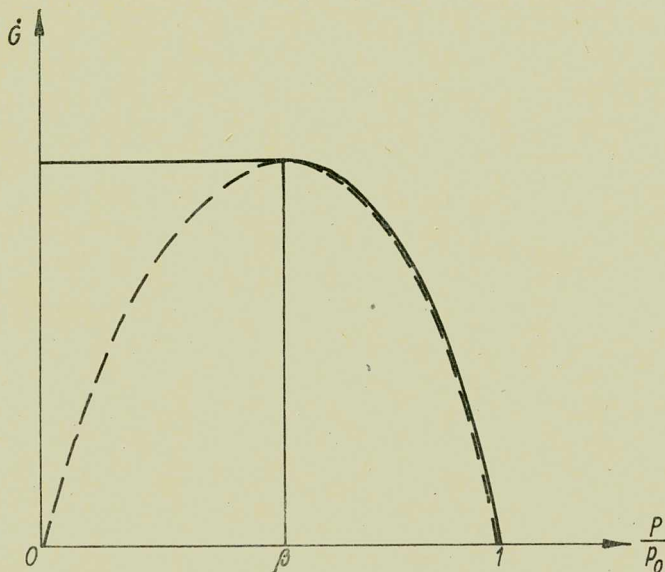
p/p_0	$\beta = 0,546$	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
ψ_s	0,6695	0,6634	0,6286	0,5562	0,4211	0,00
ψ_B	0,6481	0,6622	0,6274	0,5527	0,4176	0,00

T a b e l a 3.3

Liczby β i $\psi_{s \max}$ i α dla różnych wykładników k gazów odpowiednio na podstawie wzorów (3.41), (3.42) i (3.33)

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

Wartość $k = 1,135$ odnosi się do nasyconej pary wodnej. Zgodnie z równaniem (3.37) dla danego p_0 , v_0 strumień $\dot{G}$ substancji, gdy $p/p_0 = \beta$, osiąga $\dot{G}_{\max}$, a dla $p/p_0 = 0$ oraz $p/p_0 = 1$ przyjmuje wartość $\dot{G} = 0$.



Rys. 3.9. Teoretyczny i rzeczywisty przebieg natężenia przepływu przez kanał w zależności od p/p_0 . - - - przebieg teoretyczny, — przebieg rzeczywisty

Zmierzony strumień rzeczywisty na rys. 3.9 przedstawiono linią ciągłą. Przepływ ten utrzymuje się przy wartości $\dot{G}_{\max}$ nawet gdy $p/p_0 < \beta$.

Znaczy to, że mimo 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 obarczony tarciem.

Z tego względu współczynnik μ substancjalny przepływu

$$\frac{\dot{G}}{\dot{G}_s} = \mu \quad (3.43)$$

jest różny od jedności. Ponieważ zgodnie z (3.34) $\dot{G}_s \sim w_{2s}/v_{2s}$ a $\dot{G} \sim w_2/v_2$, więc

$$\mu = \frac{w_2}{w_{2s}} \cdot \frac{v_{2s}}{v_2} = \phi \frac{v_{2s}}{v_2}, \quad (3.44)$$

przy czym ϕ - współczynnik prędkości (3.15).

Jeśli rozpatrujemy ekapansję adiabatyczną izentropową i rzeczywistą do tego samego ciśnienia p_2 , to między v_{2s} i v_2 istnieje zależność, że $v_{2s}/v_2 = T_{2s}/T_2$, czyli

$$\mu = \phi \frac{T_{2s}}{T_2} . \quad (3.45)$$

Współczynnik substancjalny przepływu jest równy iloczynowi współczynnika prędkości przez stosunek T_{2s}/T_2 temperatur czynnika na wylocie podczas przepływu adiabatycznego izentropowego i rzeczywistego. Jeśli przepływy te rozpatrujemy przy tym samym ciśnieniu p_0 i temperaturze T_0 na wlocie i tym samym p na wylocie, to można powiedzieć, że $\dot{G} \sim \psi$ a $\dot{G}_s \sim \psi_s$, czyli

$$\mu = \frac{\psi}{\psi_s} , \quad (3.46)$$

przy czym ψ - liczba przepływu rzeczywistego.

Z badań prowadzonych przez Bendemanna i Loschego dla przepływów podkrytycznych pary wodnej nasyconej suchej i przegrzanej wynika ta sama wartość $\psi = 0,648$. Zgodnie więc z tabelą 3.3 dla pary nasyconej suchej $\mu = 1,02$, dla pary przegrzanej zaś $\mu = 0,97$.

3.6. Adiabatyczny przepływ z tarcie w rurociągu o stałym przekroju - krzywa Fanno

Dla przepływu adiabatycznego z tarcie, zgodnie z (3.6), obowiązuje równanie

$$d\left(\frac{w^2}{2}\right) = -di , \quad (3.47)$$

czyli

$$\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1^2}{2} = i_1 - i_2 . \quad (3.48)$$

Używając entalpii i_0 spoczynkowej, równanie (3.48) można zapisać dla dowolnego przekroju, w którym $w_2 = w$ oraz $i_2 = i$

$$\frac{w^2}{2} = i_0 - i . \quad (3.49)$$

Z równania ciągłości

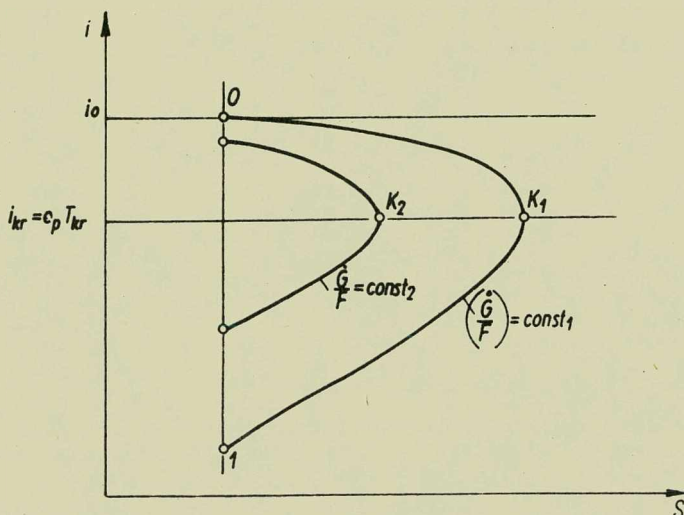
$$w^2 = \left(\frac{\dot{G}}{F}\right)^2 v^2 . \quad (3.50)$$

Po wstawieniu (3.50) do (3.49) otrzymamy równanie

$$i_0 - i = \frac{1}{2} v^2 \left(\frac{\dot{G}}{F}\right)^2 , \quad (3.51)$$

które podaje związek między entalpią a objętością właściwą, gdy $\dot{G}/F = \text{const}$. Linia łącząca stany czynnika przemieszczającego się adiabatycznie z tarcie w rurociągu o stałym przekroju nazywa się krzywą Fanno (rys. 3.10).

Przepływ adiabatyczny z tarciem 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.



Rys. 3.10. Krzywa Fanno

Przejście takie jest jedynie możliwe w postaci fali uderzeniowej (patrz p. 3.6.2) wobec równoczesnego wzrostu entropii.

Dla gazu doskonałego $i = c_p T$, więc równanie (3.51) przekształcone względem v i zlogarytmowane daje

$$\ln v = \ln \sqrt{\left(\frac{F}{G}\right)^2 2 (i_0 - i)} = \frac{1}{2} \ln (T_0 - T) + \text{const.} \quad (3.52)$$

Jeśli do wzoru (T.T., wzór (9.9)) określającego właściwą entropię gazu doskonałego wstawimy (3.52), to otrzymamy

$$s = c_v \ln T + R \ln v + \text{const} = c_v \ln T + \frac{1}{2} R \ln c_p (T - T_0) + \text{const.} \quad (3.53)$$

Po zrózniczkowaniu według T

$$\frac{ds}{dT} = \frac{c_v}{T} - \frac{1}{2} \frac{R}{T_0 - T}. \quad (3.54)$$

W punkcie K , gdzie schodzą się dolna i górna część krzywej Fanno, $ds/dT = 0$. Przyrównując (3.54) do zera, otrzymamy

$$T_K = 2 \frac{k}{k+1} T_0, \quad (3.55)$$

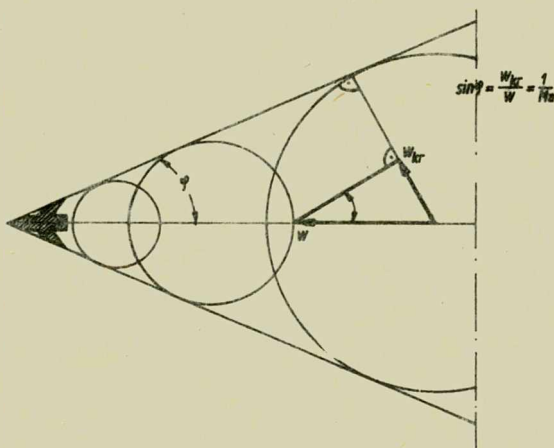
co jest identyczne ze wzorem (3.30). Znaczy to, że temperatura w punkcie K jest równa T_K temperaturze^{*)} w największym przekroju, gdy płyn ma tam prędkość głosu. Można wykazać, że $p_K = p_K$. Znaczy to, że w tym punkcie krzywej Fanno gaz ma parametry jak w przepływie krytycznym, a więc prędkość $w_K = w_{kr}$ jest równa prędkości dźwięku. Dalsze obniżanie ciśnienia za rurociągiem poniżej $\beta \cdot p_0$ nie spowoduje ani wzrostu prędkości w przekroju wylotowym, ani zmiany parametrów. Znaczy to, że przez dany rurociąg przepływa wtedy maksymalny strumień substancji, zwany maksymalną przepustowością rurociągu.

3.7. 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 dźwięk rozchodzi się we wszystkich kierunkach względem źródła zaburzenia. Jeśli z prędkością większą, to powstaje tzw. fala czołowa.

3.7.1. Fala czołowa

Gdy źródło zaburzenia ciśnienia, np. pocisk, przemieszcza się z liczbą $Ma > 1$, wtedy każde nowe lokalne zaburzenie ciśnienia jest źródłem



Rys. 3.11. Stożek Macha

nowej sferycznej fali ciśnienia. Jako wynik złożenia fal sferycznych otrzymujemy czoło fali w postaci tzw. stożka Macha (patrz rys. 3.11) o kącie wierzchołkowym 2φ , przy czym $\sin \varphi = w_{kr}/w$.

^{*)} Popularnie używa się terminów p_K i t_K jako ciśnienie i temperatura krytyczne w rozumieniu, 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.

3.7.2. Fala uderzeniowa prosta

Zmniejszenie ponaddźwiękowej prędkości strugi może zajść w sposób gwałtowny. 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 się porusza zgodnie z przebiegiem górnej gałęzi krzywej Fanno.

Podczas skokowej zmiany gęstości i ciśnienia między przekrojami 1 i 2 (patrz rys. 3.12) obowiązuje równanie ciągłości

$$\frac{F_1 w_1}{v_1} = \frac{F_2 w_2}{v_2} = G. \quad (3.56)$$

Z zasady zachowania pędu wynika

$$m(w_1 - w_2) = F(p_2 - p_1)\tau, \quad (3.57)$$

przy czym τ jest czasem przepływu masy m między przekrojami 1 i 2. Ponieważ w tym przypadku m równa się $G \cdot P.C.$, wzór 1.4 $G/v = G$, to

$$G(w_1 - w_2) = F(p_2 - p_1). \quad (3.58)$$

Na podstawie bilansu energii pomijając dla gazów zmianę energii potencjalnej, otrzymamy

$$\frac{w_1^2}{2} - \frac{w_2^2}{2} = i_1 - i_2. \quad (3.59)$$

Po podzieleniu (3.58) przez F i podstawieniu za $G/F = w_1/v_1 = w_2/v_2$, otrzymamy

$$\frac{w_1^2}{v_1} - \frac{w_2^2}{v_2} = p_2 - p_1. \quad (3.60)$$

Równanie (3.60) można przedstawić w postaci

$$\frac{w_1^2}{2v_1} - \frac{w_2^2}{2v_2} = p_2 - p_1, \quad (3.61)$$

co po podstawieniu za $w_1^2/v_1^2 = (G/F)^2 = w_2^2/v_2^2 = w^2/v^2$ daje

$$\left(\frac{G}{F}\right)^2 v_1 + p_1 = \left(\frac{G}{F}\right)^2 v_2 + p_2 = \left(\frac{G}{F}\right)^2 v + p. \quad (3.62)$$

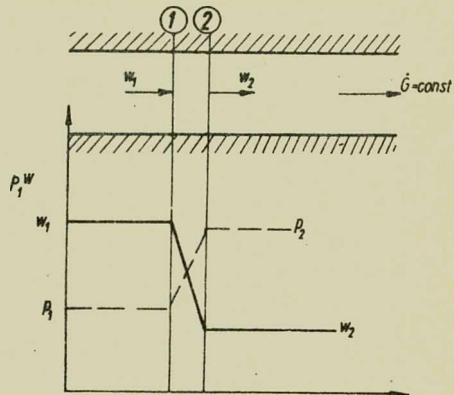
Zapisane ogólnie, dla każdego przekroju między 1 i 2

$$\left(\frac{G}{F}\right) v + p = \text{const} \quad (3.63)$$

daje równanie przedstawiające linię Rayleigha.

Na podstawie (3.59) można napisać

$$w_1 - w_2 = 2(i_1 - i_2) \quad (3.64)$$



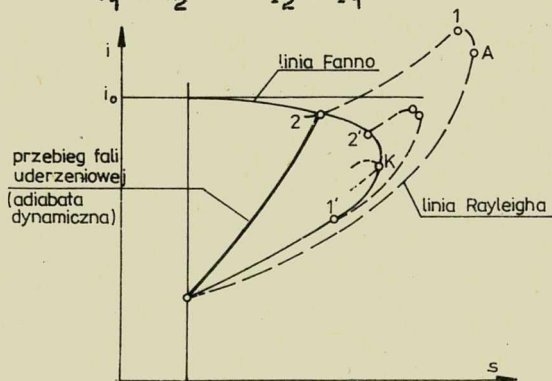
Rys. 3.12. Sprężenie dynamiczne w kanale po wlocie z nadkrytyczną prędkością

a to z kolei daje

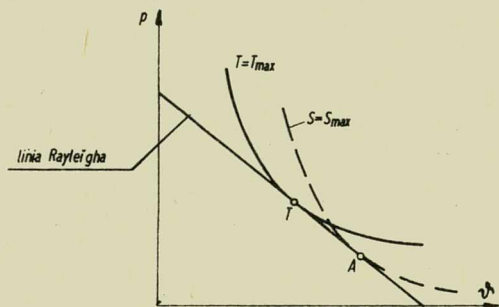
$$\frac{w_1^2}{v_1^2} v_1^2 - \frac{w_2^2}{v_2^2} v_2^2 = 2(i_1 - i_2). \quad (3.65)$$

We wzorach (3.61) i (3.65) $(w_1/v_1)^2 = (w_2/v_2)^2 = (G/F)^2$. Jeżeli w równaniach tych weźmiemy $(G/F)^2$ z lewych stron przed nawias i podzielimy (3.65) stronami przez (3.61), to otrzymamy

$$\frac{v_1^2 - v_2^2}{v_1 - v_2} = \frac{2(i_1 - i_2)}{p_2 - p_1}. \quad (3.66)$$



Rys. 3.13. Linia Rayleigha w i-s



Rys. 3.14. Linia Rayleigha w p-v

Lewa strona (3.66) przedstawia $v_1 + v_2$, więc

$$\frac{1}{2}(p_2 - p_1)(v_1 + v_2) = i_1 - i_2 \quad (3.67)$$

przedstawia równanie adiabaty dynamicznej Hugoniota ^{*}.

Dla adiabaty $i_2 - i_1 = i_{t\ 1-2}$. Zgodnie z (T.T., wzór (8.40))

$$(p_2 - p_1)(v_1 + v_2) = 2 \frac{k}{k-1} (p_2 v_2 - p_1 v_1), \quad (3.68)$$

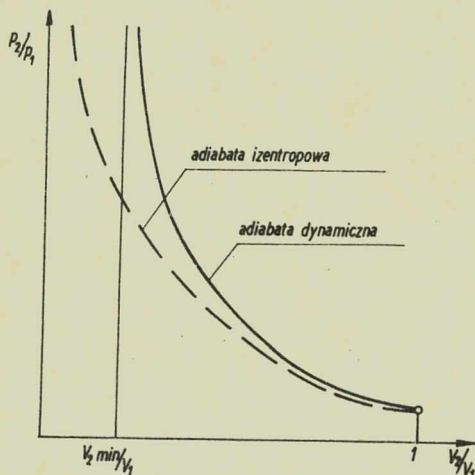
^{*} Adiabata dynamiczna, gdy $p \rightarrow \infty$, dąży do asymptoty danej równaniem $v_2 \min = \text{const}$, przy czym

$$v_2 \min = \lim_{p_2 \rightarrow \infty} v_2 = v_1 \frac{k-1}{k+1}. \quad (a)$$

co po podzieleniu obu stron przez $1/p_1 v_1$ prowadzi do postaci

$$\left(\frac{p_2}{p_1} - 1\right) \left(\frac{v_2}{v_1} + 1\right) = \frac{2k}{k-1} \left(\frac{p_2 v_2}{p_1 v_1} - 1\right) \quad (3.69)^{*})$$

równania adiabaty dynamicznej dla gazu doskonałego.



Rys. 3.15. Adiabata dynamiczna i izentropowa

3.8. Przepływ przez dyszę

3.8.1. Dysza Bendemanna

Zaokrąglony otwór nazywa się dyszą Bendemanna lub dyszą skróconą.

Jeśli zachowując stałe ciśnienie i temperaturę przed dyszą będziemy zmniejszać ciśnienie za dyszą, to prędkość w przekroju wylotowym będzie rosła i da się obliczyć równaniem (3.12) lub (3.13). Jeśli w przekroju najwęższym zostaną osiągnięte parametry krytyczne, to strumień substancji osiąga wartość maksymalną i dalsze obniżanie ciśnienia za dyszą, nawet do absolutnej próżni, nie zwiększa strumienia substancji. To znaczy, że w dyszy zachodzi ekspansja tylko do ciśnienia krytycznego, a dalsza ekspansja do ciśnienia $p_2 < p_{kr} = p_1$ zachodzi poza dyszą. Ta dalsza ekspansja jest obciążona dużym tarcie (wirami) i zachodzi z periodyczną

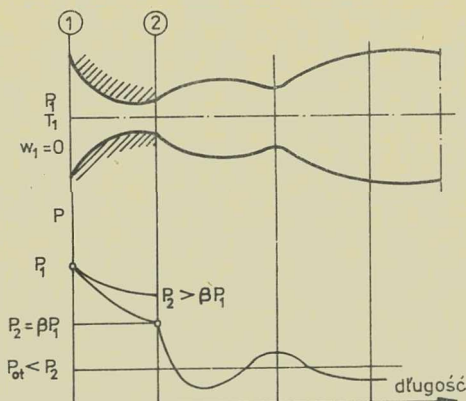
^{*}) Posiłkując się równaniem (3.69) i innymi zależnościami (3.59) i (3.28) można wykazać, że $w_1 w_2 = w_{kr}^2$. (a)

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

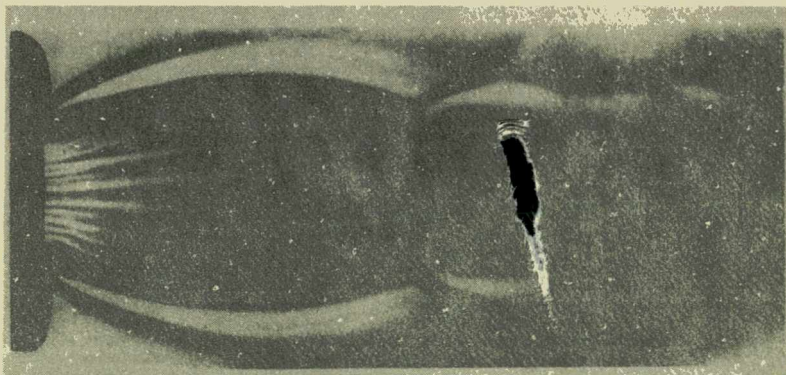
$$w_1 = w_{kr} \sqrt{1 + \frac{k+1}{2k} \frac{p_2 - p_1}{p_1}} \quad (b)$$

Prędkość w_1 jest większa niż prędkość głosu. Prędkość ta wzrasta ze wzrostem $p_2 - p_1$.

pulsacją ciśnienia. Za dyszą następuje tak gwałtowna ekspansja, że ciśnienie spada poniżej ciśnienia p_2 . Następnie, na skutek nacisku otocze-

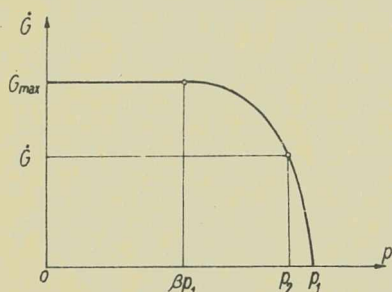


Rys. 3.16. Przepływ przez dyszę z ekspansją wtórną za dyszą



Rys. 3.17. Ekspansja wtórna za dyszą

nia, następuje kompresja rozrzedzonej strugi ponad ciśnienie p_2 itd. Pulsacja ma charakter tłumiony; jest ona przedstawiona na rys. 3.16 i 3.17.



Rys. 3.18. Elipsa Bendemanna

Jeśli ciśnienie za dyszą $p_2 > \beta p_1$, to strumień G substancji jest mniejszy od $G_{\max}$ (patrz rys. 3.18). Dokładną zmienność strumienia w zakresie ciśnień p_2 za dyszą od p_1 do βp_1 oddaje ćwiartka elipsy, zwana elipsą Bendemanna

$$\left(\frac{G}{G_{\max}}\right)^2 + \left(\frac{p_2 - \beta p_1}{p_1 - \beta p_1}\right)^2 = 1, \quad (3.70)$$

stąd znając p_1 i p_2 oraz $G_{\max}$ dla danej dyszy i rodzaj gazu możemy wyliczyć G strumień substancji.

Jeśli do obliczenia G strumienia substancji chcemy użyć wzoru

$$G = F_2 \psi \sqrt{\frac{p_1}{v_1}}. \quad (3.71)$$

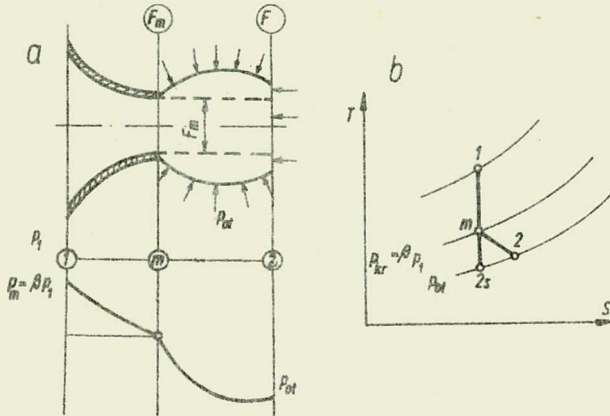
to z równania (3.70) wynika, że

$$\psi = \frac{\psi_{\max}}{1 - \beta} \sqrt{1 - 2\beta \left[1 - p_2/p_1\right] - (p_2/p_1)^2}. \quad (3.72)$$

Projektowanie dyszy Bendemanna polega na określeniu największego przekroju F_2 .

3.8.1.1. Ekspansja swobodna za dyszą

Ekspansję swobodną strugi za dyszą oraz jej dalsze przyspieszanie, można wyliczyć stosując zasadę zachowania pędu. W tym celu rozważmy przekrój F , w którym struga osiągnęła ciśnienie p_2 .



Rys. 3.19. Wypływ swobodny z dyszy Bendemanna z ekspansją wtórną: a - ilustracja do obliczeń, b - odwzorowanie w T - s

Na strugę przedstawioną na rys. 3.19 działa siła

$$K = F_m (\beta p_1 - p_2), \quad (3.73)$$

gdyż różnice ciśnień, działające poza kreskowanym wycinkiem strugi (rys. 3.19), znoszą się i nie dają wkładu do siły K . Siła ta powoduje przyspieszenie strugi o strumieniu $G_{\max}$ substancji, gdyż swobodna ekspansja zachodzi gdy $p_2 < \beta p_1$. W przekroju największym są wtedy osiągnięte parametry krytyczne. Niech prędkość strugi osiągnięta w przekroju F ma wartość w . Zachodzi równość

$$F_m (\beta p_1 - p_2) = \dot{G}_{\max} (w - w_{kr}), \quad (3.74)$$

stąd

$$w_2 = w_{kr} + \frac{F}{G_{\max}} (\beta p_1 - p_2). \quad (3.75)$$

Nie popełnimy dużego błędu, jeśli przyjmemy, że w dyszy ekspansja jest izentropowa, wtedy zgodnie z (3.14)

$$w_{kr} = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left(1 - \beta \frac{k-1}{k}\right)}, \quad (3.76)$$

gdyż w największym przekroju F_m ciśnienie $p_{kr} = \beta p_1$.

Oplerając się na (3.39) możemy napisać

$$\frac{F}{G_{\max}} = \frac{1}{\psi_{s \max}} \sqrt{\frac{v_1}{p_1}}, \quad (3.77)$$

zaś $\psi_{s \max}$ określa (3.42).

Jeśli (3.76), (3.77) i (3.42) wstawimy do (3.75) i przekształcimy, to wzór określający prędkość w_2 , osiągniętą przez strugę po swobodnej ekspansji do ciśnienia p_{ot} za dyszą, będzie miał postać

$$w_2 = \frac{k+1}{K} \sqrt{2 \frac{k}{k+1} p_1 v_1 \left(1 - \frac{1}{k+1} \cdot \frac{p_{ot}}{p_1}\right)}. \quad (3.78)$$

Gdyby ekspansja do ciśnienia p_2 odbywała się w sposób izentropowy, wtedy osiągnięta zostałaby prędkość

$$w_{2s} = \sqrt{2 \frac{k}{k-1} p_1 v_1 \left[1 - \left(\frac{p_{ot}}{p_1}\right)^{(k-1)/k}\right]}. \quad (3.79)$$

Stąd współczynnik ϕ prędkości

$$\phi = \frac{w_2}{w_{2s}} \quad (3.80)$$

obliczymy dzieląc wynik z równania (3.78) przez wynik otrzymany z równania (3.79).

Jeśli wypływ odbywa się do ciśnienia $p_2 = 0$, czyli do absolutnej próżni, wtedy $p_2/p_1 = 0$. Z podzielenia (3.78) przez (3.79) otrzymamy

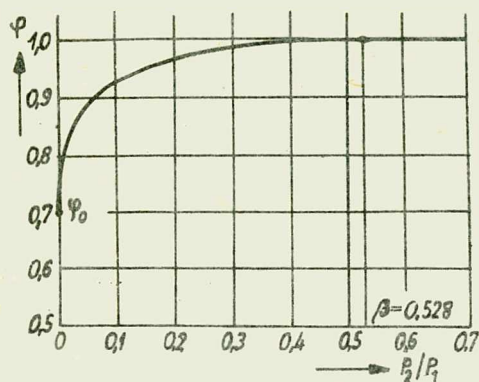
$$\phi_0 = \frac{w_{2 \max}}{w_{2s \max}} = \sqrt{1 - \frac{1}{k^2}} \quad (3.81)$$

T a b e l a 3.4

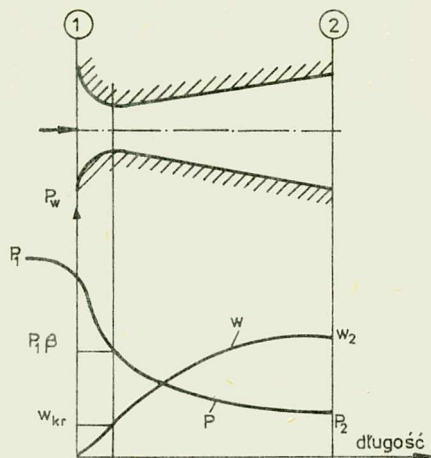
Współczynnik ϕ_0 prędkości podczas swobodnego wypływu z dyszy Bendemanna do próżni [14]

k	1,66	1,4	1,3	1,135
ϕ_0	0,795	0,700	0,639	0,473
$\xi \%$	36,79	51,0	59,17	77,63

Na rysunku 3.20 przedstawiono współczynnik ϕ prędkości dla swobodnego wypływu strugi powietrza ($k = 1,4$) z dyszy Bendemanna do otoczenia, gdy parametry powietrza przed dyszą $p = 0,98 \text{ MPa}$ i temperatura 700°C .



Rys. 3.20. Stosunek ϕ prędkości dla ekspansji wtórnej podczas wypływu adiabatycznego z dyszy



Rys. 3.21. Dysza de Laval - przebieg ciśnienia i prędkości

3.8.2. Dysza de Laval

Dysza ta składa się z części zwężającej się kanału i rozszerzającej (rys. 3.21).

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 G substancji. Jest to praca normalna dyszy.

Gdy $p_2 < \beta p_1$, wówczas w najwęższym przekroju F_m dyszy są osiągnięte parametry krytyczne, a przez dyszę przepływa maksymalny strumień G_{max} substancji. Jeśli chcemy przyspieszyć bardziej czynnik przy tym samym G strumienia, tzn., że chcemy przeprowadzić ekspansję do niższego ciśnienia, to należy zwiększyć przekrój F_2 wylotowy dyszy. W przekroju najwęższym 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 najwęższego i F_2 wylotowego, możemy napisać

$$\frac{F_m}{F_2} = \frac{w_2}{w_m} \cdot \frac{v_m}{v_2} \quad (3.82)$$

Jeśli przyjmiemy przepływ izentropowy, (tzn., że $w_2 = w_{2s}$ i $v_2 = v_{2s}$), to posługując się równaniem (3.14), zastosowanym do przekroju najwęższego i wylotowego (zakresy ekspansji od p_1 do p_m i od p_1 do p_2), otrzymamy

$$\frac{F_m}{F_2} = \frac{w_{2s}}{v_m} \frac{v_m}{v_{2s}} = \frac{v_m}{v_{2s}} \sqrt{2 \frac{1}{k-1} \frac{p_1 v_1}{p_m v_m} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]}, \quad (3.83)$$

ponieważ dla izentropy

$$\frac{v_m}{v_{2s}} = \left(\frac{p_2}{p_m} \right)^{1/k} = \left(\frac{k+1}{2} \right)^{1/(k-1)} \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{1/k}, \quad (3.84)$$

zatem

$$\frac{p_1 v_1}{p_m v_m} = \frac{T_1}{T_m} = \frac{1}{\beta} \frac{v_1}{v_m} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{p_m}{p_1} \right)^{1/k} = \frac{1}{\beta} \cdot \beta = \frac{k+1}{2}, \quad (3.85)$$

więc stosunek przekrojów

$$\frac{F_m}{F_2} = \left(\frac{k+1}{2} \right)^{1/(k-1)} \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{1/k} \sqrt{\frac{k+1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(k-1)/k} \right]}, \quad (3.86)$$

tj. (3.86) przedstawia odwrotność stosunku otwarcia dyszy.

Jeśli porównamy (3.86) i (3.83), to otrzymamy

$$\frac{w_{2s}}{w_2} = \sqrt{\frac{k+1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(k-1)/k} \right]}. \quad (3.87)$$

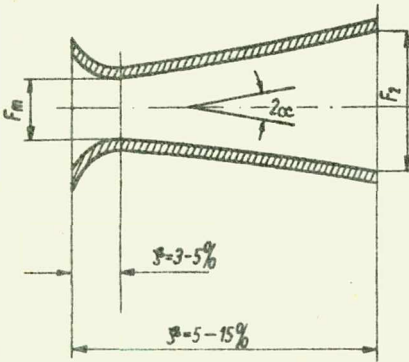
Tabela 3.5

Stosunek F_2/F_m otwarcia dyszy i stosunek w_{2s}/w_m prędkości
dla gazu o $k = 1,4$ i $k = 1,3$ [14]

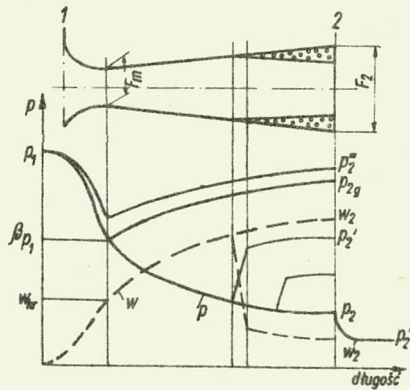
p_1/p_2	$k = 1,4$		$k = 1,3$	
	F_2/F_m	w_{2s}/w_m	F_2/F_m	w_{2s}/w_m
∞	∞	2,45	∞	2,77
100	8,13	2,10	9,71	2,24
80	7,04	2,07	8,26	2,21
60	5,82	2,03	6,76	2,17
50	5,16	2,01	5,97	2,14
40	4,46	1,98	5,12	2,10
30	3,72	1,93	4,20	2,04
20	2,90	1,86	3,22	1,96
10	1,94	1,72	2,08	1,78
8	1,70	1,64	1,82	1,71
6	1,47	1,55	1,55	1,61
4	1,21	1,40	1,26	1,45
2	1,02	1,04	1,03	1,07

Projektowanie dyszy de Laval'a polega na określeniu przekroju F_m najwęższego i przekroju F_2 wylotowego dla założonych parametrów gazu przed dyszą i ciśnienia za dyszą oraz żadanego strumienia $\dot{G}$ substancji. Aby uniknąć w części rozszerzającej się, gdzie występują największe prędkości

ci przepływu, oderwania strugi od ścian kanału, należy zbieżność tej części utrzymać w granicach $2\alpha = 8 - 12^\circ$ kąta wierzchołkowego. Wtedy współczynnik strat energii kinetycznej mieści się w granicach 5-15% (rys. 3.22).



Rys. 3.22. Kształt dyszy de Laval



Rys. 3.23. Przebieg ciśnienia i prędkości w dyszy de Laval 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 w sposób swobodny - jak opisany 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 G substancji jest maksymalny. Dopiero gdy ciśnienie $p_2''' > p_{2g}$, wówczas fala uderzeniowa dociera do najwęższego przekroju. Przedtem parametry w przekroju najwęższym nie były zaburzone, a więc i strumień substancji był nie zmieniony. Należy zwrócić uwagę, że ciśnienie $p_{2g} > \beta p_1$ zależy od stopnia otwarcia dyszy. Graniczny stosunek p_{2g}/p_1 ciśnien oznaczamy przez β_g , przy czym $\beta_g > \beta$.

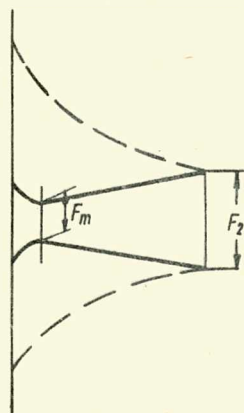
Tabela 3.6

Graniczny stosunek β_g ciśnień dla pary przegrzanej
o wykładniku $k = 1,3$, przepływającej przez dyszę de Laval

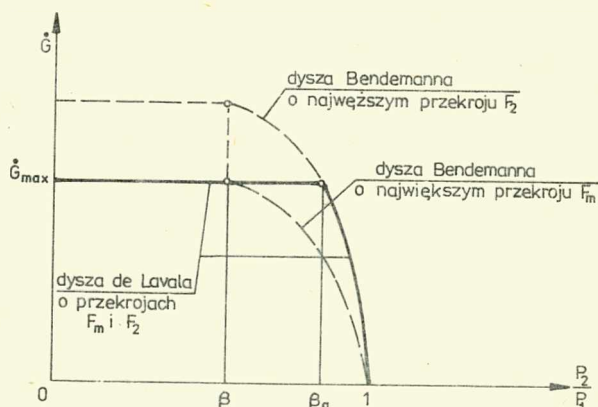
p_2/p_1	0,546	0,50	0,25	0,10	0,05	0,02
F_2/F_m	1,00	1,03	1,26	2,08	3,22	5,97
β_g	0,546	0,60	0,828	0,946	0,978	0,992

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 po-

wstrzymujących wpływ zwiększonego ciśnienia za dyszą. W miarę podnoszenia tego ciśnienia zaburzenie wdziera się coraz głębiej i fala uderzeniowa zbliża się do przekroju największego. Swobodna struga po uderzeniu,



Rys. 3.24. Dysza de Laval i Bendemanna o tym samym przekroju F_2

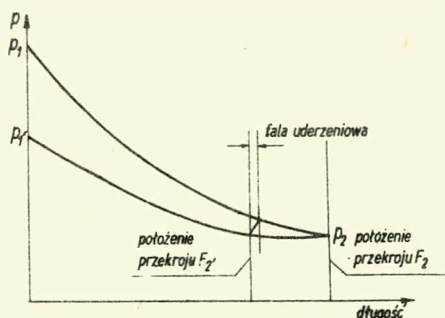


Rys. 3.25. Strumień substancji w dyszy de Laval - porównanie z przepływem w dyszy Bendemanna

przedstawiona na rys. 3.23 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 3.24 i 3.25 podano związki między liniami określającymi przebieg strumienia substancji w zależności od stosunku p_2/p_1 dla dyszy Bendemanna i de Laval o tym samym F .

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 Laval.



Rys. 3.26. Przepływ przez dyszę de Laval z zaburzeniem przepływu spowodowanym zmianą ciśnienia przed dyszą

Przebieg dalszy przepływu od miejsca, w którym ciśnienie p_2 zostało osiągnięte, do otworu wylotowego F_2 następuje przez powstanie fali uderzeniowej i dalszą ekapansję do ciśnienia p_2 , jakby ciśnienie przed dyszą było p_1 (rys. 3.26). Dyszę de Laval, pracującą w stanach podkrytycznych, zastosowaną jako przyrząd do pomiaru strumienia substancji, zwie się zwężką Venturiego. Inne zwężki miernicze, dysze i kryzy, omówiono w T.T., rozdz. 16.3.

3.9. 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 popełnimy większego błędu gdy przyjmniemy, że prędkość czynnika w sposób znaczący nie zmienia się, czyli

$$d\left(\frac{w}{2}\right) \approx 0; \quad (3.88)$$

zgodnie z (3.7) możemy napisać, że

$$-vdp = dl_r, \quad (3.89)$$

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

$$dK_r = \sigma_r \cdot o \cdot dx, \quad (3.90)$$

przy czym o - obwód przekroju poprzecznego rurociągu.

Moc dN_r tarcia

$$dN_r = wdK_r = Gdl_r = \frac{Fw}{v} dl_r, \quad (3.91)$$

stąd

$$dl_r = \sigma_r \frac{v}{F} o \cdot dx. \quad (3.92)$$

Naprężenie σ_r styczne wyraża się zwykle jako

$$\sigma_r = \frac{\lambda_r}{4} \cdot \frac{\rho w^2}{2}, \quad (3.93)$$

gdzie λ_r jest to tzw. liczba tarcia.

Wtedy (ponieważ $v\rho = 1$)

$$dl_r = \sigma_r \frac{w^2}{2} \frac{o}{4F} dx = \sigma_r \frac{w^2}{2} \frac{dx}{d_h}, \quad (3.94)$$

$4F/o = d_h$ jest tzw. hydrauliczną średnicą kanału, zwaną także średnicą zastępczą.

Jeśli (3.94) wstawimy do (3.89), to

$$-vdp = \lambda_r \frac{w^2}{2} \frac{dx}{d_h}. \quad (3.95)$$

3.9.1. Straty ciśnienia w rurociągach krótkich

Można przyjąć, że w rurociągach krótkich właściwa objętość v niewiele się zmienia, czyli $v \approx \text{const}$.

Po scałkowaniu (3.95) 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

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \lambda_r \frac{L}{d_h} \frac{\rho w^2}{2} \quad (3.96)$$

wzór umożliwiający obliczenie straty Δp ciśnienia na skutek tarcia w rurociągu krótkim.

Dla przepływów laminarnych liczba tarcia λ_r .

$$\lambda_r = \frac{64}{Re}, \quad (3.97)$$

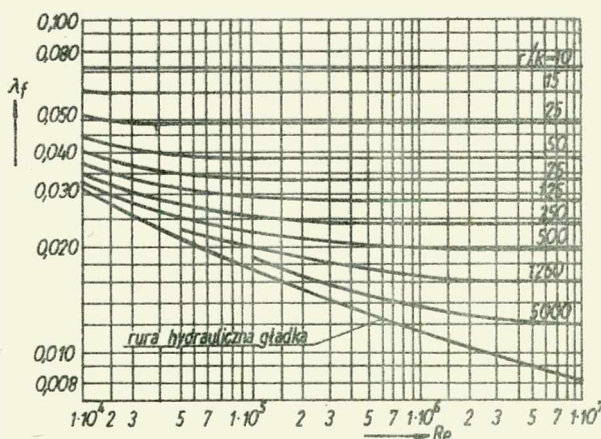
dla przepływów burzliwych zaś poleca się wzór

$$\lambda_r = 0,184 Re^{-0,2} \quad (3.98)$$

obowiązujący w zakresie 5000–200 000 liczby Reynoldsa. Dla czynników, niezależnie od ich stanu skupienia, obowiązuje równanie Nikuradsa

$$\lambda_r = 0,0032 + \frac{0,221}{Re^{0,237}} \quad (3.99)$$

w zakresie do $Re = 3 \cdot 10^6$.



Rys. 3.27. Wpływ chropowatości na liczbę λ_r tarcia

Wpływ chropowatości na liczbę λ_r tarcia podano na rys. 3.27. Chropowatość określa się stosunkiem r/k , gdzie r – promień rurociągu, k – wysokość nierówności powierzchni opływanej płynem.

Istnieje obszerna literatura dotycząca obliczenia liczby λ_r . Wszelkie zakłócenia przepływu ustalonego, np. pulsacje ciśnienia itp., zwiększają nieraz znacznie liczbę λ_r .

3.9.2. Straty ciśnienia w rurociągach długich

Za rurociąg długi uważamy taki, w którym nie można przyjąć, że nie zmienia 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 (3.95).

Gdy F jest stałe, wówczas równanie ciągłości ma postać

$$\frac{w}{v} = \frac{w_1}{v_1}, \quad (3.100)$$

gdzie w, v - prędkość i objętość właściwa w dowolnym przekroju rurociągu (parametry zmienne), w_1, v_1 - prędkość i objętość na wlocie do rurociągu

$$w^2 = v^2 \left(\frac{w_1}{v_1} \right)^2. \quad (3.101)$$

Jeśli (3.101) wstawimy do (3.95), to otrzymamy

$$-dp = \lambda_r \frac{v}{2} \left(\frac{w_1}{v_1} \right)^2 \frac{dx}{dh}. \quad (3.102)$$

Jeśli przyjmiemy, że przepływ jest adiabatyczny, to gdy pominiemy przyrost energii kinetycznej, $di = 0$ (patrz T.T., rozdz. (4.5.2)).

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

$$pv = p_1 v_1. \quad (3.103)$$

Jeśli z (3.103) wyznaczymy v i wstawimy do (3.102), to otrzymamy po przekształceniu

$$-pdp = \lambda_r p_1 \frac{\rho_1 w_1}{2} \frac{dx}{dh}. \quad (3.104)$$

Jeśli wykonamy całkowanie (3.104) 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

$$p_1^2 - p_2^2 = \lambda_r p_1 \frac{L}{dh} \frac{\rho_1 w_1^2}{2}, \quad (3.105)$$

wzór umożliwiający obliczenie strat ciśnienia w długim rurociągu adiabatycznym^{*)}.

Ze wzoru (3.105) 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 $\dot{G} = (F w_1)/v_1$. Jeśli w_1 wyliczymy z (3.105) i wstawimy do równania ciągłości stosując także $p_1 v_1 = RT$, to otrzymamy wzór określający strumień $\dot{G}$ substancji przepływającej rurociągiem adiabatycznym o długości L , gdy są znane (np. pomierzone) ciśnienia p_1 na wlocie i p_2 na wylocie

$$\dot{G} = F \sqrt{\frac{dh}{\lambda_r \cdot RT \cdot L} (p_1^2 - p_2^2)}. \quad (3.106)$$

^{*)} Szargut [21] podaje wzór uwzględniający także straty ciepła wzdłuż rurociągu.

3.9.3. 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, spowodowany tzw. stratami miejscowymi. Wielkość Δp strat ciśnienia ujemuje się współczynnikiem strat miejscowych odniesionych do ciśnienia dynamicznego strugi

$$\Delta p = \xi \frac{\rho w^2}{2} \quad (3.107)$$

lub ekwiwalentną długością L_e rurociągu, dającego ten sam spadek ciśnienia co opory miejscowe

$$L_e = \phi d_h, \quad (3.108)$$

ϕ - względna długość odcinka zastępczego dla danego oporu miejscowego.

Wartości współczynników ξ i ϕ dla niektórych oporów miejscowych można znaleźć w literaturze, np. [6].

3.10. 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 choćby zwiększyć strumień substancji przekazywanej rurociągiem, obniżamy ciśnienie p_2 na wylocie. Na skutek tego czynnik jest przyspieszony 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 pkt 3.8.1.1). 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 (3.48) oraz (3.51) możemy dla stałego strumienia substancji i przekroju rurociągu napisać

$$1_0 - 1 = \frac{1}{2} \left(\frac{Q}{F} \right)^2 v^2 = \frac{w^2}{2}. \quad (3.109)$$

Równanie (3.109) określa przemianą czynnika przedstawioną krzywą Fanno (patrz p.3.6. Elementarną pracę tarcia po przepłynięciu strumienia Q na długości dx określa równanie (3.94), a ponieważ praca tarcia jest równa ciepłu dq_r tarcia (T.T., wzór (5.5)), więc

$$dq_r = \lambda_r \frac{w^2}{2} \frac{dx}{d_h}. \quad (3.110)$$

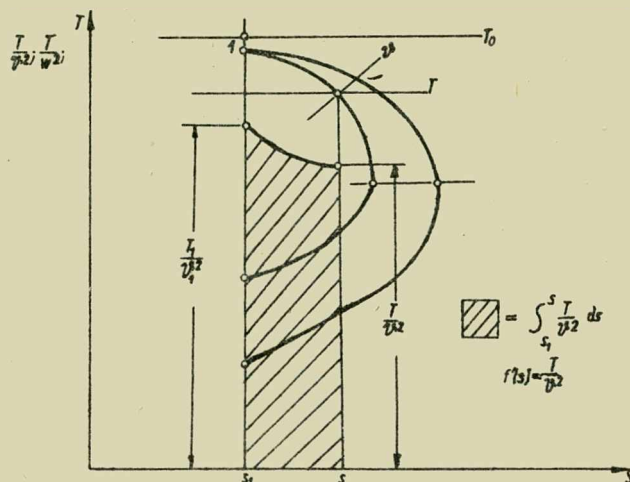
W adiabatycznym rurociągu całe ciepło tarcia powoduje ogrzanie przepływającego czynnika, jest więc ono przedstawione odpowiednim polem pod krzywą Fanno w układzie T-s (rys. 3.28).

Jeśli w (3.110) podstawimy $dq_r = T ds$ i przekształcimy względem dx , to otrzymamy

$$dx = \frac{2d_h}{\lambda_r} \frac{T}{w^2} ds. \quad (3.111)$$

Scałkowanie (3.111) 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

$$L = \frac{2d_h}{\lambda_r} \int_{s_1}^s \frac{T}{w^2} ds, \quad (3.112)$$



Rys. 3.28. Ilustracja obliczenia maksymalnej przepustowości rurociągu w którym długość L jest wyrażona jako funkcja parametrów w przekroju dowolnym. Zgodnie z (3.109)

$$w^2 = \left(\frac{G}{F}\right)^2 v^2, \quad (3.113)$$

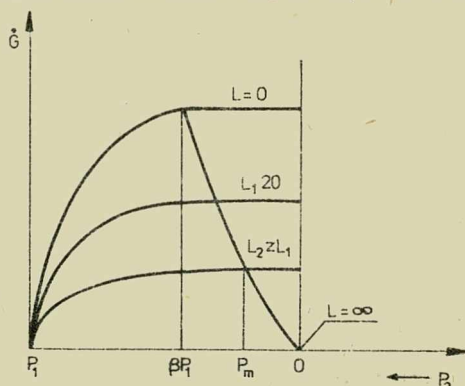
więc po wstawieniu (3.113) do (3.112) otrzymamy

$$L = \frac{2d_h}{\lambda_r} \left(\frac{F}{G}\right)^2 \int_{s_1}^{s_2} \frac{T}{v^2} ds \quad (3.114)$$

wzór na długość rurociągu, w którym temperatura zmienia się od T_1 do T oraz 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.

Scałkowania (3.112) i (3.114) 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 .



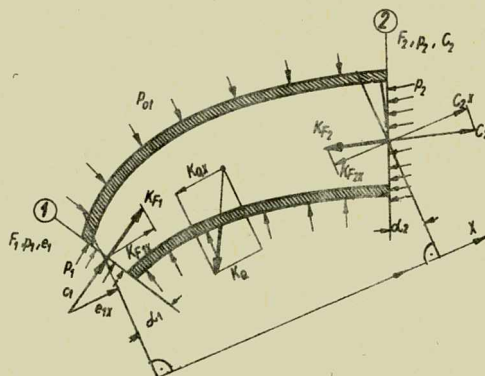
Rys. 3.29. Maksymalna przepustowość dla rurociągów różnej długości

3.11. Zjawiska związane z oddziaływaniem strugi

Przez pojęcie strugi rozumiemy ukształtowany strumień substancji. Struga i cały strumień mogą podlegać oddzielnym rozważaniom.

3.11.1. Dynamiczne działanie strugi

Ukształtowanie strugi zwykle jest spowodowane kanałem, przez który przepływa strumień substancji. Między przepływającym płynem a kanałem zachodzi oddziaływanie dynamiczne. Płyn działa na ścianki kanału z siłą R_w , co powoduje reakcję K_d kanału na płyn przepływający wewnątrz.



Rys. 3.30. Siły działające na płyn przepływający przez zakrzywiony kanał

Na kanał działa także otoczenie z siłą R_z . Całkowita siła R , jakiej jest poddany kanał prowadzący strugę, jest wektorową sumą sił

$$\vec{R} = \vec{R}_w + \vec{R}_z. \quad (3.115)$$

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

$$R_w = -K_d. \quad (3.116)$$

Całkowita siła K , jaka działa na strugę, powoduje wzrost pędu masy m strumienia

$$K = \dot{m} (c_2 - c_1), \quad (3.117)$$

przy czym c_1, c_2 – bezwzględne prędkości strugi w kontrolnych przekrojach F_1 i F_2 . Na rysunku 3.30 przedstawiono strugę z omawianymi przekrojami. Równocześnie całkowita siła K , jaka działa na wydzieloną strugę, jest wektorową sumą

$$\vec{K} = \vec{K}_F + \vec{K}_d + \vec{K}_Q, \quad (3.118)$$

gdzie $\vec{K}_F$ – siła pochodząca od ciśnień panujących w przekrojach kontrolnych,

$\vec{K}_Q$ – 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 (3.116), (3.117) i (3.118) otrzymamy

$$\vec{R}_w = -\vec{K} + \vec{K}_F + \vec{K}_Q \quad (3.119)$$

wzór siły liczonej jako suma wektorowa dynamicznego działania strugi.

Jeżeli zależy nam na określeniu siły w wybranym kierunku, np. określonym osią x (rys. 3.30), to (3.119) przyjmie postać

$$R_{wx} = -K_x + K_{Fx} + K_{Qx}, \quad (3.120)$$

R_{wx} , K_x , K_{Fx} i K_{Qx} są składowymi w kierunku x sił R_w , K , K_F i K_Q . Równanie (3.120) można traktować jako algebraiczne (składowe mają jednakowy kierunek).

Na podstawie (3.117) można napisać

$$K_x = \dot{m} (c_{2x} - c_{1x}), \quad (3.121)$$

w którym c_{2x} i c_{1x} są rzutami prędkości bezwzględnych c_2 i c_1 na kierunek x .

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

$$\vec{K}_F = \vec{K}_{F1} + \vec{K}_{F2} = p_1 \vec{F}_1 + p_2 \vec{F}_2. \quad (3.122)$$

Suma (3.122) przechodzi w równanie algebraiczne, gdy rozpatrujemy działanie w kierunku osi x ,

$$K_{Fx} = p_1 F_{1x} - p_2 F_{2x}, \quad (3.123)$$

gdzie F_{1x} i F_{2x} odpowiednio rzuty powierzchni F_1 i F_2 na płaszczyznę normalną do 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. 3.30).

Przykład 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. 3.31.

Zgodnie z (3.120)

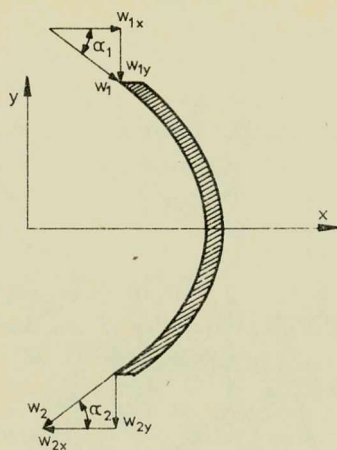
$$R_{wx} = -K_x = -\dot{m} (-w_{2x} - w_{1x}). \quad (3.124)$$

Ponieważ rzut wektora w_1 na kierunek x jest równy $w_1 \cos \alpha_1$, zaś $w_{2x} = w_2 \cos \alpha_2$, więc

$$R_{wx} = \dot{m} (w_2 \cos \alpha_2 - w_1 \cos \alpha_1). \quad (3.125)$$

W podobny sposób można obliczyć dla kierunku y

$$R_{wy} = -\dot{m} (w_{2y} - w_{1y}) = \dot{m} (w_1 \sin \alpha_1 - w_2 \sin \alpha_2). \quad (3.126)$$



Rys. 3.31. Przepływ wzdłuż ściany zakrzywionej

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

$$R_{wx} = \dot{m} w (\cos \alpha_1 - \cos \alpha_2), \quad (3.127)$$

$$R_{wy} = \dot{m} w (\sin \alpha_1 - \sin \alpha_2). \quad (3.128)$$

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 (T.T., rys. 20.9).

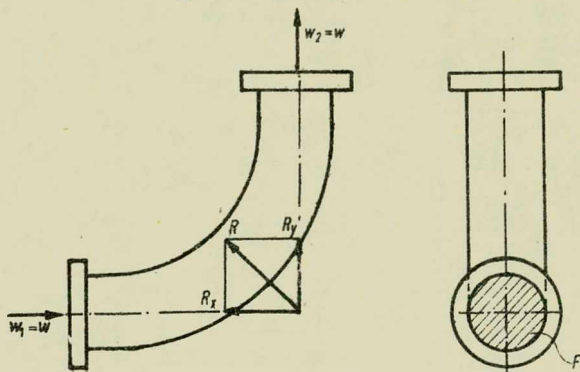
Przykład 2.

Rozpatrzmy dynamiczne działanie strugi gazowej na kolano o kącie zagięcia 90° , znajdujące się w przewodzie, przez który przepływa strumień m substancji z prędkością w . Ciśnienie p czynnika w rurociągu jest stałe; otoczenie ma ciśnienie p_0 . Zgodnie z (3.120)

$$R_{wx} = -K_x + K_{Fx}. \quad (3.129)$$

Kanał jest nieruchomy, więc $c = w$, kierunek x przyjmijmy jako normalny do otworu wlotowego o powierzchni F (rys. 3.32). Wtedy $w_{1x} = w_1 = w$, dla kąta zagięcia prostego zaś $w_{2x} = 0$. Zgodnie z (3.122)

$$K_x = \dot{m} w_1 = \dot{m} \cdot w. \quad (3.130)$$



Rys. 3.32. Przepływ przez kolano rurociągu

Zakładając geometrię kanału $F_{1x} = F_1 = F$, zaś $F_{2x} = 0$, na podstawie (3.123)

$$K_F = p_1 F_1 = p F. \quad (3.131)$$

Siła na jaką jest narażone kolano w kierunku x

$$R_{wx} = \dot{m} w + p F. \quad (3.132)$$

Siła wywarta na kolano przez ciśnienie otoczenia

$$R_{zx} = -p F. \quad (3.133)$$

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 z wzoru

$$R_x = R_{wx} + R_z = \dot{m} w + F(p - p_0). \quad (3.134)$$

Podobnie można obliczyć składową siły w kierunku osi y

$$R_y = \dot{m} w_y + F(p - p_0). \quad (3.135)$$

Siła wypadkowa R , na którą jest narażone kolano, pod względem wytrzymałości jest sumą wektorową składowych

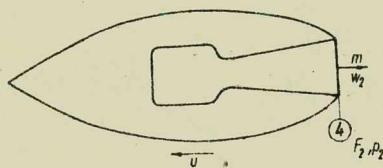
$$\vec{R} = \vec{R}_x + \vec{R}_y, \quad (3.136)$$

czyli

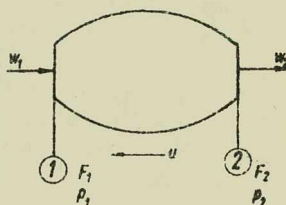
$$R = \sqrt{R_x^2 + R_y^2}. \quad (3.137)$$

Przykład 3

Rozpatrzmy dynamiczne działanie strugi w układzie ruchomym. Siłę $C = -R$ nazywa się wtedy siłą ciągu. Układ przedstawiony na rys. 3.33 ma jeden przekrój kontrolny; układem takim jest np. rakietą.



Rys. 3.33. Działanie strugi w rakiiecie strumieniowej



Rys. 3.34. Układ przelotowy

Na podstawie (3.119)

$$R_{wx} = -K_x + K_{Fx}. \quad (3.138)$$

Wykorzystując (3.121) i (3.123) można napisać

$$R_{wx} = -(\dot{m} c_2 + p_2 F_2). \quad (3.139)$$

Oddziaływanie R_{zx} otoczenia na układ

$$R_{zx} = F_2 p_0. \quad (3.140)$$

Dla układu ruchomego $c = w_2 - u$, przy czym u prędkość unoszenia układu.

Siła $C = -R_x$ ciągu ma postać

$$R_x = \dot{m} (w_2 - u) + F_2 (p_2 - p_0). \quad (3.141)$$

Gdy układ jest unieruchomiony $c = w_2$, wtedy siła C_{nx} ciągu układu nieruchomego

$$C_{nx} = \dot{m} w_2 + F_2 (p_2 - p_0). \quad (3.142)$$

Na rysunku 3.34 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 (3.119), (3.121) i (3.123) możemy napisać

$$R_{wx} = \dot{m} [(w_1 - u) - (w_2 - u)] + F_1 p_1 - F_2 p_2, \quad (3.143)$$

co po uproszczeniu daje

$$R_{wx} = \dot{m} (w_1 - w_2) - F_2 p_2 + F_1 p_1 \quad (3.144)$$

wzór, w którym dla układu przepływowego występują prędkości takie same jak w układzie unieruchomionym.

Siła R_{zx} oddziaływania otoczenia

$$R_{zx} = F_1 p_0 - F_2 p_0 = p_0 (F_1 - F_2). \quad (3.145)$$

Po wstawieniu (3.145) do (3.144) otrzymamy wzór siły ciągu ruchomego układu przepływowego

$$G_x = m (w_2 - w_1) + F_2 (p_2 - p_0) - F_1 (p_1 - p_0). \quad (3.146)^{\text{z}}$$

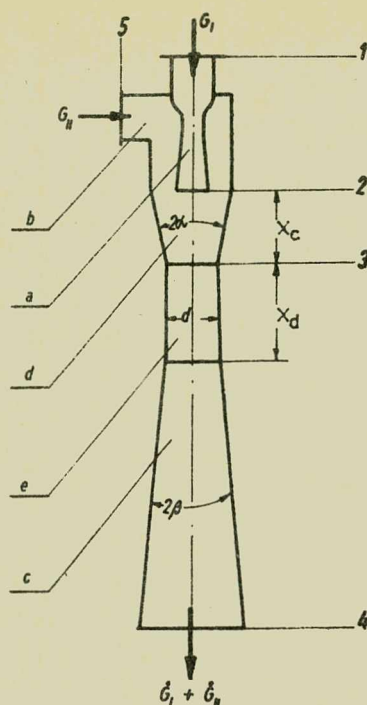
Układem takim jest np. silnik odrzutowy. Siła ciągu w porównaniu z rakietą jest pomniejszona o wpływ prędkości w_1 wlotowej powietrza i wpływ $F_1 (p_1 - p_0)$ otworu wlotowego.

3.11.2. 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 sprężenia zassanej strugi w dyfuzorze strumienicy.

Na rysunku 3.35 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_3 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 $p_{1m} \approx p_3$ 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.

^z) Równanie jest słuszne, gdy milcząc 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.



Rys. 3.35. Przepływy w strumienicy

Proces ten wymaga dodatkowego obniżenia ciśnienia p_{2d} (a więc przyspieszenia) strugi napędowej za dyszą, w wyniku czego proces staje się sprawniejszy. Z doświadczeń wynika, że kąt zwężenia mieszalnika powinien być utrzymany 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 tabeli 3.7.

Za mieszalnikiem znajduje się część cylindryczna strumienicy, w której kończy się proces mieszania i rozpoczyna sprężanie. W celu zapewnienia poprawnego procesu, stosunek $x_d/d \gg 9$. Zasadniczy proces sprężania zachodzi w dyfuzorze c. Kształt dyfuzora jest określony kątem rozwarcia 2β (rys. 3.35). Aby uniknąć oderwania się strugi od ścian dyfuzora, kąt rozwarcia należy utrzymywać w granicach kąta $2\beta = 6-8^\circ$. Oderwanie strugi wzmacnia tarcie przez powstanie wirów oraz obniża sprawność.

Tabela 3.7

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

Ze względu na znaczne ϵ 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. 3.36. Pokazany jest także proces idealny, gdyby ekspansja i kompresja zachodziły idealnie, izentropowo.

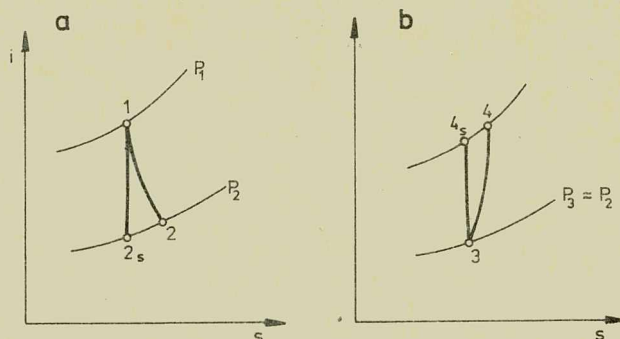
W celu określenia dobroci dyszy i dyfuzora wprowadza się pojęcie ich sprawności. Sprawność η dyszy

$$\eta = \frac{w_2^2 - w_1^2}{w_{2s}^2 - w_1^2}, \quad (3.147)$$

co można obliczyć jako

$$\eta = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i_{2s}}. \quad (3.148)$$

Jest to stosunek przyrostu energii kinetycznej w dyszy do przyrostu, jaki byłby uzyskany w dyszy idealnej przy tym samym stosunku sprężenia.



Rys. 3.36. Przebieg ekspansji i kompresji rzeczywistej i odwracalnej w strumieniu: a - w dyszy, b - w dyfuzorze

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 (3.8) przyrost energii kinetycznej czynnika równa się spadkowi entalpii). Dla dyfuzora

$$\eta_d = \frac{\frac{w_3^2}{2} - \frac{w_{4s}^2}{2}}{\frac{w_3^2}{2} - \frac{w_4^2}{2}} = \frac{i_{4s} - i_3}{i_4 - i_3} \quad (3.149)$$

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 strumienie można napisać

$$\dot{G} = \dot{G}_I + \dot{G}_{II}, \quad (3.150)$$

gdzie $\dot{G}_I$ - strumień substancji czynnika napędowego,

$\dot{G}_{II}$ - strumień substancji czynnika zasysanego,

$\dot{G}$ - strumień substancji całkowity.

Z bilansu energii wynika

$$\dot{G}i_4 = \dot{G}_I i_1 + \dot{G}_{II} i_5. \quad (3.151)$$

Na podstawie II zasady termodynamiki dla procesu w strumieniu

$$\dot{G}s_4 = \dot{G}_I s_1 + \dot{G}_{II} s_5 + \dot{\pi}, \quad (3.152)$$

gdzie $\dot{\pi}$ - strumień przyrostu entropii układu spowodowany nieodwracalnością zjawisk; dla procesu odwracalnego $\dot{\pi} = 0$, wtedy

$$\dot{G}s_4 = \dot{G}_I s_1 + \dot{G}_{II} s_5. \quad (3.153)$$

gdzie s_4 - entropia czynników zmieszanych na wylocie strumienicy idealnej.

Jeśli (3.150) wstawimy do (3.151) i przekształcimy, otrzymamy

$$G_I (i_4 - i_1) = G_{II} (i_5 - i_4), \quad (3.154)$$

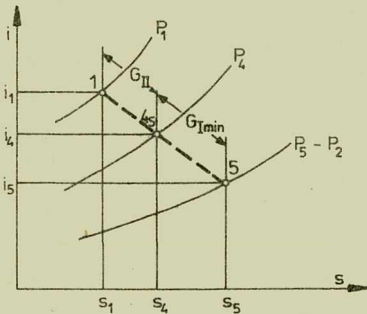
stąd

$$\frac{G_{II}}{G_I} = \frac{i_4 - i_1}{i_5 - i_4} = \chi, \quad (3.155)$$

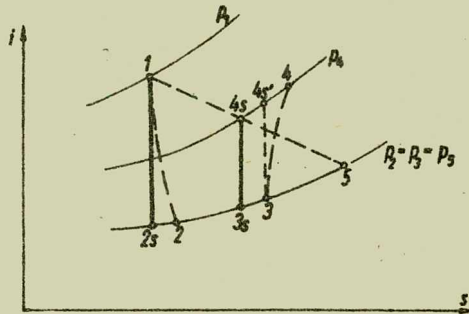
χ - nazywamy stosunkiem efektywności.

Podobnie, jeśli (3.150) wstawimy do (3.153), to otrzymamy

$$\chi = \frac{G_{II}}{G_I} = \frac{s_4 - s_1}{s_5 - s_4}. \quad (3.156)$$



Rys. 3.37. Położenie stanów charakterystycznych płynów w strumienicy odwracalnej



Rys. 3.38. Przebieg procesów w strumienicy

Z równań (3.155) i (3.156) 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. 3.37). W procesie odwracalnym (adiabatycznym izentropowym) zużycie czynnika napędowego G_I jest minimalne i wynosi $G_{I \min}$ w celu uzyskania zassanego czynnika w tej samej ilości G_{II} przy tym samym stopniu sprężenia. Entalpia w przekroju wylotowym 4 osiąga wtedy wartość i_{4s} .

Stosunek χ ma wtedy wartość maksymalną

$$\chi_{\max} = \frac{G_{II}}{G_{I \min}} = \frac{i_{4s} - i_1}{i_5 - i_{4s}}. \quad (3.157)$$

Stosunek

$$\eta_s = \left(\frac{G_{I \min}}{G_I} \right) G_{II} \quad (3.158)$$

nazywamy sprawnością strumienicy. Jest to stosunek minimalnej ilości czynnika napędowego do ilości rzeczywistej potrzebnej do zassania tej

samej ilości $\dot{G}_{II}$ czynnika II. Sprawność ta nie przekracza zwykle liczby 0,25.

Procesy zachodzące w strumienicy idealnej (o procesach odwracalnych) są przedstawione na rys. 3.38. Linia 1-2s przedstawia izentropową ekspansję czynnika I napędowego; linia 3s-4s izentropowe sprężanie w dyfuzorze strumienia wymieszanych^{*} I i II. Punkt 5 przedstawia stan czynnika zasysanego 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

$$\dot{G}_I e_{r2} + \dot{G}_{II} e_{r5} = (\dot{G}_I + \dot{G}_{II}) e_{r3} \quad (3.159)$$

gdzie e_{r2} , e_{r3} , e_{r5} - właściwe energie przekazane z 1 kg substancji (T.T., wzór (4.8)) odpowiednio strumienia wylotowego z dyszy, strumienia mieszaniny wypływającej z mieszalnika i strumienia zasysanego.

Ponieważ mamy do czynienia z gazem, więc wpływ względnej energii potencjalnej na 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 (3.159) przyjmie postać

$$\dot{G}_I \left(i_2 + \frac{w_2^2}{2} \right) + \dot{G}_{II} i_5 = (\dot{G}_I + \dot{G}_{II}) \left(i_3 + \frac{w_3^2}{2} \right) \quad (3.160)$$

Na podstawie zasady zachowania pędu, pomijając z wymienionych powodów pęd strumienia w przewodzie ssącym, można napisać

$$\dot{G}_I w_2 = (\dot{G}_I + \dot{G}_{II}) w_3 \quad (3.161)$$

Z równań (3.160) i (3.161) można wyznaczyć i_3 oraz w_3 . Wartość i_2 można obliczyć z (3.147), znając lub zakładając sprawność η dyszy. Wtedy

$$i_2 = i_1 - \eta (i_1 - i_{2s}) \quad (3.162)$$

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. 3.38).

^{*} Przyjmuje się, że w strumienicy idealnej zmieszanie jest odwracalne, co można zrealizować jeśli cząstki mają różne rozmiary, za pomocą np. maszyny Vant Hoffa z półprzepuszczalnymi błonami. Rzeczywiste mieszanie jest procesem nieodwracalnym i powoduje wzrost entropii systemu.

4. SPALANIE

W skrypcie Termodynamika techniczna omówiono podstawy spalania statycznego opierając się na równaniach stechiometrycznych. Omówiono tam zagadnienia związane ze spalaniem zupełnym, teoretycznym i rzeczywistym, teoretyczne i rzeczywiste zapotrzebowanie tlenu i powietrza oraz skład i ilość spalin. Rozdział 4 jest kontynuacją zagadnień omówionych w T.T. Omówione będą wybrane zagadnienia dotyczące spalania niezupełnego i najczęściej stosowane kontrolne wykresy spalania.

4.1. Spalanie niezupełne

W specyficznych warunkach, mimo nadmiaru powietrza, może dojść do spalania niezupełnego. Mogą to być skutki niezbyt dokładnego wymieszania cząstek 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

$$\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2 = 100\% \quad (4.1)$$

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, unoszenia lotnego koksiku, zostanie zgazowana. Jego część $x n'_c$ 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:

$$(1-x) n'_c = n_{ss} (\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4) \frac{1}{100} \quad (4.2)$$

stąd

$$n_{ss} = \frac{100 (1-x) n'_c}{\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4} \quad (4.3)$$

Jeżeli (4.3) pomnożymy przez 22,4, otrzymamy

$$V_{ss} = 22,4 n_{ss} \quad (4.4)$$

ilość spalin w m^3 / 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_e spalin wilgotnych należy obliczyć do-

dając wyliczoną ilość n_{H_2O}'' pary wodnej w spalinach do ilości n_{ss} spalin suchych

$$n_s = n_{ss} + n_{H_2O}'' \quad (4.5)$$

Jeżeli na skutek przesypu $y \cdot n_{H_2}'$ kilomoli wodoru^{x)} w paliwie nie weźmie udziału w paleniu, słuszne jest równanie

$$(1 - y) n_{H_2}' - n_{H_2}'' = n_{H_2}'' \quad (4.6)$$

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 (4.1) składzie spalin możemy napisać

$$n_{H_2O}'' = (1 - y) n_{H_2}' - n_{ss} (H_2 + 2CH_4) \frac{1}{100} \frac{\text{kmol } H_2O}{\text{jedn. pal.}}, \quad (4.7)$$

zaś

$$v_{H_2O}'' = 22,4 n_{H_2O}'' \frac{\text{m}^3 H_2O}{\text{jedn. pal.}} \quad (4.8)$$

Współczynnik λ nadmiaru powietrza wylicza się na podstawie równania bilansu azotu

$$n_{N_2}' + 0,79 n_L = \frac{1}{100} N_2 n_{ss} \quad (4.9)^{xx)}$$

przy czym n_L - ilość kilomoli powietrza wziętego do spalania jednostki ilości paliwa, stąd

$$n_L = \frac{N_2 n_{ss} - 100 n_{N_2}'}{79} \quad (4.10)$$

Jeśli obie strony równania (4.10) podzielimy przez $n_L \text{ min}$, otrzymamy

$$\lambda = \frac{n_L}{n_L \text{ min}} = \frac{N_2 n_{ss} - 100 n_{N_2}'}{79 n_L \text{ min}} \quad (4.11)$$

Wzór (4.11) jest słuszny bez względu na rodzaj paliwa (stałe, ciekłe, gazowe); wzory (4.2) i (4.3) 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

$$\sigma = \frac{n_{O_2} \text{ min}}{n_c'} = \frac{0,21 n_L \text{ min}}{n_c'}; \quad \nu = \frac{n_{N_2}'}{n_c'} \quad (4.12)$$

^{x)} 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 $y = 0$.

^{xx)} Ze względu na niewielką ilość n_{N_2}' azotu w paliwach stałych i ciekłych nie popełnia się znacznego błędu jeśli nie uwzględnimy, że część azotu pozostała w przesypie. Przyjmuje się, że cały uległ zgazowaniu i przechodzi do spalin.

wzór (4.9) po zastosowaniu (4.3) da się zapisać

$$\lambda = \frac{21}{79} \frac{(1-x) N_2 - v(CO_2 + CO + CH_4)}{\sigma(CO_2 + CO + CH_4)} . \quad (4.13)$$

W równaniu (4.11) azot N_2 można podać jako uzupełnienie do 100% składu spalin, zgodnie z przebiegiem analizy aparatem Orsata.

4.2. Kontrola spalania

4.2.1. Maksymalny udział objętościowy dwutlenku węgla w spalinach

Przez $K_{\max}$ będziemy rozumieli maksymalny udział objętościowy CO_2 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 $N_2 = 100 - K_{\max}$. Zgodnie z (4.13)

$$\lambda = \frac{21}{79} \frac{100 - K_{\max} - v K_{\max}}{\sigma K_{\max}} = 1 , \quad (4.14)$$

stąd

$$K_{\max} = \frac{100}{(79/21)\sigma + v + 1} \quad (4.15)^*$$

jest wyrażone tylko przez σ i v , a więc zależy tylko od rodzaju paliwa.

4.2.2. 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

$$CO_2 + CO + O_2 + N_2 = 100 . \quad (4.16)$$

Dla tego przypadku (4.13) przyjmuje postać

$$\lambda = \frac{21}{79} \frac{N_2 - v(CO_2 + CO)}{\sigma(CO_2 + CO)} . \quad (4.17)$$

Ponieważ $N_2 = 100 - CO_2 - CO - O_2$, więc

$$\lambda = \frac{21}{79} \frac{100 - CO_2 - CO - O_2 - v(CO_2 + CO)}{\sigma(CO_2 + CO)} . \quad (4.18)$$

Zgodnie z równaniem stechiometrycznym spalania CO (T.T., wzór (17.20), do spalania określonej objętości CO w gazie potrzeba $CO/2$ objętości tlenu. Wobec tego podczas spalania węgla na CO zamiast na CO_2 nadmiar tle-

*) 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 $CO_2 \max > K_{\max}$.

nu w spalinach będzie o $\text{CO}/2$ większy niż podczas spalania zupełnego. Słuszne jest więc równanie

$$(\lambda - 1) n_{\text{O min}} = (O_2 - \frac{1}{2} \text{CO}) n_{\text{SS}} \frac{1}{100} . \quad (4.19)$$

Na podstawie bilansu węgla (4.2) możemy napisać

$$n_{\text{C}}' = \frac{1}{100} (\text{CO}_2 + \text{CO}) n_{\text{SS}} . \quad (4.20)$$

Zgodnie z (4.12), za pomocą (4.20)

$$n_{\text{O min}} = \sigma n_{\text{C}}' = \sigma (\text{CO}_2 + \text{CO}) n_{\text{SS}} \frac{1}{100} . \quad (4.21)$$

Po podstawieniu (4.21) do (4.19)

$$(\lambda - 1) \sigma (\text{CO}_2 + \text{CO}) \frac{1}{100} n_{\text{SS}} = (O_2 - \frac{1}{2} \text{CO}) \frac{1}{100} n_{\text{SS}} , \quad (4.22)$$

stąd

$$\lambda - 1 = \frac{O_2 - \frac{1}{2} \text{CO}}{\sigma (\text{CO}_2 + \text{CO})} , \quad (4.23)$$

więc stosunek nadmiaru λ powietrza

$$\lambda = \frac{O_2 - \frac{1}{2} \text{CO} + \sigma (\text{CO}_2 + \text{CO})}{\sigma (\text{CO}_2 + \text{CO})} ; \quad (4.24)$$

lewe strony (4.24) i (4.18) są równe, więc po przyrównaniu stron prawych i pomnożeniu obustronnym przez mianownik

$$\frac{21}{79} (100 - \text{CO}_2 - \text{CO} - O_2) - \nu (\text{CO}_2 + \text{CO}) = O_2 - \frac{1}{2} \text{CO} + \sigma (\text{CO}_2 + \text{CO}) . \quad (4.25)$$

Po przemnożeniu obu stron przez $79/21$ i przegrupowaniu odpowiednich wyrazów, otrzymamy

$$100 - O_2 = \frac{79}{21} O_2 - \frac{79}{42} \text{CO} + \frac{79}{21} \sigma (\text{CO}_2 + \text{CO}) + \nu (\text{CO}_2 + \text{CO}) + \text{CO}_2 + \text{CO} , \quad (4.25a)$$

stąd

$$100 - O_2 = \frac{79}{21} O_2 - \frac{79}{42} \text{CO} + (\frac{79}{21} \sigma + \nu + 1) (\text{CO}_2 + \text{CO}) . \quad (4.26)$$

Zgodnie z (4.15) $79/21 (\sigma + \nu + 1) = K_{\text{max}}/100$; po wykorzystaniu tej zależności w (4.26)

$$100 - O_2 = \frac{79}{21} O_2 - \frac{79}{42} \text{CO} + \frac{100}{K_{\text{max}}} (\text{CO}_2 + \text{CO}) . \quad (4.27)$$

Po wymnożeniu nawiasu i przegrupowaniu wyrazów otrzymamy

$$100 = \frac{100}{21} O_2 + (\frac{100}{K_{\text{max}}} - \frac{79}{42}) \text{CO} + \frac{100}{K_{\text{max}}} \text{CO}_2 . \quad (4.28)$$

Równanie (4.28) można zapisać także dodając i odejmując po prawej stronie $(100/21) \text{CO}_2$ i grupując wyrazy; otrzymamy

$$100 = \left(\frac{100}{K_{\max}} - \frac{100}{21} \right) \text{CO}_2 + \left(\frac{100}{K_{\max}} - \frac{79}{42} \right) \text{CO} + \frac{100}{21} (\text{CO}_2 + \text{O}_2) \cdot (4.29)^{\pm})$$

Równanie (4.28) jest przydatne do konstrukcji wykresu Ostwalda, (4.29) kwadratu Buntego. Wykresy te mimo pewnych ograniczeń mają największe zastosowanie w praktyce. W wyniku spalania niezupełnego produktem niepełnego utlenienia jest głównie CO, 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].

4.2.3. 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 $\text{CO} = 0$ w (4.28) otrzymamy

$$\frac{\text{CO}_2}{K_{\max}} + \frac{\text{O}_2}{21} = 1 \quad (4.30)$$

równanie linii zupełnego spalania w układzie CO_2 - O_2 . Jest to równanie linii prostej.

*) Wiśniowski w pracy [27] dla paliw o składzie w postaci udziałów wagowych przyjmuje, że produkty niezupełnego spalania w spalinach mogą zawierać oprócz metanu, wodoru, tlenu 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 węglowódor 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:

$$\left(200 + \frac{\alpha}{x} \right) \text{CO}_2' + \left(121 + \frac{\alpha}{x} \right) \text{CO} + 200 \text{O}_2 - \left(79 \frac{m'}{2} - \frac{\alpha}{x} n' - 42 \right) \text{C}_n \text{H}_m - \\ - \left[\left(79 - \frac{\alpha}{x} \right) n + 37 \right] \text{C}_{n/2} \text{H}_{2n+2} = 4200, \quad (a)$$

gdzie α - współczynnik określony wzorem

$$\alpha = \frac{6}{5} \left[79 \left(y_h - \frac{0}{8} \right) + 3a \right]. \quad (b)$$

W monografii Wykresy spalania i ich osobliwości autor analizuje równanie (a) w celu sporządzenia wykresów spalania, gdy w spalinach znajduje się jeden tylko produkt niezupełnego spalania. Rozpatruje przypadki, gdy produktem tym jest CO , H_2 , CH_4 , c , h .

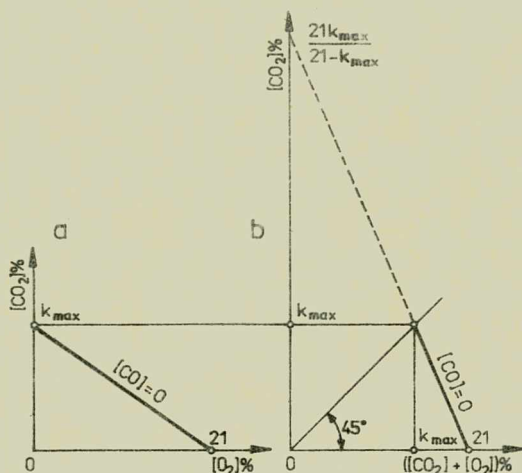
Wykres Buntego uzyskuje się w prostokątnym układzie odniesienia $\text{CO}_2 = (\text{CO}_2 + \text{O}_2)$. W układzie tym przy spalaniu zupełnym, tj. gdy $\text{CO} = 0$, $\text{CO}_2 = K_{\max}$; na osi odciętych odczytujemy sumę $\text{CO}_2 + \text{O}_2 = K_{\max}$. Dla omawianego charakterystycznego punktu A spalania rzędna i odcięta tworzą kwadrat, stąd nazwa "kwadratu Buntego". W celu uzyskania przebiegu linii zupełnego spalania należy w równaniu (4.29) wstawić $\text{CO} = 0$; otrzymamy

$$(21 - K_{\max}) \frac{\text{CO}_2}{21 K_{\max}} + \frac{\text{CO}_2 + \text{O}_2}{21} = 1 \quad (4.31)$$

równanie linii zupełnego spalania w wykresie Buntego. Jest to także równanie linii prostej.

Gdy do równania (4.30) 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 (4.31) otrzymamy punkty przecięcia się linii zupełnego spalania z osiami układu odniesienia na wykresie Buntego jako $\text{CO}_2 = 21K_{\max}/21 - K_{\max}$, $\text{O}_2 = 0$ 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. 4.1. Obszar zakreskowany na tych wykresach przedstawia zbiór realnych stanów spalin.



Rys. 4.1. Przebieg linii zupełnego spalania: a - w trójkącie Ostwalda, b - w kwadracie Buntego

Chcąc wykreślić linie stałej zawartości CO w spalinach, należy w (4.28), jeśli chodzi o trójkąt Ostwalda lub w (4.29), 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 zrózniczkowaniu (4.28) i (4.29)

$$\frac{\partial(\text{CO}_2)}{\partial(\text{O}_2)} = \text{const} \quad \text{ i } \quad \frac{\partial(\text{CO}_2)}{\partial(\text{CO}_2 + \text{O}_2)} = \text{const} , \quad (4.32)$$

więc linie $\text{CO} = \text{idem}$ są do siebie równoległe (na obu wykresach). Jeśli przyjmiamy arytmetyczny szereg wartości parametru z , to linie $\text{CO} = \text{idem}$, zgodnie z (4.28) i (4.29), 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 CO w spalinach uzyskamy, gdy cały węgiel w paliwie utleni się do CO , a w spalinach nie będzie tlenu. Wartość tę uzyskamy, gdy w równaniach (4.38) i (4.39) podstawimy $\text{CO}_2 = 0$ i $\text{O}_2 = 0$. Wtedy z obu tych równań otrzymamy

$$\left(\frac{100}{k_{\max}} - \frac{79}{42} \right) \text{CO}_{\max} = 100 , \quad (4.33)$$

czyli

$$\text{CO}_{\max} = \frac{100}{\frac{100}{k_{\max}} - \frac{79}{42}} . \quad (4.34)$$

Znaczy to, że $\text{CO}_{\max}$ zależy tylko od $k_{\max}$ - czyli tylko od składu paliwa.

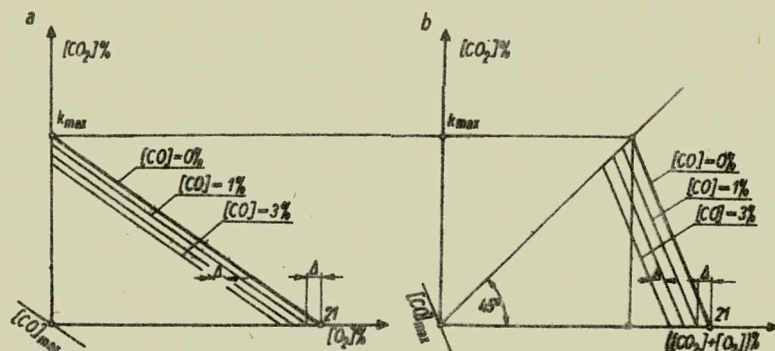
Linia $\text{CO}_{\max}$ przechodzi przez początek układu odniesienia zarówno w trójkącie Ostwalda, jak i kwadracie Buntego, a sens fizyczny ma tylko punkt tej linii będący początkiem układu (inne punkty dają ujemne zawartości O_2 lub CO_2). Na osi O_2 lub osi $\text{CO}_2 + \text{O}_2$, $\text{CO} = 0$ 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

$$\Delta = \frac{21}{\text{CO}_{\max}} = \frac{21 \left(\frac{100}{k_{\max}} - \frac{79}{42} \right)}{100} = \frac{21}{k_{\max}} - \frac{79}{200} . \quad (4.35)$$

Chcąc powierzchnie wykresów Ostwalda i Buntego pokryć liniami $\text{CO} = \text{idem}$, różniącymi się o 1%, należy osć odciętych podzielić na odcinki o długości Δ i przez tak otrzymane punkty poprowadzić linie równoległe do linii spalania zupełnego (rys. 4.2). 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 (4.18) i (4.24) przekształcimy względem CO i przyrównamy do siebie. Przebieg linii $\lambda = \text{idem}$ można analizować na podstawie otrzymanego zespołu równań, bez potrzeby rugowania CO .

Mnożąc (4.18) obustronnie przez iloczyn mianownika prawej strony i liczby 79/21, otrzymamy

$$\frac{79}{21} (\text{CO}_2 + \text{CO}) \lambda = 100 - (\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{O}_2) - v (\text{CO}_2 + \text{CO}). \quad (4.36)$$



Rys. 4.2. Linie stałego tlenku węgla: a - w trójkącie Ostwalda, b - w kwadracie Buntgego

Po wymnożeniu i przegrupowaniu otrzymamy

$$\text{CO} \left(\frac{79}{21} \lambda \sigma + v + 1 \right) = 100 - \text{O}_2 - \left(\frac{79}{21} \lambda \sigma + v + 1 \right) \text{CO}_2, \quad (4.37)$$

stąd

$$\text{CO} = \frac{100 - \text{O}_2 - \left(\frac{79}{21} \lambda \sigma + v + 1 \right) \text{CO}_2}{\frac{79}{21} \lambda \sigma + v + 1}. \quad (4.38)$$

Postępując podobnie z (4.24) otrzymamy

$$\lambda \sigma (\text{CO}_2 + \text{CO}) = \text{O}_2 - \frac{1}{2} \text{CO} + \sigma (\text{CO}_2 + \text{CO}). \quad (4.39)$$

Po wymnożeniu i grupowaniu

$$\left[\left(\sigma - 1 \right) + \frac{1}{2} \right] \text{CO} = \text{O}_2 - \sigma (\lambda - 1) \text{CO}_2, \quad (4.40)$$

stąd

$$\text{CO} = \frac{\text{O}_2 - \sigma (\lambda - 1) \text{CO}_2}{\sigma (\lambda - 1) + \frac{1}{2}}. \quad (4.41)$$

Ponieważ lewe strony (4.38) i (4.41) są równe, więc eliminując CO przez przyrównanie prawych stron i odpowiednio mnożąc otrzymamy

$$\begin{aligned} \left[\sigma (\lambda - 1) + \frac{1}{2} \right] \left[100 - \text{O}_2 - \left(\frac{79}{21} \lambda \sigma + v + 1 \right) \right] &= \\ &= \left[\text{O}_2 - \sigma (\lambda - 1) \text{CO}_2 \right] \left(\frac{79}{21} \lambda \sigma + v + 1 \right). \end{aligned} \quad (4.42)$$

Po dalszym wymnożeniu i przegrupowaniu otrzymamy

$$\begin{aligned} \left[\left(\frac{79}{21} \lambda \sigma + v + 1 \right) - \sigma (\lambda - 1) + \frac{1}{2} \right] \text{O}_2 - \sigma (\lambda - 1) \left(\frac{79}{21} \lambda \sigma + v + 1 \right) \text{CO}_2 - \\ - \left[\sigma (\lambda - 1) + \frac{1}{2} \right] \left(100 - \frac{79}{21} \lambda \sigma + v + 1 \right) = 0 \end{aligned} \quad (4.43)$$

równanie podające związek między λ , O_2 i CO_2 . Gdy $\lambda = \text{idem}$, równanie (4.43) 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 $(CO_2 + O_2)$, w którym λ może przyjmować dowolne wartości. Jeśli taki punkt istnieje, to dla tego punktu prawe strony (4.18) i (4.24) muszą być nieoznaczone, tj. liczniki i mianowniki muszą przyjąć wartości równe zero. Sprawdźmy, czy taki punkt istnieje. Korzystając z omawianego warunku dla (4.18) dostaniemy, gdy $\sigma \neq 0$

$$CO_2 + CO = 0 \quad (4.44)$$

oraz

$$100 - (CO_2 + CO) - O_2 - \nu (CO_2 + CO) = 0. \quad (4.45)$$

Rozwiązując układ równań (4.44) i (4.45) otrzymamy

$$100 - O_2 = 0, \quad \text{czyli } O_2 = 100. \quad (4.46)$$

Ze wzoru (4.24) otrzymamy

$$CO_2 + CO = 0 \quad (4.47)$$

oraz

$$O_2 - \frac{1}{2} CO + \sigma (CO_2 + CO) = 0. \quad (4.48)$$

Rozwiązując układ (4.47) i (4.48) otrzymamy

$$O_2 - \frac{1}{2} CO = 0, \quad \text{czyli } -CO = 2O_2, \quad (4.49)$$

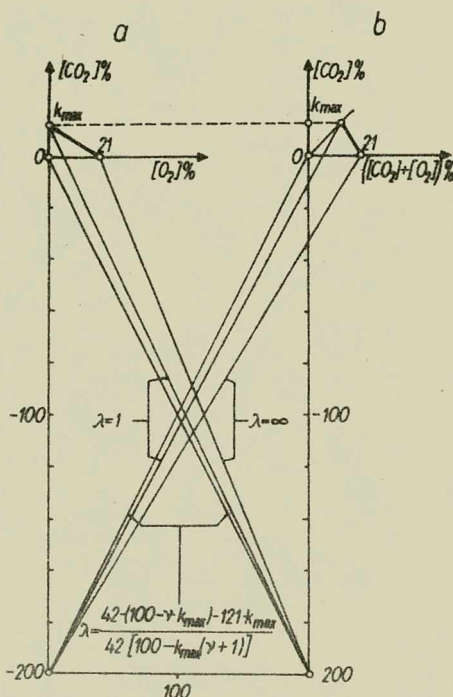
ponieważ na podstawie (4.47) $CO = -CO_2$, więc

$$CO_2 = -2O_2 = -200. \quad (4.50)$$

W układzie CO_2 - O_2 linie $\lambda = \text{idem}$ stanowią pęk prostych przecinających się w punkcie (ognisku) o parametrach $CO_2 = -200$, $O_2 = 100$.

W układzie CO_2 , $(CO_2 + O_2)$ punkt przecięcia będzie leżał we współrzędnych $CO_2 = -200$, $CO_2 + O_2 = -200 + 100 = -100$. Przebieg linii $\lambda = \text{idem}$ i położenie ognisk pokazano na rys. 4.3.

Wykreślenie linii $\lambda = \text{idem}$ w trójkącie Ostwalda i kwadracie Buntego jest utrudnione ze względu na znaczną odległość ogniska.



Rys. 4.3. Punkty przecięcia się linii stałego współczynnika nadmiaru powietrza: a - w trójkącie Ostwalda, b - w kwadracie Buntego

$$D = \sigma k_{\max}.$$

(4.56)

Jeśli (4.55) wstawimy do (4.54), to otrzymamy związek

$$\frac{k_{\max}}{CO_2} = \frac{(\lambda - 1) D}{O_2}, \quad (4.57)$$

który można zinterpretować graficznie (rys. 4.4 i 4.5).

Na przykład wtedy, gdy $\lambda = 2$, to linia O-D na rys. 4.4 i 4.5 wyznacza punkt B przecięcia się linii $\lambda = 2$ z linią zupełnego spalania. Wynika to z podobieństwa trójkątów O-A-B i O-C-D. W punkcie C $\lambda = 1$, jeśli odcinek C-D podzielimy na odpowiednią liczbę równych części, to łącząc powstałe w ten sposób punkty odpowiednio z punktem O otrzymamy punkty przecięcia się linii $\lambda = \text{const}$ z linią zupełnego spalania (np. dzieląc na 4 części otrzymamy punkty przecięcia się linii $\lambda = 1,00, 1,25, 1,50, 1,75$ i $2,00$). Chcąc znaleźć punkty przecięcia się linii innych wartości λ , należy na prostej $k_{\max} = \text{const}$ odkładać dalsze odcinki D i dalej dzielić na równe części.

Aby wyznaczyć linie $\lambda = \text{idem}$ w trójkącie Ostwalda lub kwadracie Buntego, należy oprócz wymienionych wyznaczyć jeszcze punkty przecięcia się tych linii z osią O_2 lub osią $O_2 + CO_2$.

Jeżeli w (4.29) podstawimy $CO_2 = 0$, to otrzymamy

$$100 = \left(\frac{100}{k_{\max}} - \frac{79}{42} \right) CO + \frac{100}{21} O_2, \quad (4.58)$$

stąd

$$\frac{1}{CO} = \frac{\frac{100}{k_{\max}} - \frac{79}{42}}{100 - \frac{100}{21} O_2}. \quad (4.59)$$

Dla punktów leżących na osi O_2 (lub $O_2 + CO_2$)

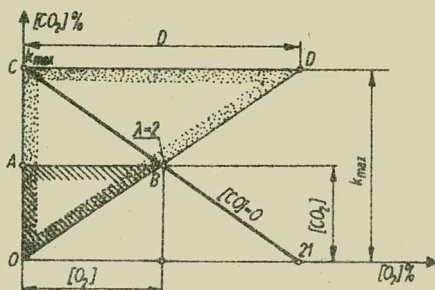
$$CO_2 = 0. \quad (4.60)$$

Ze wzoru (4.41), wstawiając $CO_2 = 0$ otrzymamy

$$\sigma \left[(\lambda - 1) + \frac{1}{2} \right] CO = O_2. \quad (4.61)$$

Mnożąc dwie strony (4.61) przez $k_{\max}$ i wstawiając $\sigma \cdot k_{\max} = D$, otrzymamy

$$\frac{k_{\max}}{CO} = \frac{\frac{1}{2} k_{\max} + (\lambda - 1) D}{O_2}. \quad (4.62)$$



Rys. 4.5. Graficzne wyznaczenie punktów przecięcia z linią $\lambda = \text{idem}$ w trójkącie Ostwalda

Przyrównując (4.60) i (4.62)

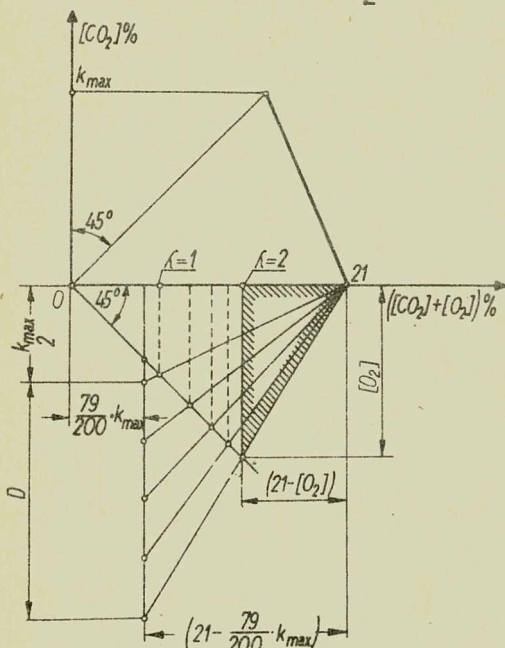
$$\frac{\left(\frac{21}{k_{\max}} - \frac{79}{200}\right) k_{\max}}{21 - 0_2} = \frac{\frac{1}{2} k_{\max} + (\lambda - 1) D}{0_2} \quad (4.63)$$

Równanie (4.63), gdy $\lambda = 2$,

დაჟე

$$\frac{\left(\frac{21}{k_{\max}} - \frac{79}{200}\right) k_{\max}}{21 - 0_2} = \frac{\frac{1}{2} k_{\max} + D}{0_2} \quad (4.64)$$

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. 4.6. i 4.7. Wykorzystuje się podobieństwo trójkątów F-G-H i E-G-J. Dzieląc odcinek D na określoną liczbę równych części, np. 4 i łącząc odpowiednio wyznaczone punkty podziału odcinka D z punktem G przez rzutowanie na oś O_2 lub oś $O_2 + CO_2$, otrzymamy punkty przecięcia się linii $\lambda = 1, 1,25, 1,50, 1,75$ i $2,00$ z tymi osiami.



Rys. 4.6. Wyznaczenie punktów przecięcia się z linią $\lambda = \text{idem}$ w kwadracie Buntego

T a b e l a 4.1

Dane do konstrukcji trójkąta Ostwalda i kwadratu Buntego
dla różnych paliw [14]

Paliwa stałe i ciekłe

Paliwo		Koks	Antra- cyt	Węgiel ka- mienny	Węgiel bru- natny	Torf	Ben- zen	Mazut	Olej ga- zowy	Ben- zy- na
Skład masowy	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_v k_{max}	σ_v	1,028	1,062	1,15	1,197	1,097	1,254	1,383	1,45	1,53
	k_{max}	0,0045	0,0046	0,0041	0,0078	0,0185	0	0	0	0
		20,6	20,0	18,0	18,2	19,5	17,5	16,1	15,5	14,8
		0,625	0,655	0,723	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 wielkopienny	Gaz wodny	Gaz mieszany	Gaz Mon-da	Gaz powietrzny	Dwugaz	Gaz ziemny	Gaz świetlny
Skład objętościowy	CO	28	42	28	12	23	28	$C_n H_{2n+2} = 98,4$
	CH ₄	0	0,5	3	4	3	8	$n = 1,024$
	C ₂ H ₄	0	0	0,2	0,2	0,2	6	$O_2 = 0,2$
	H ₂	4	49,5	12	25	6	45,5	0
	CO ₂	8	5	3	16	5	7,0	0,2
	N ₂	60	3	53,8	42,8	62,8	11,0	1,2
	σ	0,444	0,985	0,776	0,845	0,675	1,34	1,91
	v	1,67	0,063	1,56	1,32	2,0	0,2	0,01
	k _{max}	23,0	21,0	18,2	18,2	18,0	16,0	12,2
		0,517	0,605	0,76	0,76	0,77	0,915	1,345
	D	10,3	20,7	14,2	15,4	12,2	21,5	23,3

Między wielkościami σ , v , $k_{\max}$, D i Δ , zależnymi tylko od rodzaju paliwa, zachodzą związki umożliwiające wyznaczenie pozostałych dla dwu wybranych z nich. Można tego dokonać posługując się sporządzonym przez Szarguta nomogramem przedstawionym na rys. 4.8.

Jeżeli w paliwie znajduje się CO₂, to praktycznie nie można osiągnąć stanu spalin, w których CO₂ = 0. Nie wszystkie punkty leżące w obszarze trójkąta Ostwalda i kwadratu Buntego mają wtedy sens realny. Obszar stanów realnych przedstawiono na rys. 4.9 jako obszar zakreskowany.

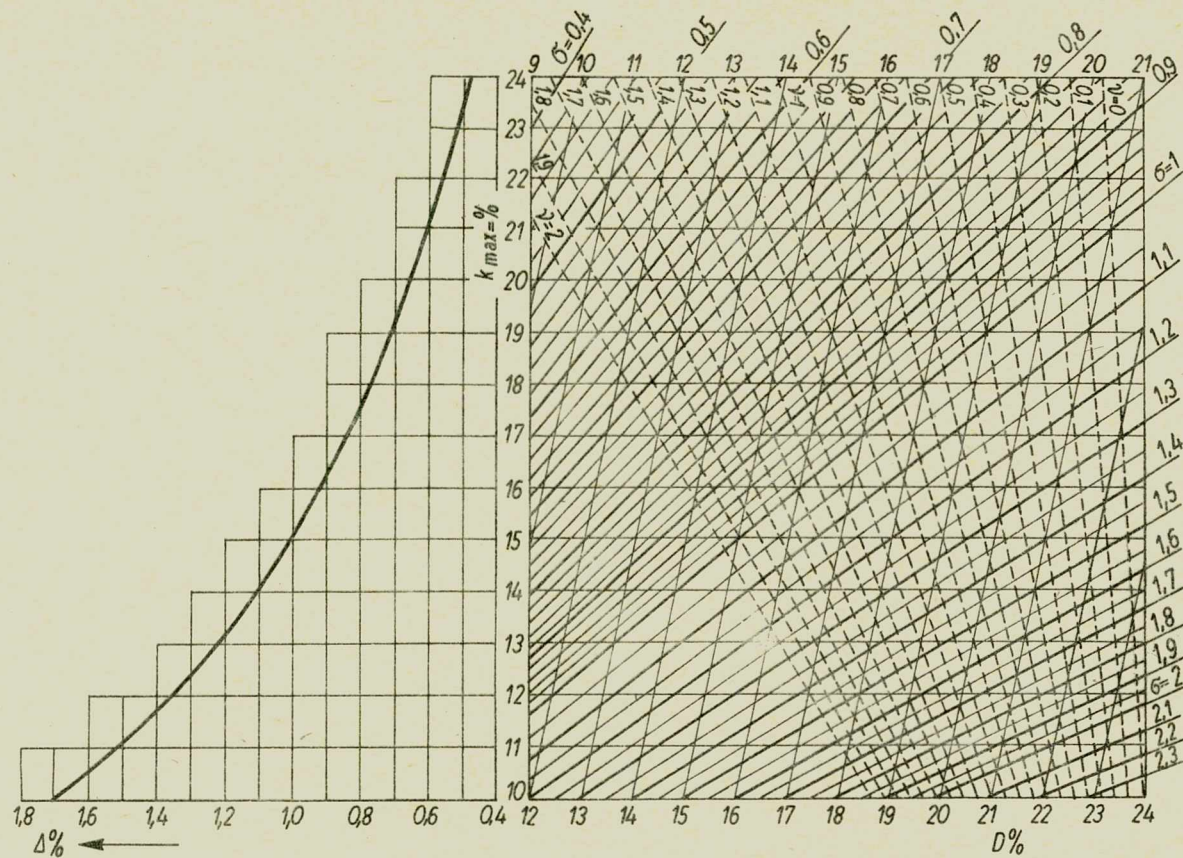
Gdy O₂ = 0, wówczas CO₂ nie może przyjąć wartości zerowej, a najmniejszą wartością jest wartość graniczna CO_{2g}. Na linii O₂ = 0 zachodzi związek

$$\frac{100}{k_{\max}} CO_2 + \left(\frac{100}{k_{\max}} - \frac{79}{42} \right) CO = 100, \quad (4.65)$$

co wynika z (4.28) po wstawieniu O₂ = 0. Jeżeli cały zawarty w paliwie niespalony węgiel utlenia się na CO, a wodór na H₂O, to gdy O₂ = 0, udział objętościowy tlenu węgla w spalinach osiąga wartość CO_{max}. Po obliczeniu tej liczby oraz wstawieniu do (4.65) i przekształceniu otrzymamy

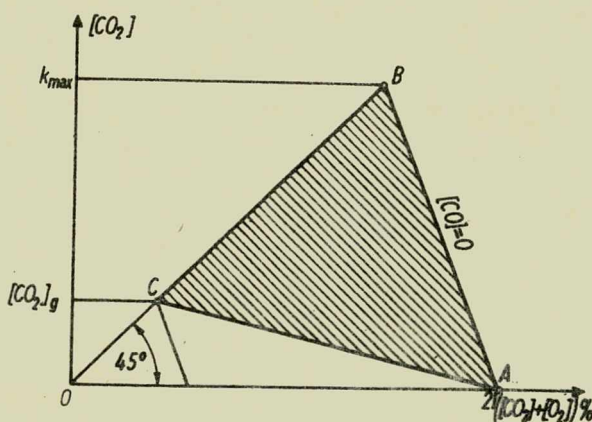
$$CO_{2g} = k_{\max} - \left(1 - \frac{79}{4200} k_{\max} \right) CO_{\max}. \quad (4.66)$$

Wartość ta wyznacza punkt C w trójkącie Ostwalda i kwadracie Buntego.



Rys. 4.7. Nomogram do wyznaczenia wielkości charakterystycznych k_{max} , D , Δ , σ i ν do konstrukcji wykresów spalania (Szargut) [14]

Teoretycznie, gdy $\lambda = \infty$, wówczas zawartość CO_2 w spalinach spada do zera, co obrazuje punkt A na rys. 4.9. Linia łącząca punkty C i A ogranicza od dołu obszar stanów realnych.



Rys. 4.9. Pole stanów realnych w kwadracie Buntego

5. ELEMENTY TERMODYNAMIKI CHEMICZNEJ, TRZECIA ZASADA TERMODYNAMIKI

5.1. Entalpia tworzenia

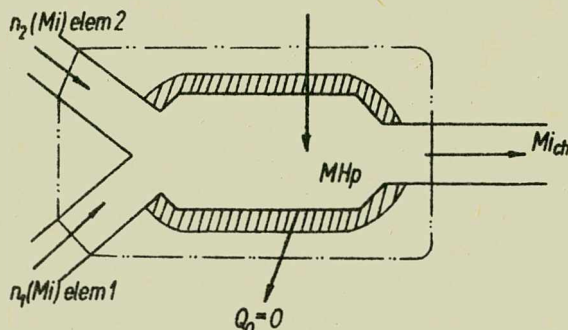
Reakcją tworzenia związku chemicznego nazywamy proces izobaryczno-izotermiczny^{*)}, w wyniku którego z odpowiednich pierwiastków otrzymujemy dany związek. Różnicę entalpii związku i pierwiastków nazywamy entalpią H_p tworzenia związku chemicznego. Jeżeli proces przebiega w warunkach termodynamicznych 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 uciekające w procesie, ale można przyjąć także inne substancje^{xx)}. Dla substancji odniesienia przyjmuje się

*) 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_u , którą można obliczyć z entalpii tworzenia, stosując równanie Gibbsa $H_u = H_p - p\Delta V$. Procesy izobaryczne odgrywają podstawową rolę w procesach technicznych.

xx) Szergut 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.

umowną wartość entalpii w warunkach normalnych, zwykle $p_n = 1020 \text{ hPa}$ (760 Torr), $t_n = 0^\circ \text{C}$.

Entalpia tworzenia związku chemicznego z substancji nie zmieniających swojej struktury chemicznej i fizycznej podczas procesu (zmiana ilości poszczególnych faz i ich stanu) jest równa zeru.



Rys. 5.1. Reakcja tworzenia związku chemicznego

Entalpia Mi_{ch} związku chemicznego (molowa)

$$Mi_{ch} = \sum_i n_i Mi_{elem i} + MH_p, \quad (5.1)$$

przy czym $\sum_i Mi_{elem i}$ - suma entalpii pierwiastków,
 MH_p - molowa entalpia tworzenia danego związku.

Jeśli reakcja przedstawiona na rys. 5.1 odbywa się w warunkach normalnych

$$Mi_{ch n} = \sum_i n_i Mi_{elem.n} + MH_{pn}. \quad (5.2)$$

W tabeli 5.1 przedstawiono entalpie tworzenia związków chemicznych w warunkach 980 hPa i 18°C .

5.2. Chemiczna reakcja standardowa

5.2.1. Entalpia i entropia reakcji standardowej, prawo Kirchhoffa

Izotermiczno-izobaryczną reakcją tworzenia produktów z substratów, jeżeli i produkty i substraty występują oddzielnie (tzn. nie występują efekty energetyczne rozpuszczania składników substratów i produktów), nazywamy reakcją standardową.

Entalpią I_p reakcji standardowej nazywamy spadek entalpii reagentów

$$I_p = \sum_i n_i' (Mi_{ch})_i' - \sum_k n_k'' (Mi_{ch})_k'' = - \Delta I, \quad (5.3)$$

przy czym n_i' - ilość i-tego składnika substratów,
 n_k'' - ilość k-tego składnika produktów.

Tabela 5.1

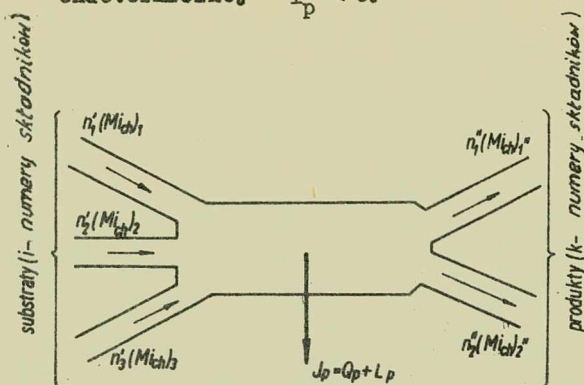
Entalpia H_p tworzenia jednorodnych związków chemicznych
przy ciśnieniu 980 hPa i temperaturze 18 °C

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.kryst.	0,000	P	s.kryst.I żółty	0,000
Al ₂ O ₃	s.kryst.	-1646,66	P ₂ O ₅	s.kryst.czerwony	-17,66
Al(OH) ₃	s.kryst.	-1276,55		s.kryst.lotny	-1507,24
Al ₂ SiO ₅	s.kryst.andaluzyt	-2583,25		s.bezpostaciowy	-1536,55
Azot			Jod		
N ₂	g	0,000	J ₂	s.kryst.	0,000
NO	g	+90,43	J ₂ O ₅	s.kryst.	-177,93
NO ₂	g	+33,34			
N ₂ O ₄	l	-25,33	Krzem		
NH ₃	g	+12,81	Si	s.kryst.	0,000
	aq200	-46,05	SiO	s.bezpost.	+4,186
		-81,01	SiO ₂	s.kryst.	-111,88
				s.kryst. krystobalit	-860,80
				s.kryst. kwarc	-872,11
Cyna			Magnez		
Sn	s.kryst.tetragon	0,000	Mg	s.kryst.	0,000
SnO ₂	s.kryst. III	-578,19	MgCl ₂	s.kryst.	-641,83
SnS	s.kryst.	-76,19	MgCO ₃	s.kryst.	-1116,20
Cynk			MgO	s.kryst.	-611,69
Zn	s.kryst.	0,000	MgSiO ₃	s.kryst.	-1453,91
ZnCl ₂	s.kryst.	-415,66	MgS	s.kryst.	-353,36
ZnCO ₃	s.kryst.	-813,07	Mangan		
ZnO	s.kryst.	-349,01	Mn	s.kryst.III	0,000
ZnS	s.kryst.staleryt	-202,64	MnO	s.kryst.I	-389,79
			MnO ₂	s.kryst.I	-525,02
			MnS	s.kryst.	-185,60

Związek chemiczny	Stan (faza)	$10^{-3} H_f$ entalpia tworzenia kJ/mol	Związek chemiczny	Stan (faza)	$10^{-3} H_f$ entalpia tworzenia kJ/mol
Miedź			Sód		
Cu	s.kryst.	0,000	Na	s.kryst.	0,000
CuO	s.kryst.	-157,00	NaCl	s.kryst.	-411,68
Cu ₂ O	s.kryst.	-169,98		aq 400	-406,55
CuS	s.kryst.	-48,56	Na ₂ CO ₃	s.kryst.II	-1134,70
Cu ₂ S	s.kryst.III	-77,45	Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O	s.kryst.	-1430,37
CuSO ₄	s.kryst.	-771,62	Na ₂ CO ₃ ·7H ₂ O	s.kryst.	-3202,31
Ołów			Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	s.kryst.	-4082,13
Pb	s.drobnokryst. nieradioaktywny	0,000	NaHCO ₃	s.kryst.	-947,89
PbO	s.kryst.czerwony	-219,22	NaOH	s.kryst.	-426,88
PbS	s.kryst.26kty	-217,54		aq 400	-469,14
	s.kryst.	-94,20	Tlen		
Potas			O ₂	g	0,000
K	s.kryst.	0,000	O ₃	g	+144,44
KCl	s.kryst.	-436,13			
K ₂ CO ₃	s.kryst.	-1181,09	Uran		
KOH	s.kryst.II aq 400	-427,13 -480,72	U	s.kryst.	0,000
			U ₃ O ₈	s.kryst.	-3538,68
Siarka			Wapń		
S	s.kryst.romb.	0,000	Ca	s.kryst.	0,000
SO ₂	s.kryst.jednoskośna	0,322	CaO	s.kryst.	-59,03
SO ₃	g	-297,13	CaCl ₂	s.kryst.	-798,00
SO ₄	g	-393,14	CaCO ₃	s.kryst.kalcyt I	-1187,08
SO ₄	l	-57,35		s.kryst.aragonit	-1187,25
			CaO	s.kryst.	-635,13
			Ca(OH) ₂	s.kryst.	-988,08
				aq 800	-999,38
			CaSiO ₃	s.kryst.II	-1581,35
			CaS	s.kryst.	-465,57
			CaSO ₄	s.kryst.	-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.kryst. grafit	
HCl	g	0,000		s.kryst. diament	+1884
HNO ₃	g	-92,36		s.bezpost. acety- lenowy	+2177
	aq 400	-165,5		s.bezpost. drzewny	+9294
	l	-174,42	CH ₄	g	-7481
	g	-144,02	C ₂ H ₂	g	+227,34
	aq 400	-205,61	C ₂ H ₄	g	+52,58
H ₃ PO ₄	s.kryst.	-1270,14	C ₂ H ₆	g	-85,91
	aq 400	-1281,83	CH ₃ OH	l	-239,61
H ₂ S	g	-20,09	C ₂ H ₅ OH	l	-279,25
H ₂ SO ₄	l	-811,19		g	-235,53
	aa 400	-886,93	(CHO) ₂	g	-314,01
H ₂ O	l	-286,25	(COOH) ₂	s.kryst.	-804,70
	g	-242,00	(CH ₂ OH) ₂	l	-467,66
H ₂ O ₂	l	-189,24	C ₆ H ₆	l	-7,07
Żelazo			C(NO ₂) ₄	l	-37,26
Fe	s.kryst. IV	0,000	CO	g	-110,48
Fe ₃ C	s.kryst.	-23,02	CO ₂	g	-394,81
FeCO ₃	s.kryst.	-739,38	CS ₂	g	-115,47
FeO	s.kryst. I	-270,04	CCl ₄	l	-106,21
Fe ₂ O ₃	s.kryst.	-817,26			
Fe ₃ O ₄	s.kryst. III	-1115,78			
Fe(OH) ₃	s.kryst.	-826,05			
FeSiO ₃	s.kryst.	-1145,08			
FeS	s.kryst.	-95,45			

Dla reakcji: egzotermicznej $I_p > 0$,
 endotermicznej $I_p < 0$.



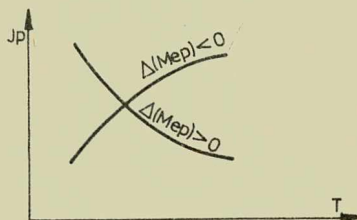
Rys. 5.2. Reakcja chemiczna standardowa

Entalpia reakcji standardowej zależy od temperatury. Zależność tę określa prawo Kirchhoffa, którego postać różniczkowa

$$\frac{\partial I_p}{\partial T} = \sum_i n'_i (Mc_p)_i' - \sum_k n''_k (Mc_p)_k'' = -\Delta Mc_p, \quad (5.4)$$

w której $c_p = (\partial i / \partial T)_p$ jest ciepłem właściwym przy stałym ciśnieniu.

Z (5.4) wynika, że zmienność entalpii reakcji standardowej zależy od znaku ΔMc_p . Jeśli na skutek reakcji ciepło właściwe $\sum Mc_p$ substratów jest większe od $\sum Mc_p$ produktów, entalpia reakcji wraz z temperaturą rośnie, jeśli jest odwrotnie, to z temperaturą spada (rys. 5.3).



Jeśli (5.4) scałkujemy, otrzymamy Rys. 5.3. Wpływ znaku ΔMc_p na entalpię I_p reakcji
 zależność entalpii I_{p2} reakcji standardowej w temperaturze T_2 od entalpii I_{p1} w temperaturze T_1

$$I_{p2} = I_{p1} - \int_{T_1}^{T_2} \Delta Mc_p dT = I_{p1} + \sum_i n'_i [(Mi_2)' - (Mi_1)'] + \sum_k n''_k [(Mi_2)'' - (Mi_1)'] \quad (5.5)$$

Jeżeli (5.1) wstawimy do (5.3), otrzymamy

$$I_p = \sum_i n'_i (M H_{pi})' - \sum_k n''_k (M H_{pk})'' = -\Delta H_p, \quad (5.6)$$

gdyż $\sum_i n'_i Mi'_{elem} - \sum_k n''_k Mi''_{elem} = 0$; 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

$$S_p = \sum_i n'_i (Ms_i)' - \sum_k n''_k (Ms_k)'' = -\Delta S. \quad (5.7)$$

Jeżeli (5.7) zróżniczkujemy według temperatury i skorzystamy z (1.96), dostaniemy

$$\frac{\partial S_p}{\partial T} = -\frac{1}{T} \Delta c_p. \quad (5.8)$$

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

$$S_{p2} = S_{p1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta c_p}{T} dT = S_{p1} + \sum_i n_i [(Ms_i)']_1 + \\ + \sum_k n_k [(Ms_k)']_k. \quad (5.9)$$

5.2.2. 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

$$\text{czyli} \quad I_p = Q_p, \quad (5.10)$$

$$Q_p = -\Delta H_p = \sum_i n'_i (MH_{pi})' - \sum_k n''_k (MH_{pk})''. \quad (5.11)$$

Ciepło reakcji chemicznej, uzyskane w warunkach znormalizowanych spalania paliw (najczęściej 0°C , 760 Tr), nazywamy wartością opałową^{x)}

$$W_d = \sum_i n_i (MH_{pn})'_i - \sum_k n_k (MH_{pn})''_k; \quad (5.12)$$

Ciepło Q_p reakcji chemicznej zależy od temperatury. Stosując prawo Kirchhoffa, dla reakcji przebiegającej w temperaturze t można napisać

$$Q_p = W_d + \sum_i n'_i Mc_{pi} \Big|_0^t - \sum_k n''_k Mc_{pk} \Big|_0^t. \quad (5.13)^{xx)}$$

Gdy przyjmiemy za normalną temperaturę t_n , wtedy molową entalpię M_i związku w temperaturze t obliczymy ze wzoru

$$M_i = \sum_i M_{i \text{ elem}} n + MH_{pn} + Mc_p \Big|_{t_n}^t. \quad (5.14)$$

Tego typu entalpią będziemy posługiwać się podczas bilansowania układów, w których przebiegają reakcje chemiczne. Trzeci składnik sumy prawej strony (5.14) jest znaną nam entalpią związku będącego jednorodną substancją fazową, tzw. entalpią fizyczną liczoną od umownego poziomu odniesienia. Można więc (5.14) zapisać w postaci

$$M_i = M_{i \text{ chn}} + M_{i \text{ fiz}}, \quad (5.15)$$

^{x)} Niektórzy autorzy znormalizowane ciepło reakcji chemicznej nazywają "energiją chemiczną".

^{xx)} Q_p - ma tu sens fizyczny wartości opałowej obliczonej dla innych niż normalne warunków fizycznych.

gdzie

$$M_{i, \text{chn}} = \sum_i M_{i, \text{elem n}} + H_{p, n} \quad (5.16)$$

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.

W praktyce często entalpia tworzenia jest liczona od warunków umownych różnych od 0°C , np. 18°C (tab. 5.1), 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

$$M_i \approx M_{i, \text{ch}} + M_{i, \text{fiz}} \quad (5.17)$$

W bilansowaniu układów przepływowych, w których przepływ jest ustalony, $\sum M_{i, \text{elem n}}$ 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 $M'_{i, \text{elem n}} = M''_{i, \text{elem n}}$.

Ponieważ entalpie substancji odniesienia się zniosą, można więc w tego typu układach liczyć entalpię* jako

$$M_i = M_{i, \text{ch}} + M_{i, \text{fiz}} = M H_{p, n} + M_o_p \Big|_{t_n}^t \cdot t \quad (5.18)$$

Przyrosty entalpii liczone za pomocą (5.18) będą takie same jak wówczas, gdy posługujemy się równaniem (5.17).

5.2.3. Praca maksymalna reakcji standardowej, entalpia swobodna

Zgodnie z I z.t. entalpia I_p reakcji

$$I_p = Q_p + L_p \quad (5.19)$$

jest sumą ciepła reakcji i pracy L_p^{xx} . 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.

$$\pi = -S_p + \frac{Q_p}{T} > 0, \quad (5.20)$$

*x) Posługując się entalpią D dewaluacji otrzymamy

$$i = D + i_{\text{fiz}}.$$

Entalpia dewaluacji różni się od entalpii tworzenia znakiem i wartością liczbową, ponieważ podczas obliczania entalpii dewaluacji posługujemy się innymi niż pierwiastki substancjami odniesienia. Nie wpływa to na przyrost entalpii Δi_{ch} . Entalpia dewaluacji ma prostsze uzasadnienie fizyczne.

**x) 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 $Q_p \min$

$$L_{\max} = I_p - Q_p \min. \quad (5.21)$$

Proces taki musi zachodzić odwracalnie (patrz T.T., rozdz. 12.2), czyli $\pi = 0$

$$-S_p + \frac{Q_p \min}{T} = 0. \quad (5.22)$$

Jeżeli z (5.22) obliczymy $Q_p \min$, wstawimy do (5.21) i uporządkujemy, otrzymamy

$$L_{\max} = I_p - TS_p. \quad (5.23)$$

Funkcję $I - TS = \Phi$ nazywa się entalpią swobodną. Funkcja ta ma charakter funkcji stanu

$$L_{\max} = -\Delta\Phi = \Phi_p. \quad (5.24)^x$$

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, wtedy $Q_p = I_p$. Jeżeli (5.20) przekształcimy do postaci

$$\pi = \frac{1}{T} (Q_p - S_p T), \quad (5.25)$$

to

$$\pi = \frac{1}{T} (I_p - S_p T) = \frac{1}{T} L_{\max}. \quad (5.26)$$

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 (5.8) pomnożymy obustronnie przez T_2 i odejmiemy stronami od (5.5) dopisując $T_1 S_{p1} - T_1 S_{p1}$, otrzymamy

$$\begin{aligned} I_{p2} - T_2 S_{p2} &= I_{p1} - T_1 S_{p1} - \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT + T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta c_p}{T} dT + \\ &+ T_2 S_{p1} + T_1 S_{p1}. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Ponieważ $I_p - TS_p = L_{\max}$, więc po podstawieniu i przeróbkach otrzymamy

^x) Przez Φ_p oznaczamy spadek $\Delta\Phi$ entalpii swobodnej reagentów.

$$L_{\max 2} = L_{\max 1} - \int_{T_1}^{T_2} \dot{M} c_p dT + T_2 \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta \dot{M} c_p}{T} dT + S_{p1} (T_2 - T_1) \quad (5.28)$$

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 .

5.3. Bilans energii układów ze spalaniem

Przez pojęcie temperatury spalania rozumiemy temperaturę, jaką osiągną produkty opuszczające przestrzeń reakcyjną, tj. komorę spalania. Przez tzw. spalanie "zewnętrzne" rozumiemy proces zachodzący w komorze, gdy nie jest wykonana praca zewnętrzna. Zachodzący proces rozpatrujemy jako izobaryczny.

Na podstawie bilansu energii możemy napisać dla układu (komory w stanie równowagi termicznej ($\Delta E_u = 0$))

$$0 = I_{ch1} - I_{ch2} - Q_0, \quad (5.29)$$

Rys. 5.4. Komora spalania

gdzie I_{ch1} i I_{ch2} - entalpie chemiczne substratów i produktów.

Zgodnie z (5.18) możemy napisać

$$0 = \sum_1 n_1' (MH_{p1})' + t_1 \sum_k n_1' \dot{M} c_{p1} \Big|_0^{t_1} - \sum_k n_k'' (MH_{pk})'' - t_2 \sum_k n_k'' \dot{M} c_{pk} \Big|_0^{t_2} - Q_0, \quad (5.30)$$

stąd

$$t_2 = \frac{\sum_1 n_1' (MH_{p1})' - \sum_k n_k'' (MH_{pk})'' + t_1 \sum_1 n_1' \dot{M} c_{p1} \Big|_0^{t_1} - Q_0}{\sum_k n_k'' \dot{M} c_{pk} \Big|_0^{t_2}}. \quad (5.31)$$

Ponieważ dwa pierwsze wyrazy licznika prawej strony (5.31) przedstawiają wartość opałową $\dot{W}_{do}$ odniesioną do $t_{n=0}^{\circ}C$, więc równanie to można zapisać w postaci

$$t_2 = \frac{\dot{W}_{do} + t_1 \sum_1 n_1' \dot{M} c_{p1} \Big|_0^{t_1} - Q_0}{\sum_k n_k'' \dot{M} c_{pk} \Big|_0^{t_2}}. \quad (5.32)$$

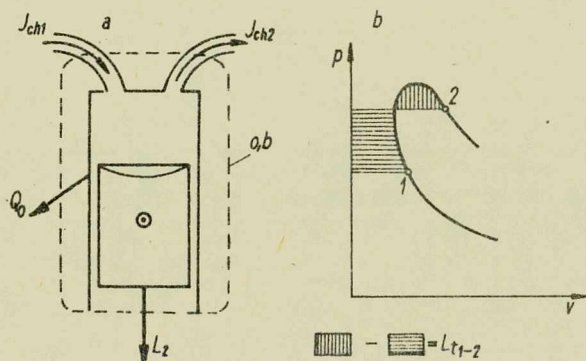
Temperaturę teoretyczną $t_2 \max$ uzyskamy, jeśli komora będzie adiabatyczna, a ilość n_k spalin minimalna (przy maksymalnej wartości $\dot{W}_{do}$). Znaczy to, że temperaturę tę uzyskamy w adiabatycznej komorze przy spalaniu teoretycznym ($\lambda = 1$) zupełnym. Wtedy $\sum_k n_k'' = \sum_k n_{\min k}'$, czyli

$$t_2 \max = \frac{\dot{W}_{do} + t_1 \sum_1 n_1' \dot{M} c_{p1} \Big|_0^{t_1}}{\sum_k n_{\min k}' \dot{M} c_{pk} \Big|_0^{t_2}}. \quad (5.33)$$

Tak zwane "spalanie wewnętrzne" zachodzi w komorach, w których gazy wykonują pracę podczas trwania spalania. Typowym urządzeniem o działaniu opartym na spalaniu wewnętrznym 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

$$0 = I_{ch1} - I_{ch2} - Q_o - L_z, \quad (5.34)$$

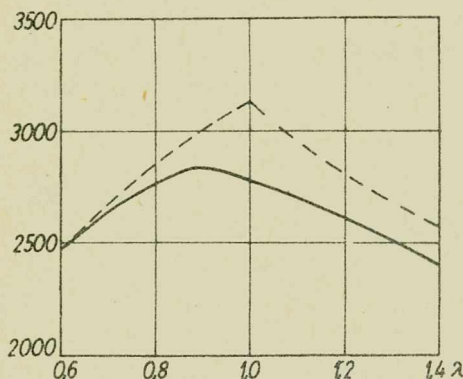
gdzie L_z - praca zewnętrzna^{x)}.



Rys. 5.5. Spalanie w silniku spalinowym: a - schemat, b - część wykresu indykatorowego silnika spalinowego

Opierając się na wzorach (5.29) i (5.31), i postępując analogicznie z (5.34), można napisać

$$t_2 = \frac{\sum n'_i (MH_{po})'_i - n''_k (MH_{po})''_k + t_1 \sum n'_i Mc_{pio} - Q_o - L_z}{\sum n_k Mc_{pko}}. \quad (5.35)$$



Rys. 5.6. 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. 5.6).

Jeżeli rozpatrujemy temperaturę spalania na podstawie wykresu indykatorowego, posługujemy się równaniem I z.t. drugą postacią. Podczas spalania ilość substancji w cylindrze jest stała. Równanie przyjmie formę

$$Q_{1-2} = I_{ch2} - I_{ch1} + L_{t1-2}, \quad (5.36)$$

w której I_{ch2} - entalpia produktów, I_{ch1} - entalpia substratów.

^{x)} 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 $L_z = L_1$ pracy indykowanej.

Należy zwrócić uwagę, że ciepło przemiany jest ujemne (można także posłużyć się równaniem (5.34), w którym za Q_0 należy podstawić Q_{1-2} , za L_z zaś L_t 1-2).

5.4. Trzecia zasada termodynamiki

5.4.1. 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

$$\left[\frac{\partial L_{\max}}{\partial p} \right]_T = -\Delta V \quad (5.37)$$

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 $\Delta V > 0$, powinowactwo zmniejsza się wraz ze wzrostem ciśnienia.

Wpływ temperatury na pracę maksymalną zbadamy przez zróżniczkowanie (5.23) według temperatury. Otrzymamy

$$\frac{\partial L_{\max}}{\partial T} = \frac{\partial I_p}{\partial T} - T \cdot \frac{\partial S_p}{\partial T} - S_p. \quad (5.38)$$

Posługując się (5.4) i (5.7) możemy napisać

$$\frac{\partial L_{\max}}{\partial T} = -\Delta M c_p + \frac{T}{T} M c_p - S_p, \quad (5.39)$$

czyli

$$\frac{\partial L_{\max}}{\partial T} = -S_p. \quad (5.40)$$

Ponieważ $\partial L_{\max} = \partial \Phi_p$, więc

$$\frac{\partial \Phi_p}{\partial T} = -S_p. \quad (5.41)$$

Jeśli (5.40) wstawimy do (5.23), otrzymamy

$$L_{\max} = I_p + T \frac{\partial L_{\max}}{\partial T}, \quad (5.42)$$

co zapisane za pomocą entalpii swobodnej

$$\Phi_p = I_p + T \frac{\partial \Phi_p}{\partial T}. \quad (5.43)$$

Równania (5.40) - (5.43) opisują wpływ temperatury na powinowactwo chemiczne i są matematycznym zapisem tego samego prawa. Równania te są znane jako równania Gibbsa-Helmholtza. Równanie (5.23), a więc i (5.42)

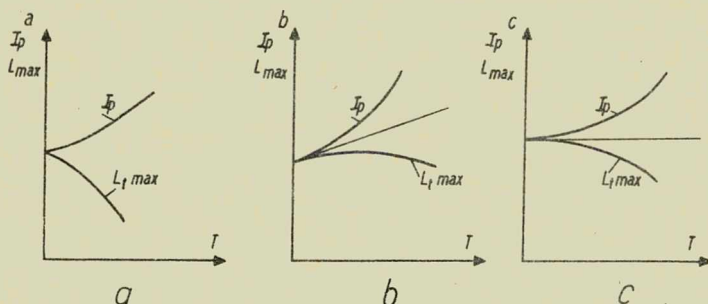
otrzymaliśmy stosując II z.t. do odwracalnych procesów chemicznych izotermiczno-izobarycznych. Ze wzoru (5.42) wynika, że dla $T = 0$

$$L_{\max} = I_p, \quad (5.44)^{**})$$

co przedstawiono na rys. 5.7a.

5.4.2. 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.



Rys. 5.7. 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

Odkrytą przez Nernsta^{xx)} zależność można zapisać matematycznie

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial I_p}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial L_{\max}}{\partial T}, \quad (5.45)$$

co przedstawiono graficznie na rys. 5.7b.

Ze wzoru (5.42)

$$\frac{\partial L_{\max}}{\partial T} = \frac{L_{\max} - I_p}{T}, \quad (5.46)$$

stosując regułę l'Hospitala można wykazać, że

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial L_{\max}}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial L_{\max}}{\partial T} - \frac{\partial I_p}{\partial T} \right) = 0, \quad (5.47)$$

^{xx)} Równanie (5.44) 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.

^{xx)} Obecnie uznaje się, że odkryta przez Nernsta prawidłowość obowiązuje ściśle dla kryształów doskonałych.

co znaczy, że

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial I_p}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial L_{\max}}{\partial T} = 0, \quad (5.48)$$

co przedstawiono na rys. 5.7c, (I_p oraz $L_{\max}$ mają wspólną styczną poziomą).

Na podstawie (5.40) możemy powiedzieć, że dla reakcji chemicznych przebiegających w $T = 0$ K

$$S_{po} = 0, \quad (5.49)$$

czyli, że entropie produktów i substratów są wtedy sobie równe. Sformułowanie (5.49) nazywamy trzecią zasadą termodynamiki.

5.4.3. 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 względną entropii. Metoda ta opiera się na równaniach

$$dS = \frac{dQ}{T}; \quad \text{stąd} \quad S - S_0 = \int_{S_0}^S \frac{dQ}{T}. \quad (5.50)$$

Do obliczeń bezwzględnej wartości S entropii konieczna jest znajomość stałej "const" całkowania w (5.51)

$$S = \int \frac{dQ}{T} + \text{const} = \int dS + \text{const}. \quad (5.51)$$

Planck przyjął, że entropia każdego ciała jednorodnego o skończonej gęstości maleje do zera, gdy obniżamy jego temperaturę do 0 K

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0, \quad (5.52)$$

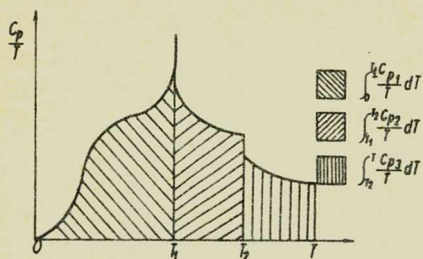
(5.52) opisuje postulat Plancka^{*)}.

Opierając się na wzorze (5.52) możemy mówić o wartości bezwzględnej entropii, którą da się obliczyć z wzoru

$$S = \sum_i \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_{pi}}{T} dT + \sum_k \frac{r_k}{T_k}, \quad (5.53)$$

w którym wyraz pierwszy ujmuje przyrosty entropii faz jednorodnych ciała, a drugi przyrosty entropii w przemianach fazowych. Jeśli rozpatrujemy

^{*)} 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.



Rys. 5.8. Składowe entropii na podstawie równania (5.54)

c_{p1} , c_{p2} , c_{p3} - ciepła właściwe fazy: stałej, ciekłej i gazowej.

5.4.4. Konsekwencje trzeciej zasady termodynamiki

W zakresie niskich temperatur, gdy nie dochodzi do przemiany fazowej, operujemy tylko pierwszą w (5.54) całką, czyli

$$S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT. \quad (5.55)$$

Jeżeli przy $T \rightarrow 0$ S ma być liczbą określoną, to c_p/T musi być nieoznaczone, czyli wtedy ciepło właściwe $c_p \rightarrow 0$.

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_p = 0. \quad (5.56)$$

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

$$c = 3NR \left[12 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{3}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \cdot \frac{\theta}{T} \approx aT^3 \right], \quad (5.57)$$

gdzie a - stała,
 $\theta = hv/k'$ - temperatura Debye'a,
 $x = hv/k'T$,
 h - stała Plancka,
 v - częstotliwość fononów,
 k' - stała Boltzmanna.

Wzór ten wyprowadzono teoretycznie opierając się na statystyce kwantowej.

Z (5.57) wynika, że gdy $T \rightarrow 0$, $c \rightarrow 0$.

ciało, które podczas podgrzewania od 0 K do T przechodzi przemiany fazowe, (5.53) po rozpisaniu przyjmuje postać (rys. 5.8)

$$S = \int_0^{T_1} \frac{c_{p1}}{T} dT + \frac{q_t}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_{p2}}{T} dT + \frac{r}{T_2} + \int_{T_2}^T \frac{c_{p3}}{T} dT, \quad (5.54)$$

gdzie q_t - ciepło topnienia,
 r - ciepło parowania,

Na podstawie (5.56), wykorzystując (5.57), można napisać

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{ds}{dT} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{c_p dT}{T dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{aT^3}{T} \right)_p = 0, \quad (5.58)$$

co świadczy, że izobary w układzie T-s zbiegają się w pobliżu 0 K (rys. 5.9) 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

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (5.59)$$

Zgodnie z (1.122)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T. \quad (5.60)$$

Jeśli (5.55) zróżniczkujemy według p, traktując T jako stałe, otrzymamy

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \int_0^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T dT. \quad (5.61)$$

Zgodnie z (1.130)

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p. \quad (5.62)$$

Po wstawieniu (5.61) i (5.62) do (5.60) i uproszczeniu możemy napisać

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \int_0^T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dT = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,T=0}, \quad (5.63)$$

stąd

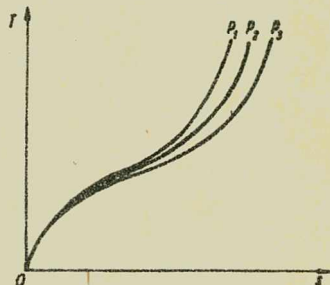
$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,T=0} = 0. \quad (5.64)$$

Rozszerzalność objętościowa ciał (a więc także liniowa i powierzchniowa), gdy $T \rightarrow 0$, dąży do zera, 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 (5.60), wpływ ciśnienia na entropię

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0. \quad (5.65)$$

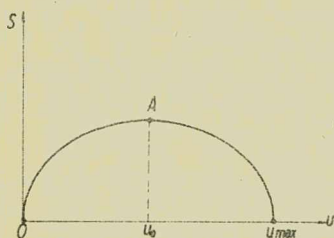
Wobec znikania rozszerzalności objętościowej, znika także teoretyczna różnica między c_p i c_v w pobliżu 0 K i z tego względu w (5.57) użyto zapisu c zamiast c_p .

Ponieważ izobary zbiegają się (rys. 5.9), niemożliwe jest osiągnięcie temperatury 0 K, ponieważ gdy $T \rightarrow 0$, na skutek ekspansji adiabatycznej



Rys. 5.9. Przebieg izobar w pobliżu 0 K

nej (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 (T.T., cz. 12).



Rys. 5.10. 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. 5.10. Reorientacja spinu zachodzi bez zmiany objętości kryształu.

Ponieważ zgodnie z I z.t., gdy $v = \text{const}$ $Tds = du$, czyli

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v, \quad (5.67)$$

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. 5.10 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.

5.5. Statystyczna metoda obliczenia entropii chemicznej

Zgodnie z postulatem Plancka entropia w sposób statystyczny jest liczona ze wzoru

$$S = k' \ln W, \quad (5.68)$$

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, posługując się równaniami 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 (5.54) na podstawie badań kalorymetrycznych.

5.6. Roztwory

5.6.1. 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 objętościowym. Posługując się równaniem Clapeyrona można wykazać, że

$$r_1 = \left(\frac{V_1}{V}\right)_{T_p} = \left(\frac{n_1 M_1 R_1 T_1}{P_1} \cdot \frac{P}{n M R T T_p}\right) = \frac{n_1}{n} = z_1. \quad (5.69)$$

Związek między udziałami wagowymi i molowymi określa równanie

$$z_1 = \frac{n_1}{n} = \frac{G_1 M_1}{G M} = \xi_1 \frac{M_1}{M}, \quad (5.70)$$

w którym M_1 - 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

$$V = \sum r_1 V_1^0 \quad \text{lub} \quad v = \sum r_1 v_1^0, \quad (5.71)$$

$$I = \sum g_1 I_1^0 \quad \text{lub} \quad i = \sum g_1 i_1^0, \quad (5.72)$$

w których v_1^0 , i_1^0 , V_1^0 , I_1^0 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 cząstek, różnice objętości cząstek). Z tego względu dla substancji rzeczywistych Lewis (1901) wprowadził pojęcie właściwych wielkości cząstkowych. Jeżeli wszystkie parametry ekstensywne roztworu oznaczmy wspólnym symbolem Y , przy czym

$$Y = Y(T, p, G_1, G_2, \dots, G_n), \quad (5.73)$$

to jako właściwy parametr cząstkowy i -tego składnika będziemy rozumieli

$$\bar{y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial G_i}\right)_{p, T, G_{j \neq i}}, \quad (5.74)$$

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

$$Y = \sum_1^n G_1 \bar{y}_1 \quad (5.75)$$

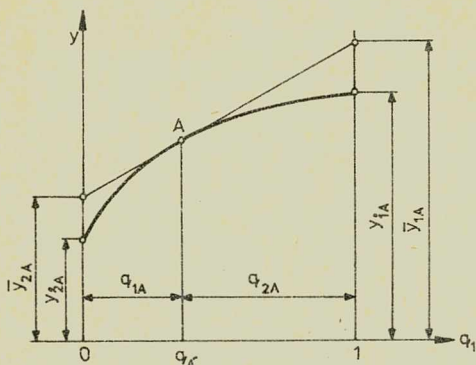
lub dzieląc obie strony przez ilość G roztworu otrzymamy równanie do obliczenia właściwego parametru ekstensywnego roztworu

$$\bar{y} = \sum_1^n \xi_1 \bar{y}_1 \quad (5.76)$$

lub dla 1 kmola

$$M\bar{y} = \sum_1^n z_1 (M\bar{y})_1. \quad (5.77)$$

Na rysunku 5.11 pokazano związki i różnice między właściwymi parametrami czystych substancji a ich właściwymi wielkościami cząstkowymi.



Rys. 5.11. 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 (5.73) przy p i T stałych. Otrzymamy

$$dY = \sum_{i=1}^k G_i d\bar{y}_i + \sum_{i=1}^k \bar{y}_i dG_i. \quad (5.78)$$

Dla składu stałego obowiązuje

$$dY = \sum_{i=1}^k \bar{y}_i dG_i. \quad (5.79)$$

Z porównania (5.78) i (5.79)

dla stałego składu roztworu wynika

$$\sum_{i=1}^k G_i d\bar{y}_i = 0 \quad \text{lub} \quad \sum_{i=1}^k z_i d(M\bar{y})_i = 0, \quad (5.80)$$

co jest matematycznym zapisem prawa Gibbsa-Duhema.

Jeżeli rozpatrujemy roztwór dwuskładnikowy, możemy na podstawie (5.76) napisać

$$G_1 d\bar{y}_1 = -G_2 d\bar{y}_2$$

lub

$$\frac{d\bar{y}_1}{dG_1} G_1 = -\frac{d\bar{y}_2}{dG_1} G_2,$$

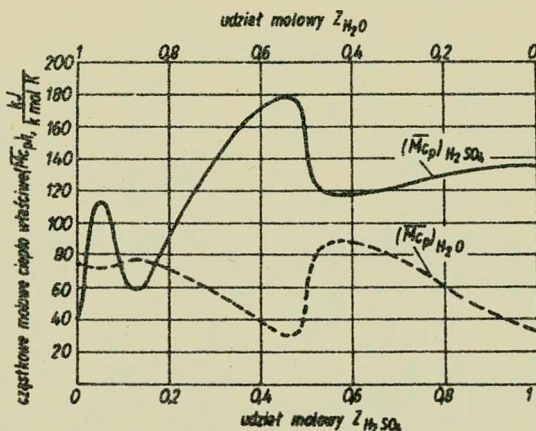
co da się przedstawić w postaci

$$\frac{d\bar{y}_1}{dG_1} : \frac{d\bar{y}_2}{dG_1} = -\frac{G_2}{G_1}.$$

Stosunek pochodnych z właściwych parametrów cząstkowych roztworu dwuskładnikowego według ilości jednego ze składników jest równy odwrotnemu stosunkowi udziałów wagowych, wziętemu 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 $\bar{y}_2(G_2)$ dla parametru drugiego.

W miejscach, gdzie dla jednego składnika występuje ekstremum, dla drugiego też występuje ekstremum, lecz o przeciwnym znaku. Przebieg zależności właściwych wielkości cząstkowych, jako funkcję udziałów skład-

nika np. wagowych, można określić także, jeśli jest dany wykres wielkości właściwych jako funkcja składu roztworu.



Rys. 5.12. 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 (5.80), więc

$$\frac{dy}{dg_1} = \bar{y}_1 - \bar{y}_2. \quad (5.81)$$

Usuwając z (5.81) $\bar{y}_1$ lub $\bar{y}_2$ za pomocą (5.76) otrzymamy wzory do wyznaczenia cząstkowych wielkości właściwych

$$\bar{y}_1 = y + g_2 \frac{dy}{dg_1} \quad (5.82)$$

oraz

$$\bar{y}_2 = y + g_1 \frac{dy}{dg_2}. \quad (5.83)$$

Pochodne dy/dg_1 i dy/dg_2 wyznacza się na wykresie $y(g)$ - patrz rys. 5.11.

5.6.2. Roztwór doskonały

Roztwór, dla którego przy stałym p, T jest spełniona zależność

$$\bar{v}_i = v_i^0 \quad \bar{i}_i = i_i^0, \quad (5.84)$$

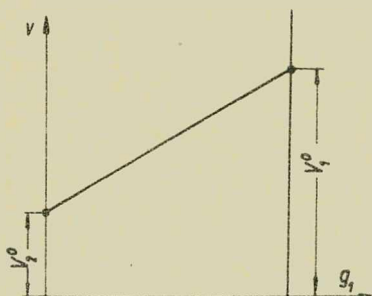
nazywamy roztworem doskonałym. Przykładem takiego roztworu jest np. roztwór gazów półdoskonałych. Są wtedy spełnione równania (5.71) i (5.72). Parametry ekstensywne, liczone na podstawie tych równań, możemy podzielić na dwie grupy. Dla pierwszej grupy jest spełniona prostoliniowa zależność y_1^0 i y_2^0 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.

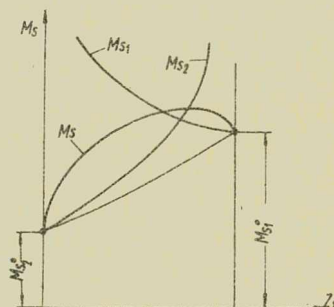
Dla procesu mieszania gazów półdoskonałych obowiązuje równanie

$$s = \sum_1^k g_1 s_1^0 + \sum_1^k g_1 R_1 \ln z_1. \quad (5.85)$$

Na rysunkach 5.13 i 5.14 przedstawiono, na przykładzie entalpii i entropii, przebieg właściwych parametrów doskonałych mieszanin dwuskładnikowych w zależności od ich składu.



Rys. 5.13. Objętość właściwa roztworu doskonałego



Rys. 5.14. Entropia roztworu dwuskładnikowego

5.6.3. Roztwór rozcieńczony

Gdy udział wagowy jednego ze składników jest zbliżony do jedności, wówczas roztwór taki nazywamy rozcieńczonym. Składnik o dużym udziale nazywamy rozpuszczalnikiem. Wykres dla takiego roztworu przedstawiono na rys. 5.15.

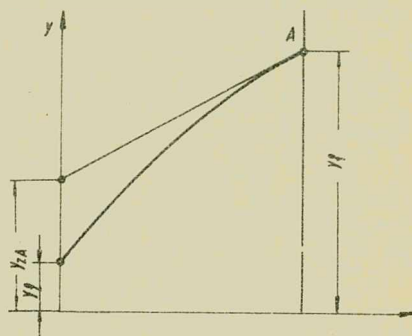
Niewielkie zmiany udziału ciała rozpuszczonego nie zmieniają w sposób widoczny przebiegu stycznej, a więc $v_2 = v_2^0$, czyli roztwór rozcieńczony jest doskonały względem rozpuszczalnika. Dla takiego roztworu

$$\lim_{g_1 \rightarrow 1} \bar{y}_1 = y_1^0, \quad (5.86)$$

$$\lim_{g_1 \rightarrow 1} \bar{y}_2 = \bar{y}_{2A} \neq y_2^0 \quad (5.87)$$

oraz zgodnie z (5.83)

$$\lim_{g_1 \rightarrow 0} \frac{dy_1}{dg_1} = 0 \quad (5.88)$$



Rys. 5.15. Dwuskładnikowy roztwór rozcieńczony

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)

$$\lim_{g_1 \rightarrow 0} \frac{d\bar{y}_1}{dg_1} \neq 0. \quad (5.89)$$

Wtedy zgodnie z (5.83) zawsze

$$\lim_{G_1 \rightarrow 1} \frac{d\bar{y}_2}{dG_1} \rightarrow \infty. \quad (5.90)$$

5.6.4. Potencjał chemiczny

Stan substancji wielofazowych wieloskładnikowych 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

$$U = U(S, V, G_1, G_2, \dots, G_k), \quad (5.91)$$

w którym $G_1, G_2, \dots, G_k$ oznaczono ogólnie przez G_i - ilości substancji poszczególnych składników ($i = 1, 2, \dots, k$),

S, V , - odpowiednio entropia i objętość całego układu.

Różniczka zupełna (5.91) ma postać

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, G_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, G_i} dV + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial G_i}\right)_{S, V, G_{j \neq i}} dG_i. \quad (5.92)$$

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

$$dU = TdS - pdV. \quad (5.93)$$

Porównując (5.92) i (5.93) można napisać

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, G_i} = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, G_i} = -p. \quad (5.94)$$

Posługując się (5.94) można napisać (gdy G_i jest zmienne)

$$dU = TdS - pdV + \left(\frac{\partial U}{\partial G_i}\right)_{S, V, G_{j \neq i}} dG_i. \quad (5.95)$$

Występującą w (5.95) pochodną cząstkową

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G_i}\right)_{S, V, G_{j \neq i}} = \mu_i \quad (5.96)$$

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 się przez μ_i . Wzór (5.95) przyjmie więc postać

$$dU = TdS - pdV + \sum_1^k \mu_i dG_i, \quad (5.97)$$

którą posługujemy się obliczając różniczkę energii wewnętrznej substancji jednofazowej o zmiennych ilościach składników. Entalpia substancji o zmiennych składnikach

$$I = I(S, P, G_i), \quad (5.98)$$

czyli

$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_{P, G_i} dS + \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_{S, G_i} dP + \sum \left(\frac{\partial I}{\partial G_i}\right)_{S, P, G_{j \neq i}} dG_i. \quad (5.99)$$

Zgodnie z drugą postacią I z.t., dla substancji wieloskładnikowej o niezmiennym składzie

$$dI = TdS - Vdp. \quad (5.100)$$

Z porównania (5.100) z (5.99) wynika, że

$$\left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_{P, G_i} = T; \quad \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_{S, G_i} = -V. \quad (5.101)$$

Można więc (5.99) zapisać

$$dI = TdS + Vdp + \sum_1^k \left(\frac{\partial I}{\partial G_i}\right)_{P, S, G_{j \neq i}} dG_i. \quad (5.102)$$

Zgodnie ze wzorem Gibbsa (definicyjnym entalpii)

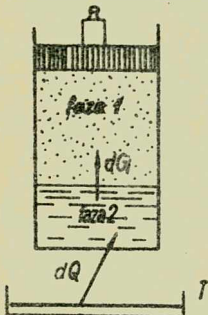
$$dI - Vdp = dU + pdV, \quad (5.103)$$

co wykorzystując w (5.102) i (5.95), po ich porównaniu otrzymamy

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G_i}\right)_{S, V, G_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial I}{\partial G_i}\right)_{S, P, G_{j \neq i}} = \mu_i. \quad (5.104)$$

Za pomocą entalpii swobodnej i energii wewnętrznej swobodnej też można obliczyć potencjał chemiczny. Najczęściej stosowane równania służące do obliczenia potencjału chemicznego mają postać

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial G_i}\right)_{S, V, G_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial I}{\partial G_i}\right)_{S, P, G_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial G_i}\right)_{V, T, G_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial G_i}\right)_{P, T, G_{j \neq i}}. \quad (5.105)^*$$



Rys. 5.16. Układ jednoskładnikowy dwufazowy

Potencjał chemiczny jest stosowany w przemianach fazowych. Rozpatrzmy układ jednoskładnikowy dwufazowy w stanie równowagi, gdy obie fazy mają te same ciśnienia i temperatury. Na skutek przekazanego 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

$$dS_1 + dS_2 - \frac{dQ}{T} = 0, \quad (5.106)$$

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.

*)

$F = U - TS$ - energia wewnętrzna swobodna,

$\Phi = I - TS$ - entalpia swobodna.

Przyrost entropii układu dwufazowego, gdy przemianie fazowej podlega dG_1 substancji ($dG_1 = -dG_2$),

$$dS_1 + dS_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial G_1}\right)_{p,T,G_2} dG_1 - \left(\frac{\partial S_2}{\partial G_2}\right)_{p,T,G_1} dG_1. \quad (5.107)$$

Zgodnie z I z.t., zastosowaną do substancji znajdujących się w całym układzie, gdy $p = \text{idem}$

$$dQ = dI = dI_1 + dI_2, \quad (5.108)$$

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_1 substancji, czyli

$$dQ = dI_1 + dI_2 = \left(\frac{\partial I_1}{\partial G_1}\right)_{p,T,G_2} dG_1 - \left(\frac{\partial I_2}{\partial G_2}\right)_{p,T,G_1} dG_1. \quad (5.109)$$

Jeżeli (5.107) i (5.109) wstawimy do (5.106) i uporządkujemy, otrzymamy

$$\left(\frac{\partial I_1}{\partial G_1}\right)_{p,T,G_2} dG_1 - T \left(\frac{\partial S_1}{\partial G_1}\right)_{p,T,G_2} dG_1 = \left(\frac{\partial I_2}{\partial G_2}\right)_{p,T,G_1} dG_1 - T \left(\frac{\partial S_2}{\partial G_2}\right)_{p,T,G_1} dG_1. \quad (5.110)$$

Ponieważ

$$\left(\frac{\partial I_1}{\partial G_1}\right)_{p,T,G_2} - T \left(\frac{\partial S_1}{\partial G_1}\right)_{p,T,G_2} = \left[\frac{\partial (I - TS)_1}{\partial G_1} \right]_{p,T,G_2} = \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial G_1}\right)_{p,T,G_2}, \quad (5.111)$$

więc na podstawie (5.110)

$$\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial G_1}\right)_{p,T,G_2} = \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial G_2}\right)_{p,T,G_1}. \quad (5.112)$$

Wyrażenia przedstawione w (5.112) zgodnie z (5.105) określają potencjały chemiczne składnika w fazie 1 i 2, czyli

$$\mu_{1,1} = \mu_{1,2}. \quad (5.113)^x$$

Uogólniając otrzymany wynik na dowolną liczbę α składników i β faz możemy napisać układ równań potencjałów chemicznych:

$$\begin{aligned} \mu_{11} &= \mu_{12} = \mu_{13} = \dots \mu_{1\beta} \\ \mu_{21} &= \mu_{22} = \mu_{23} = \dots \mu_{2\beta} \\ \mu_{\alpha 1} &= \mu_{\alpha 2} = \mu_{\alpha 3} = \dots \mu_{\alpha \beta}. \end{aligned} \quad (5.114)$$

^{x)} Używając cząstkowych wielkości właściwych

$$\bar{\Phi}_{1,2} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial G_1}\right)_{p,T,G_2} \quad (a)$$

warunek (5.113) da się zapisać jako

$$\bar{\Phi}_{1,1} = \bar{\Phi}_{1,2}. \quad (b)$$

Równania (5.114) 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.

5.6.5. 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

$$2 + (\alpha - 1), \quad (5.115)$$

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

$$2 + \beta(\alpha - 1), \quad (5.116)$$

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 (5.114), dotyczące potencjałów chemicznych. Równań tych jest

$$\alpha(\beta - 1). \quad (5.117)$$

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

$$2 + \beta(\alpha - 1) - \alpha(\beta - 1) = \alpha + 2 - \beta. \quad (5.118)$$

Jeżeli oznaczymy liczbę niezależnych intensywnych parametrów stanu (zupełny układ parametrów stanu) jako liczbę stopni swobody układu, to

$$s = \alpha + 2 - \beta \geq 0 \quad (5.119)$$

nosi nazwę reguły 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.

5.6.6. Aktywność ciśnieniowa^{*)}

Rozpatrując izobaryczno-izotermiczne procesy najwygodniej posługiwać się entalpią swobodną. W zapisie obowiązującym dla wielkości właściwych

$$(\partial \varphi)_T = v dp, \quad (5.120)$$

czyli

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_T = \int_1^2 v dp. \quad (5.121)$$

Dla procesu izotermicznego, któremu jest poddany gaz półdoskonały, gdy $v = RT/p$, w wyniku całkowania otrzymamy

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_T = RT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (5.122)$$

Lewis (1901) użył analogicznego równania do gazu rzeczywistego, z tym że ciśnienie zastąpił przez tzw. aktywność ciśnieniową f , czyli dla gazu rzeczywistego

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_T = RT \ln \frac{f_2}{f_1}, \quad (5.123)$$

po zróżniczkowaniu

$$(\partial \varphi)_T = RT d(\ln f). \quad (5.124)$$

Lewe strony (5.124) i (5.120) są równe, czyli

$$\left(\frac{\partial(\ln f)}{\partial p}\right)_T = \frac{v}{RT}; \quad (5.125)$$

równanie to uważamy za równanie definicyjne aktywności ciśnieniowej.

^{*)} Stosuje się także nazwę "fugatywność".

Aktywność ma tę cechę, że dla gazów rzeczywistych gdy $p \rightarrow 0$, $f \rightarrow p$; gdy ciśnienia są niskie, aktywność ciśnieniowa jest identyczna z ciśnieniem. Także z (5.125) można wykazać, że dla gazu półdoskonałego aktywność równa się ciśnieniu. Załóżmy, że mamy do czynienia z takim gazem, wtedy $v/RT = 1/p$, czyli

$$\left(\frac{\partial(\ln f)}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}, \quad \text{stąd} \quad f = p. \quad (5.126)$$

Objętość właściwą $\bar{v}$ gazu rzeczywistego można zapisać w postaci

$$\bar{v} = v_{id} + \Delta \bar{v}, \quad (5.127)$$

przy czym v_{id} jest właściwą objętością gazu traktowanego jako gaz doskonały,

$\Delta \bar{v}$ - różnica objętości $\bar{v} - v_{id}$.

Posługując się (5.127) można napisać

$$\left(\frac{\partial(\ln f)}{\partial p} \right)_T = \frac{v_{id}}{RT} + \frac{\Delta \bar{v}}{RT}. \quad (5.128)$$

v_{id}/RT jest zgodnie z równaniem Clapeyrona równe $1/p$; przenosząc to na lewą stronę równania otrzymamy po przekształceniu

$$\partial(\ln f) - \frac{\partial p}{p} = \frac{\Delta \bar{v}}{RT} dp, \quad (5.129)$$

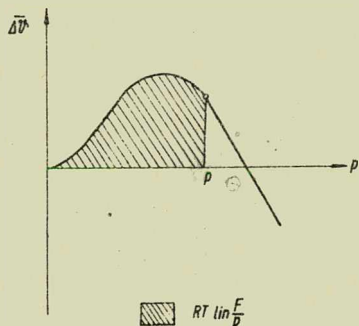
czyli

$$\partial(\ln(f/p)) = \frac{1}{RT} \cdot \Delta \bar{v} dp. \quad (5.130)$$

Całkując obustronnie otrzymamy

$$\ln \frac{f}{p} = \frac{1}{RT} \int_0^p \Delta \bar{v} dp. \quad (5.131)$$

Posługując się (5.131) można aktywność f -ciśnieniową (fugatywność) wyliczyć w sposób wykreślny przedstawiony na rys. 5.17. Pole zakreskowane wyraża $RT \cdot \ln(f/p)$ i stąd można wyliczyć f .



Rys. 5.17. Graficzne wyznaczenie aktywności ciśnieniowej (fugatywności)

Aktywność ciśnieniową można także odczytać z odpowiedniego innego wykresu, jeżeli na oznaczenie odchylenia zachowania się gazów rzeczywistych od idealnych wprowadzimy liczbę σ -ściśłościwości

$$\sigma = \left(\frac{v}{v_{id}} \right)_{p,T}. \quad (5.132)$$

Na podstawie (5.125)

$$\frac{\partial(\ln f)}{\partial p} = \sigma \frac{v_{id}}{R_1 T} = \frac{\sigma}{p}, \quad (5.133)$$

czyli

$$\partial(\ln f) = \sigma \frac{dp}{p} = [1 - (1 - \sigma)] \frac{\partial p}{p}. \quad (5.134)$$

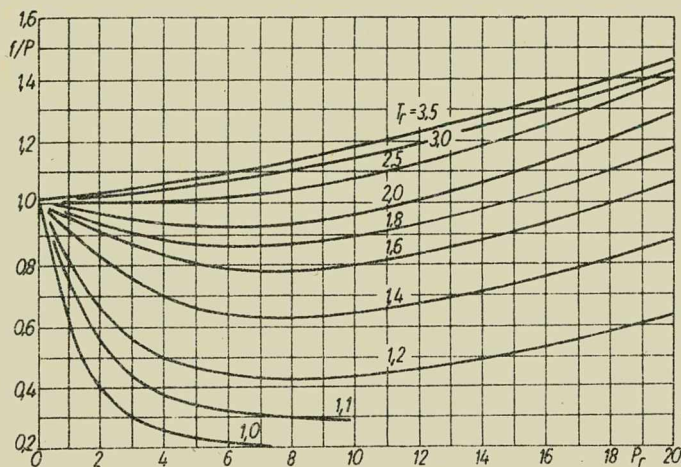
Po przeróbkach

$$\partial(\ln(\frac{f}{p})) = -\frac{1 - \sigma}{p} dp. \quad (5.135)$$

Po wprowadzeniu ciśnienia zredukowanego wzór (5.135) $p_r = p/p_k$ po scałkowaniu przyjmie postać

$$\ln \frac{f}{p_r} = -\int_0^{p_r} \left(\frac{1 - \sigma}{p_r} \right) dp_r. \quad (5.136)$$

Wzór (5.136) przedstawiono wykreślnie na rys. 5.18.



Rys. 5.18. Aktywność ciśnieniowa (fugatywność) dla gazów

5.6.6.1. Przykłady zastosowań

A. Aktywność ciśnieniowa składnika roztworu

W odniesieniu do 1-tego składnika roztworu wzór (5.125) przyjmie postać

$$\left(\frac{\partial(\ln f_1)}{\partial p} \right)_T = \frac{\bar{v}_1}{R_1 T} = \frac{v_{1d}}{R_1 T} + \frac{\Delta \bar{v}_1}{R_1 T}, \quad (5.137)$$

a po zastosowaniu równania Clapeyrona

$$\partial(\ln f_1) = \frac{1}{p} dp + \frac{\Delta \bar{v}_1}{R_1 T} dp. \quad (5.138)$$

Całkując w granicach od bardzo niskiego ciśnienia p^x (gdy $f^x = p^x$) do ciśnienia p , otrzymamy

$$\ln \frac{f_1}{f_1^x} = \ln \frac{p}{p^x} + \frac{1}{R_1 T} \int_{p^x}^p \Delta \bar{v} dp. \quad (5.139)$$

Ponieważ

$$f_1^x = p_1 = z_1 p^x, \quad (5.140)$$

więc (5.139) przyjmie postać równania (5.141) określającego aktywność ciśnieniową dowolnego 1-tego składnika roztworu

$$\ln f_1 = \ln z_1 p + \frac{1}{R_1 T} \int_0^p \Delta \bar{v} dp. \quad (5.141)$$

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 1 roztworu $z_1 = 1 - z_2$, to równanie (5.141) dla czystego składnika 1, tj. gdy $z_2 = 0$, przyjmie postać

$$\ln f_1^0 = \ln p + \frac{1}{R_1 T} \int_0^p \Delta \bar{v}_1^0 dp, \quad (5.142)$$

w której $\Delta \bar{v}_1^0 = \bar{v}_1^0 - \bar{v}_{1d}^0$.

Z porównania (5.142) z (5.141), w którym należy wstawić $\Delta \bar{v} = \Delta \bar{v}_1^0$, wynika

$$f_j = z_1 f_1^0. \quad (5.143)$$

C. Aktywność ciśnieniowa roztworu rozcieńczonego

Oznaczając rozpuszczalnik symbolem 1, na podstawie (5.141) możemy napisać

$$\ln f_1 = \ln (1 - z_2) p + \frac{1}{R_1 T} \int_0^p \Delta \bar{v} dp. \quad (5.144)$$

Gdy $z_2 \rightarrow 0$, wówczas $f_1 \rightarrow f_1^0$, czyli

$$\ln f_1^0 = \ln p + \frac{1}{R_1 T} \int_0^p \Delta \bar{v}^0 dp. \quad (5.145)$$

Ponieważ $1 - z_2 = z_1$, a gdy $z_2 \rightarrow 0$, $\Delta \bar{v} \approx \Delta \bar{v}^0$, więc z porównania (5.144) i (5.145) otrzymamy

$$f_1 = z_1 f_1^0, \quad (5.146)$$

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 (5.144) zmieniając symbol 1 na 2. Po przekształceniu możemy napisać

$$\ln \frac{f_2}{z_2} = \ln p + \frac{1}{R_2 T} \int_0^p \Delta \bar{v}_2 dp. \quad (5.147)$$

Gdy $z_2 \rightarrow 0$, $\Delta \bar{v}_2 \rightarrow \Delta \bar{v}_2^0$,

$$\lim_{z_2 \rightarrow 0} \ln \frac{f_2}{z_2} = \ln p + \frac{1}{R_2 T} \int_0^p \Delta \bar{v}_2^0 dp = k(p, T) \neq f_2^0, \quad (5.148)$$

czyli

$$f_2 = z_2 k(p, T), \quad (5.149)$$

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 (1.113) równowagi międzyfazowej, zapisany cząstkowymi wielkościami potencjału, ma postać $\varphi_{11} = \varphi_{12}$. Stosując (5.113) warunek ten można zapisać jako

$$f_{11} = f_{12} \quad (1.150)$$

zn. że aktywności faz składnika układu będącego w równowadze są sobie równe.

5.6.7. Roztwory ciał stałych w cieczach

Zgodnie z (5.150) 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

$$f_1 = z_{11} f_1^0 \quad (5.151)$$

przy czym f_1^0 jest aktywnością ciśnieniową par nad czystym rozpuszczalnikiem, a z_{11} udziałem molowym rozpuszczalnika w roztworze.

Gdy ciśnienia są odpowiednio małe, aktywność równa się ciśnieniu, więc

$$p_1 = z_{11} p_1^0 \quad (5.152)$$

przy czym p_1 - ciśnienie par rozpuszczalnika nad roztworem,

p_1^0 - ciśnienie par rozpuszczalnika nad czystym rozpuszczalnikiem.

Z równania (5.152) wynika, że dla danej temperatury ciśnienie parowania zmienia się ze składem roztworu. Zmiany te pokazano na rys. 5.19. Pokazana jest tam także zmiana linii przejścia fazowego między ciałem stałym i cieczą.

Dla niewielkiego przesunięcia linii nasycenia można napisać

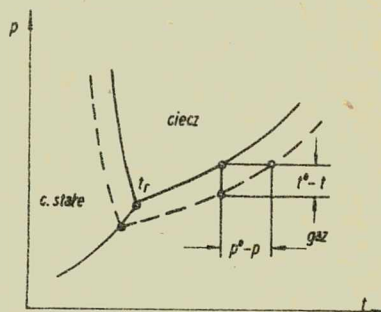
$$\frac{p_1^0 - p_1}{T_{10} - T_1} = \frac{dp_1}{dT_1} \quad (5.153)$$

zgodnie z (5.152) $dp_1 = z_1 dp_1^0$, więc

$$\frac{p_1^0 - p_1}{\Delta T_{11}} = z \cdot \frac{dp_1}{dT_{10}} \quad (5.154)$$

Stosując (1.143) i pomijając v' , ponieważ $v'' \gg v'$, otrzymamy

$$\frac{p_1^0 - p_1}{\Delta T_{11}} = z_1 \frac{r}{v'' T_{10}} \quad (5.155)$$



Rys. 5.19. Zmiana położenia linii równowagi międzyfazowej: — dla czystego składnika, - - - dla roztworu

Dla pary nasyconej suchej o niskim ciśnieniu można zastosować równanie Clapeyrona, $v'' = RT_{10}/p_1^0$, po podstawieniu

$$\frac{p_{10}^0 - p_1}{\Delta T_{10}} = z_1 \frac{r}{RT_{10}^2}, \quad (5.156)$$

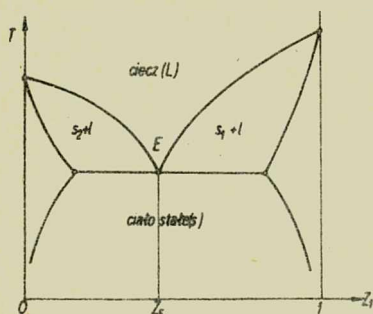
stąd

$$\Delta T_{11} = \frac{p_{10}^0 - p_1}{p_1^0} \frac{RT_{10}^2}{r} \frac{1}{z_1}. \quad (5.157)$$

Stosując I prawo Raoult^{x)} możemy napisać

$$\Delta T_{11} = \frac{RT_{10}^2}{r} \frac{z_2}{z_1} = \frac{RT_{10}^2 \cdot n_2}{r \cdot n_1}, \quad (5.158)$$

co stanowi matematyczny zapis II prawa Raoult.



Rys. 5.20. Wykres T-z dla roztworu dwuskładnikowego z ograniczoną rozpuszczalnością w stanie stałym: s - solidus, l - liquidus, E - eutektyka

Dodanie do czystego rozpuszczalnika substancji rozpuszczonej powoduje także obniżenie temperatury krzepnięcia dla danego ciśnienia roztworu. Gdy udział mowy z_2 nie jest zbyt duży, wówczas można w podobny sposób obliczyć obniżenie ΔT_{1s} temperatury zamarzania roztworu

$$\Delta T_{1s} = \frac{z_2}{z_1} \frac{R T_{1s}}{q_t}, \quad (5.159)$$

przy czym T_{1s} - temperatura zamarzania czystego rozpuszczalnika,

q_t - ciepło zamarzania.

Obniżanie 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.

5.7. Stała równowagi chemicznej

W przyrodzie w sposób samoczynny mogą przebiegać reakcje chemiczne, którym towarzyszy spadek potencjału termodynamicznego, tj. potencjału

^{x)} Zgodnie z (5.146) $p_1 = z_1 p_1^0$, czyli

$$p_1^0 - p_1 = (1 - z_1) p_1^0 = z_2 p_1^0.$$

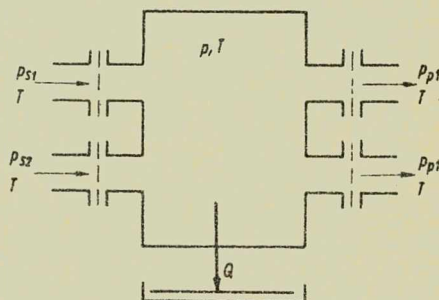
gdyż dla roztworu dwuskładnikowego $1 - z_1 = z_2$, stąd $p_1^0 - p_1/p_1^0 = z_2$, co jest innym zapisem I prawa Raoult, które brzmi: Względny spadek ciśnienia nasycenia par rozpuszczalnika nad roztworem dwuskładnikowym równa się udziałowi molowemu ciała rozpuszczonego.

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.

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



Rys. 5.21. Komora van't Hoffa

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

$$\pi = \sum S'' - \sum S' + \frac{Q}{T} = 0, \quad (5.160)$$

przy czym Q - ciepło przekazane do otoczenia o temperaturze T ,

S'' , S' - entropie odpowiednio produktów i substratów; jest to równoważne warunkowi

$$L_{\max} = \sum I' - \sum I'' - T(\sum S'' - \sum S') = 0, \quad (5.161)$$

gdyż $\sum I'' - \sum I' = Q$.

Jeżeli reagenty są gazowe i potraktujemy je jako gazy półdoskonałe, to molową bezwzględną entropię składnika roztworu gazowego liczymy z równania

$$Ms_1 = Ms_1^\Phi - MR \ln \frac{p_1}{p_n}, \quad (5.162)$$

gdzie p_n - ciśnienie znormalizowane - standardowe,
 s_1^Φ - bezwzględna entropia składnika w stanie standardowym.

Wobec tego

$$ES'' - ES' = \sum Ms'' - \sum Ms' + \sum MR \ln \left(\frac{p_p}{p_n} \right) - MR \ln \left(\frac{p_s}{p_n} \right), \quad (5.163)$$

gdzie p_s - ciśnienie cząstkowe składników substratów,

p_p - ciśnienie cząstkowe składników produktów.

Sumy logarytmów można zapisać jako logarytmy z iloczynów, $\sum Ms'' - \sum Ms' = S_p$ jest entropią reakcji standardowej; po przeróbkach otrzymujemy

$$ES'' - ES' = S_p + MR \ln \frac{\prod_l p_p}{\prod_k p_s}, \quad (5.164)$$

przy czym $\prod$ - znak iloczynu; w reakcji bierze udział l produktów i k substratów.

Jeśli (5.164) podstawimy do (5.160) i przekształcimy, otrzymamy

$$MR \ln \frac{\prod_l p_p}{\prod_k p_s} = - \frac{Q}{T}. \quad (5.165)^*$$

Reakcja jest izobaryczno-izotermiczna, więc Q przedstawia ciepło reakcji równe entalpii I_p reakcji, czyli

$$Q = I'' - I' = - I_p. \quad (5.166)$$

Po podstawieniu (5.166) do (5.165)

$$MR \ln \frac{\prod_l p_p}{\prod_k p_s} = \frac{I_p}{T} - S_p = \frac{1}{T} \Phi_p. \quad (5.167)$$

Wyrażenie

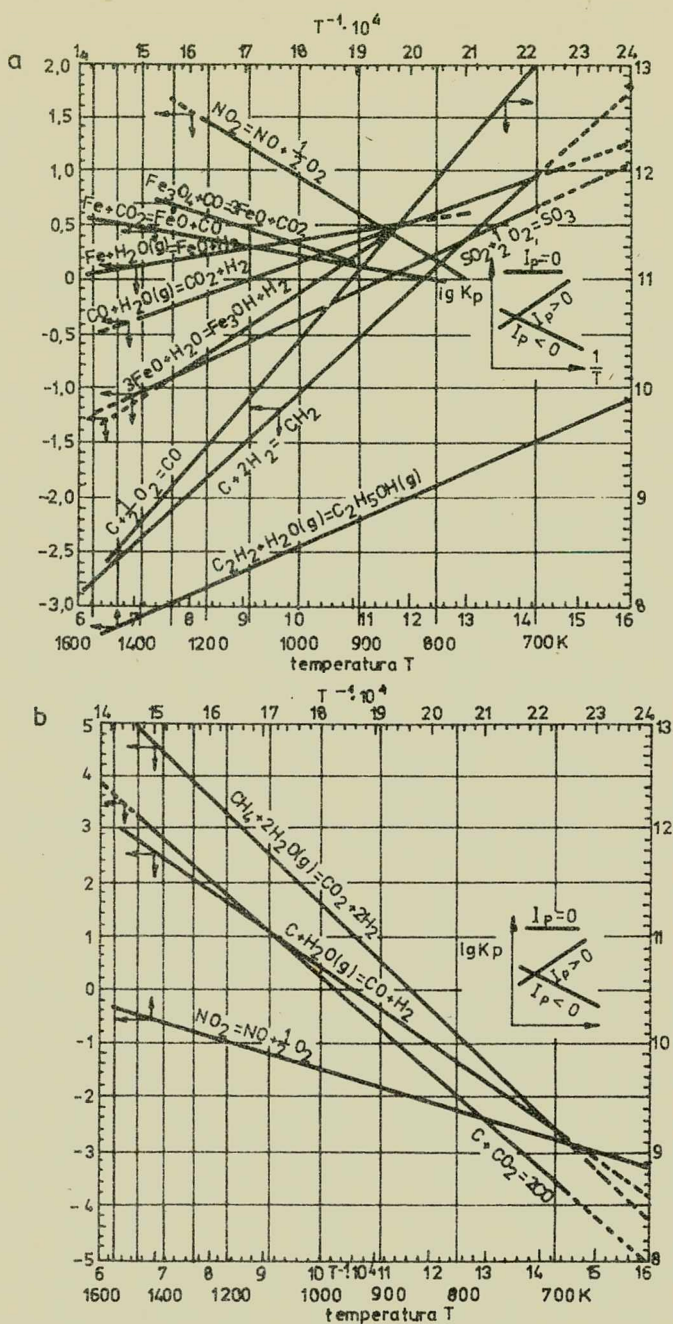
$$\frac{\prod_l p_p}{\prod_k p_s} = K_p \quad (5.168)$$

nazywa się stałą równowagi chemicznej. Obowiązuje związek

$$\ln K_p = \frac{L_{\max}^\Phi}{(MR)T} = \frac{\Phi_p}{(MR)T}; \quad (5.169)$$

(5.169) jest zależnością ogólną.

* Równania (5.165), (5.167) i (5.168) są słuszne tylko wtedy, gdy ciśnienia p_p i p_s wyrazimy w takich jednostkach, w których $p_n = 1$.



Rys. 5.22. Stała równowagi chemicznej w zależności od temperatury (część a i b)

Ponieważ I_p nie zależy od ciśnienia, więc zgodnie z (5.167) stała równowagi chemicznej zależy tylko od temperatury. Wzór (5.169) można po zastosowaniu (5.4) przedstawić w postaci

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{-I_p}{(MR) T^2} . \quad (5.170)$$

Wynika stąd, że stała równowagi chemicznej rośnie z temperaturą jeśli reakcja jest endotermiczna, maleje gdy jest egzotermiczna. Zależność (5.170) po scałkowaniu, gdy $I_p = \text{idem}$

$$\ln K_p = \frac{I_p}{(MR) T} + C , \quad (5.171)$$

co uzasadnia przebieg liniowy zależności $K_p = K_p(T)$ w układzie $\ln K_p - 1/T$ na rys. 5.22 i 5.23.

6. PODSTAWY TERMODYNAMIKI PROCESÓW NIERÓWNOWAGOWYCH

Termodynamikę zajmującą się stanami równowagowymi i procesami stacjonarnymi zachodzącymi między różnymi stanami równowagowymi nazywa się 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 dla 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 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 po-

woduje powstanie nie tylko strumienia ciepła, ale także różnicy gęstości będącej bodźcem do dyfuzji substancji. Zjawisko to zwie się efektem Soret'a. Wpływa to na przekazywanie ciepła. Przekazywanie ciepła, wywołane różnicą gęstości, nazywamy termodyfuzją zwaną efektem 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 (efekt Thomso-na). Na styku dwu różnych przewodników elektrycznych przepływ prądu powoduje wydzielanie lub pochłanianie ciepła w miejscu styku w zależności od kierunku przepływu prądu (efekt Peltiera). Zjawiskiem odwrotnym (nie mylić z odwracalnym - T.T., rozdz. 12.1) jest efekt Seebecka. Zjawiskiem sprzężonym jest także akumulacja energii przez organizmy żywe, spowodowana rozpraszaniem energii skłonecznej (pokłady węgla).

Zjawisko spowodowane działaniem bodźca podstawowego nazywamy sprzęgającym, a nakładające się - sprzężonym. Zjawiska nierównowagowe nie są odwracalne, towarzyszy im wzrost entropii systemu ciąż biorących udział w zjawisku, 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 prawdziwości 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).

6.1. 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., że wewnątrz odpowiednio małego podukładu możemy mówić o stanie równowagowym i dla tego podukładu można zastosować prawa i zależności termodynamiki klasycznej.

W zasadzie tylko tym stadium będziemy się zajmować stosując opisy równaniami 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 zachowując prawa fenomenologiczne w celu określenia lokalnych parametrów.

W podukładzie muszą obowiązywać równania termodynamiki klasycznej określające parametry intensywne

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v \quad \text{oraz} \quad p = - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s. \quad (6.1)$$

Parametry ekstensywne lokalne natomiast, oznaczone ogólnie przez Y , określa się małą literą y z zależności

$$y = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{Y}{m} = \frac{\partial Y}{\partial m}, \quad (6.2)$$

$$\text{np. } s = \frac{\partial S}{\partial m}, \quad u = \frac{\partial U}{\partial m}, \quad v = \frac{\partial V}{\partial m} \quad \text{itd.}$$

Stosunki wielkości ekstensywnych do objętości, gdy ta maleje do zera, są lokalnymi gęstościami tych wielkości

$$y_v = \lim_{\substack{\dot{v} \rightarrow 0 \\ (m \rightarrow 0)}} \frac{Y}{V} = \frac{\partial Y}{\partial V} = \frac{\partial(m y)}{\partial V} = \frac{y}{v} = \rho y, \quad (6.3)^*$$

np. $u_v = \rho u$ - gęstość energii wewnętrznej; $s_v = \rho s$ - gęstość entropii itd.

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 (6.1) mają w nich sens fizyczny.

Podział układu na podukłady jest ograniczony tym, że w najmniejszym podukładzie musi się znajdować jeszcze tyle cząstek, żeby były zachowane prawa ośrodków ciągłych.

* 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.

6.2. Druga zasada termodynamiki lokalna

W odniesieniu do zjawisk zachodzących w elementarnym (patrz rys. 6.1) podukładzie, równanie drugiej zasady termodynamiki można zapisać

$$\pi = dS_u + dS_w - dS_d - \frac{dQ}{T}, \quad (6.4)$$

przy czym

dS_u - przyrost entropii podukładu elementarnego,

dS_w , dS_d - entropia substancji wpływającej i dopływającej do podukładu,

dQ - ciepło przekazane do podukładu z otoczenia,

T - temperatura otoczenia.

Równanie (6.4) można zapisać w postaci

$$\pi = dS_u + dS_z, \quad (6.5)$$

przy czym

$$dS_z = dS_w - dS_d - \frac{dQ}{T}. \quad (6.6)$$

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, czyli

$$dS_w \leq 0 \quad dS_z \leq 0, \quad (6.7)$$

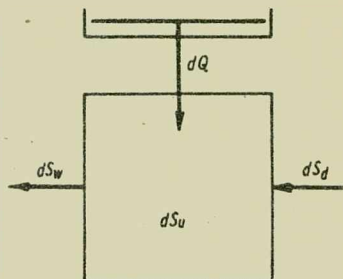
przeto zgodnie z drugą zasadą termodynamiki suma tych przyrostów jest zawsze większa od zera

$$\pi \geq 0. \quad (6.8)$$

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

$$\frac{\partial^2 \pi}{\partial V \partial \tau} = \Phi; \quad (6.9)$$



Rys. 6.1. Zjawiska w podukładzie elementarnym

wyrażenie ϕ jest gęstością lokalnego strumienia entropii, zwanego źródłem entropii.

Źródło entropii można rozpatrywać jako sumę

$$\phi = \frac{\partial^2 S_u}{\partial V \partial \tau} + \frac{\partial^2 S_z}{\partial V \partial \tau} = \frac{\partial(\rho s_u)}{\partial \tau} + \frac{\partial(\rho s_z)}{\partial \tau} \quad (6.10)$$

zgodnie z (6.5).

Dla źródła entropii obowiązuje nierówność (6.8)

$$\phi \geq 0. \quad (6.11)$$

Źródło entropii jest nieujemne, a podczas realizacji procesów odwracalnych jest zerowe (6.11). Podane dalej sformułowanie jest wynikiem zastosowania II zasady termodynamiki do lokalnych stanów układu.

Występowanie zjawisk sprzężonych, związanych ze znikaniem entropii, nie przeczy nierówności (6.11). Wymagane jest tylko, by w tym samym miejscu wytwarzanie entropii przez zjawisko sprzęgające było większe, czyli zgodnie z (6.11), występowanie samych zjawisk sprzężonych nie jest możliwe.

Oprócz źródła entropii w rozpatrywaniu nierównowagowych procesów zachodzących między podukładami można posługiwać się także funkcją ϕ dysypacyjną

$$\phi = \phi T \geq 0, \quad (6.12)$$

która także spełnia warunek (6.11).

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.

Wydażność 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 wydażności źródła entropii stanowi n niezależnych bodźców X_a , z których każdy daje niezależny wkład do całkowitego przyrostu. Możemy napisać

$$\phi = \sum_{a=1}^n J'_a X'_a > 0. \quad (6.13)$$

W podobny sposób można zapisać funkcję dysypacyjną jako

$$\phi = \sum_{a=1}^n J_a X_a > 0, \quad (6.14)$$

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 (6.13) i (6.14) możemy wyrazić jako sumę iloczynów n bodźców przez skoniugowane z nimi przepływy. Sumy te są skalarami. Iloczyn $J_a \cdot X_a$ muszą więc być skalarnie. Ponieważ bodźce mogą mieć charakter skalarny lub wektorowy, więc możliwe są iloczyny skalarne przez skalar, skalarnie wektora przez wektor, lub podwójnie skalarnie iloczyny tensorów drugiego rzędu. Kierując się rodzajem iloczynów skalarnych, możemy funkcję dysypacyjną zapisać jako sumę

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 = \sum_{a=1}^{n_1} J_a X_a + \sum_{a=1}^{n_2} \bar{J}_a \cdot \bar{X}_a + \sum_{a=1}^{n_3} \bar{\bar{J}}_a : \bar{\bar{X}}_a \geq 0, \quad (6.15)$$

w której n_1, n_2, n_3 jest ilością iloczynów skalarnych odpowiednio: skalarne przez skalar, wektora przez wektor, tensora przez tensor^{x)},

w której każda część jest nieujemna.

6.3. Liniowe równania fenomenologiczne

6.3.1. Równania dotyczące przepływów uogólnionych

W ogólnym przypadku uogólnione przepływy zależą od n uogólnionych bodźców

$$J_a = J_a(X_b), \quad \text{gdzie} \quad b = 1, 2, \dots, n. \quad (6.16)$$

Jeżeli funkcję J_a rozwinie my w szereg Mc Laurina, otrzymamy

$$J_a = J_a(X_b = 0) + \sum_{b=1}^n \frac{\partial J_a}{\partial X_b} X_b + \frac{1}{2!} \sum_{b,c=1}^n \frac{\partial^2 J_a}{\partial X_b \partial X_c} X_b X_c. \quad (6.17)$$

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

$$J_a = \sum_{b=1}^n \frac{\partial J_a}{\partial X_b} X_b. \quad (6.18)$$

Jeśli użyjemy oznaczenia

$$L_{ab} = \left(\frac{\partial J_a}{\partial X_b} \right)_{X_c} \quad c \neq b,$$

możemy (6.18) zapisać w postaci

$$J_a = \sum_{b=1}^n L_{ab} X_b. \quad (6.19)$$

gdzie L_{ab} nazywamy współczynnikami fenomenologicznymi.

^{x)} 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.

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 odchyśleń 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 (6.17) wstawimy do (6.14), otrzymamy

$$\Phi = \sum_{a,b=1}^n L_{ab} X_a X_b \geq 0. \quad (6.20)$$

Widać, że funkcja dysypacyjna jest formą kwadratową uogólnionych bodźców. Podobnie można otrzymać dla źródła entropii

$$\Phi = \sum_{a,b=1}^n l_{ab} X'_a X'_b \geq 0, \quad (6.21)$$

przy czym l_{ab} są fenomenologicznymi współczynnikami dotyczącymi źródła entropii.

Oczywiście istnieje zależność

$$l_{ab} = T L_{ab}. \quad (6.22)$$

Forma kwadratowa (6.20) lub (6.21) daje się przedstawić w postaci macierzowej

$$\psi = \sum_{a,b=1}^n L_{ab} X_a X_b = \begin{bmatrix} X_1 & X_2 & X_3 & \dots & X_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & \dots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} & \dots & L_{2n} \\ - & - & - & - & - \\ - & - & - & - & - \\ L_{n1} & L_{n2} & L_{n3} & \dots & L_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ \vdots \\ X_n \end{bmatrix} \geq 0, \quad (6.23)$$

co krótko można zapisać

$$\psi = L X. \quad (6.24)$$

Aby macierz była nieujemna, jest konieczne i wystarczające, by wszystkie minory główne były nieujemne. W zapisie ogólnym

$$\begin{vmatrix} L_{aa} & L_{ab} \\ L_{ba} & L_{bb} \end{vmatrix} = L_{aa} L_{bb} - L_{ab} L_{ba} \geq 0 \quad \begin{matrix} a, b = (1, 2, 3, \dots, n) \\ a \neq b \end{matrix} \quad (6.25)$$

Macierz można rozpisać na dwie części

$$\psi = \sum_{a=1}^n L_{aa} X_a^2 + \sum_{a,b=1}^n \frac{L_{ab} + L_{ba}}{2} X_a X_b \geq 0 \quad a \neq b \quad (6.26)$$

Minory mają wówczas postać

$$\begin{vmatrix} L_{aa} & \frac{L_{ab} + L_{ba}}{2} \\ \frac{L_{ba} + L_{ab}}{2} & L_{bb} \end{vmatrix} = L_{aa} L_{bb} - \frac{1}{4} (L_{ab} + L_{ba})^2 \geq 0 \quad (6.27)$$

$$a, b = 1, 2, 3, \dots, n \quad a \neq b$$

i muszą być nieujemne.

Jeżeli proces fizyczny zachodzi pod wpływem tylko jednego bodźca, to także musi być spełniona druga zasada termodynamiki, czyli

$$\sum_{a=1}^n L_{aa} X_a^2 \geq 0. \quad (6.28)$$

Wobec nieujemności (6.27) musi być spełniony warunek

$$L_{aa} L_{bb} \geq \frac{1}{4} \cdot (L_{ab} + L_{ba})^2 \quad \begin{matrix} a, b = 1, 2, 3, \dots, n. \\ a \neq b \end{matrix} \quad (6.29)$$

6.3.2. Równania dotyczące bodźców uogólnionych

Wobec istniejącej zależności uogólnionych przepływów od bodźców zagadnienie można rozpatrywać także pod względem uzależnienia bodźców od uogólnionych przepływów

$$X_a = X_a(J_b) \quad (b = 1, 2, 3, \dots, n). \quad (6.30)$$

Jeżeli (6.30) rozwinieśmy w szereg Maclaurina i uwzględnimy tylko część liniową szeregu, to otrzymamy

$$X_a = \sum_{b=1}^n K_{ab} J_b. \quad (6.31)$$

Współczynniki K_{ab} fenomenologiczne są inne niż w równaniu (6.19), jednak istnieją między nimi ścisłe zależności. Zgodnie z rozumowaniem przeprowadzonym w rozdz. 6.3.1 współczynniki K_{ab} są wyrażone jako

$$K_{ab} = \left(-\frac{\partial X}{\partial J_b} \right)_{J_0} \quad a \neq b. \quad (6.32)$$

Ponieważ funkcja dysypacyjna jest nieujemna, więc wszystkie współczynniki fenomenologiczne o tych samych indeksach

$$K_{aa} > 0, \quad (6.33)^*)$$

zaś współczynniki o różnych indeksach spełniają nierówność

$$K_{aa} K_{bb} > \frac{1}{4} (K_{ab} + K_{ba})^2 \quad \begin{matrix} a, b = 1, 2, 3, \dots, n \\ a \neq b \end{matrix} \quad (6.34)$$

Analizując (6.32) i (6.19) można wykazać

$$K_{ab} = L_{ab}^{-1}, \quad (6.35)$$

tzn., że macierz współczynników L_{ab} fenomenologicznych jest odwrotna do macierzy współczynników K_{ab} .

6.4. Zasada wzajemności

Istnieje pewna dowolność (patrz rozdz. 6.5.1) 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 dobrane tak, by wymiary współczynników L_{ab} i L_{ba} były jednakowe, to współczynniki te spełniają sformułowaną przez Onsagera z a s a d ę w z a j e m n o ś c i

$$L_{ab} = L_{ba}. \quad (6.36)$$

tzn., że macierz współczynników fenomenologicznych jest symetryczna. Zasadę tę można interpretować nawiązując do statystycznego pojęcia odwrotności. Kierując się tym pojęciem można powiedzieć, że zasada jest spełniona, gdy bodźce nie mają charakteru iloczynu wektorowego. Jeżeli to występuje, to do odwrócenia mikrozjawiska należy odwrócić nie tylko

^{*)} W układzie rzeczywistym, w którym zachodzą procesy nierównowagowe, funkcja ϕ dysypacyjna spełnia nierówność $\phi > 0$. $\phi = 0$ jedynie, gdy znikają uogólnione przepływy, co jest możliwe w stanie równowagi trwałej (wtedy znikają także bodźce uogólnione) lub zahamowanej, gdy bodźce nie są zerowe. Z tego względu w (6.33) dano tylko znak nierówności.

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 cząstki w polu magnetycznym.

Ogólnie ruch cząstki 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 zasada wzajemności została uzupełniona przez Casimira i może być zapisana w postaci

$$L_{ab} = \epsilon_a \epsilon_b L_{ba} \quad (6.37)$$

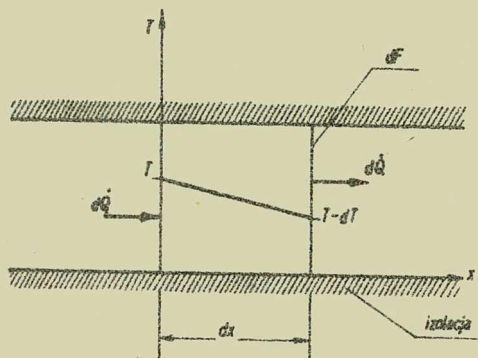
w której $\epsilon = 1$ dla działań parametrami α ,

$\epsilon = -1$ dla działań parametrami β .

6.5. Przykłady ogólne

6.5.1. Jednoosiowe przekazywanie ciepła - uogólnione bodźce, przepływy, źródło entropii, funkcja dysypacyjna

Rozpatrzmy zjawisko przewodzenia ciepła w podukładzie przedstawionym na rys. 6.2. W celu uproszczenia rozważań rozpatrzmy przewodzenie



Rys. 6.2. Przewodzenie jednoosiowe w elementarnym podukładzie

jednoosiowe, czego obrazem może być przewodzenie ciepła w zaizolowanym pręcie, a także przypadek bez wewnętrznych źródeł ciepła. Strumień entropii systemu (podukładu)

$$\dot{\pi} = \frac{d\dot{Q}}{T} - \frac{d\dot{Q}}{T-dT} \quad (6.38)$$

Gdy przyrost dT temperatury jest infinitesimalny, $T \approx T - dT$, czyli

$$\dot{\pi} = \frac{T - dT - T}{T} d\dot{Q} = - \frac{dT}{T} d\dot{Q} \quad (6.39)$$

Źródło entropii

$$\phi = \frac{\partial S}{\partial \tau} \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\dot{\pi}}{dV} = - \frac{dT}{T} \frac{d\dot{Q}}{dV} = - \frac{dT}{T} \frac{J_q \cdot dF}{dx \cdot dF} \quad (6.40)$$

przy czym J_q - jest gęstością $\dot{Q}$ przewodzonego strumienia ciepła zapisaną w postaci uogólnionego przepływu.

Można więc źródło entropii zapisać

$$\Phi = - \frac{J_q}{T} \frac{dT}{dx} = - J_q \frac{d(\ln T)}{dx}. \quad (6.41)$$

J_q/T jest gęstością strumienia entropii, co zapiszemy symbolem J_s . Posługując się także operatorem ∇ Hamiltona możemy (6.40) zapisać

$$\Phi = - J_q \cdot \nabla \ln T = - J_s \nabla T. \quad (6.42)$$

Jest to wydajność źródła entropii zapisana na wzór równania (6.13). 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

$$\psi = \Phi T = - J_q \frac{dT}{dx} = - J_s \frac{d(\ln T)}{dx}, \quad (6.43)$$

co da się zapisać w układzie równania (6.14)

$$\psi = - J_q \nabla T = - J_s \nabla \ln T, \quad (6.44)$$

∇T i $\nabla(\ln T)$ są bodźcami, J_q i J_s uogólnionymi przepływami.

6.5.2. 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

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad (6.45)$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2, \quad (6.46)$$

a uogólnione bodźce

$$X_1 = K_{11}J_1 + K_{12}J_2, \quad (6.47)$$

$$X_2 = K_{21}J_1 + K_{22}J_2. \quad (6.48)$$

Jeżeli układ równań (6.45) i (6.46) rozwiążemy względem X_1 i X_2 , otrzymamy

$$X_1 = \frac{L_{22}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}} J_1 - \frac{L_{12}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}} J_2, \quad (6.49)$$

$$X_2 = \frac{L_{21}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}} J_1 + \frac{L_{11}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}} J_2. \quad (6.50)$$

Z porównania (6.49) z (6.47) oraz (6.50) z (6.48) otrzymamy

$$K_{11} = \frac{L_{22}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}, \quad (6.51)$$

$$K_{12} = - \frac{L_{12}}{L_{11}L_{12} - L_{12}L_{21}}, \quad (6.52)$$

$$K_{21} = - \frac{L_{21}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}, \quad (6.53)$$

$$K_{22} = \frac{L_{11}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}} \quad (6.54)$$

równania podające związek między fenomenologicznymi współczynnikami L_{ab} i K_{ab} .

7. URZĄDZENIA CHŁODNICZE (ZIĘBNICZE) I POMPY CIEPŁA (UZUPEŁNIENIE)

W rozdziale tym uzupełniono i poszerzono wiadomości zawarte w skrypcie Termodynamika techniczna, p. 2.1.

Urządzenia chłodnicze bywają zwane też chłodziarkami (ziębniarkami); powszechnie nazwa ta jest stosowana do urządzeń mniejszych.

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.

7.1. Chłodziarki gazowe

7.1.1. Obieg Joule'a

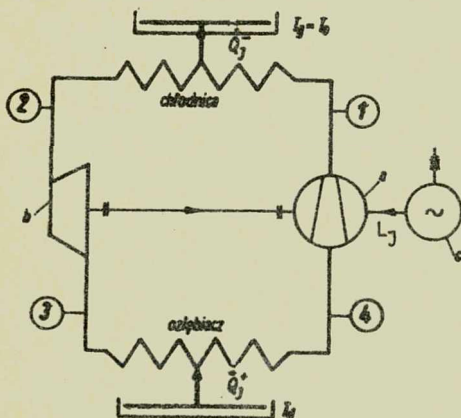
W starszych typach chłodziarek jako czynnika obiegowego używano powietrza. Obecnie chłodziarki te mogą być stosowane do głębokiego (bardzo niskotemperaturowego) chłodzenia. Jako czynnika można użyć innych gazów, np. azotu.

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 7.1 przedstawiono schemat chłodziarki gazowej pracującej według obiegu Joule'a, a na rys. 7.2 odwzorowany obieg z naniesionymi stanami charakterystycznymi.

Sprawność chłodzenia

$$\varepsilon_J = \frac{Q_J}{|L_J|} = \frac{\Sigma dQ_J}{\Sigma |dL_J|} = \frac{1}{n} \Sigma \frac{dQ_J}{dL_J}, \quad (7.1)$$



Rys. 7.1. Schemat chłodziarki gazowej: a - sprężarka, b - rozprężarka, c - silnik napędowy,
 $\dot{Q}_J^- = \dot{Q}_J^+ + L_J$

przy czym n - liczba podziału obiegu Joule'a na części (dowolna).

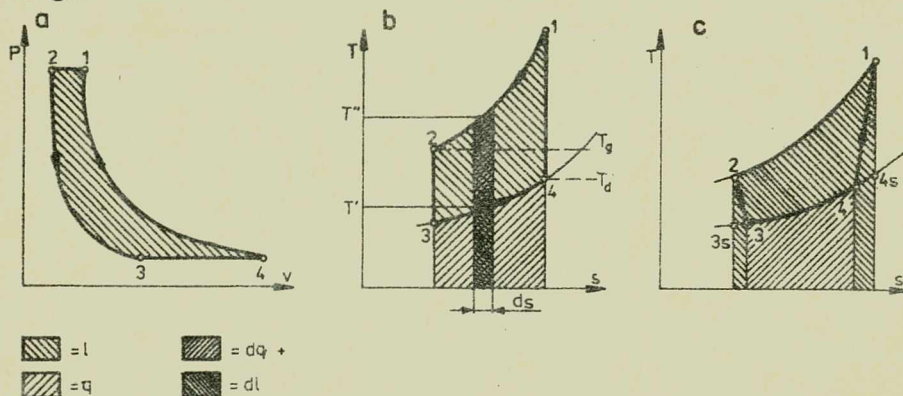
Rozpatrywane na obiegu Joule'a obiegi nieskończenie małe można traktować jak elementarne obiegi Carnota, dla których sprawność ε_J elem między dwiema tymi samymi izobarami

$$\begin{aligned} \varepsilon_{J \text{ elem}} &= \frac{dQ_J}{dL_J} = \frac{T'' ds}{(T' - T'') ds} = \\ &= \frac{T''}{T' - T''} = \frac{1}{\frac{T'}{T''} - 1} \end{aligned} \quad (7.2)$$

Ponieważ dla adiabaty traktowanej jako izentropa

$$\left(\frac{p_1}{p_4}\right)^{(k-1)/k} = \frac{T_1}{T_4} = \frac{T_2}{T_3} = \frac{T''}{T'}, \quad (7.3)$$

więc wobec stałych p_1 i p_4 , sprawność każdego obiegu elementarnego jest stała. Sprawność całego obiegu jest więc równa sprawności obiegu elementarnego.



Rys. 7.2. Obieg Joule'a: a - teoretyczny w układzie P-v, b - teoretyczny w układzie T-s, c - rzeczywisty w układzie T-s

Ostatecznie sprawność chłodzenia obiegu Joule'a

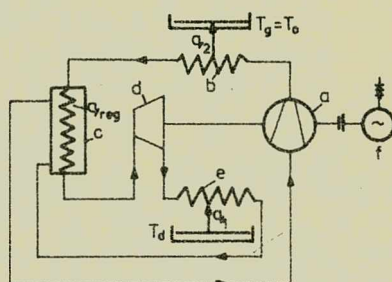
$$\epsilon_J = \frac{1}{\left(\frac{p_1}{p_4}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1} \quad (7.4)$$

Sprawność ta spada wraz ze wzrostem stosunku p_1/p_4 sprężenia. Wymagany stosunek sprężenia w obiegu 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 .

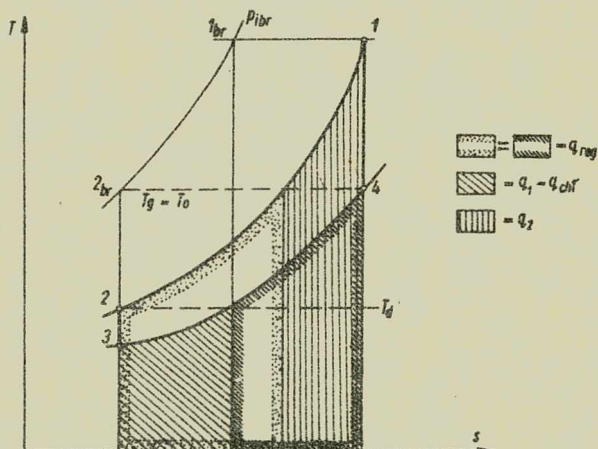
Sprawność tę można jednak utrzymać przy zmniejszonym stosunku sprężenia stosując regenerację ciepła w powierzchniowym wymienniku przeciwprądowym. Umożliwia to zastosowanie turbosprężarek i turborozprężarek (turbiny gazowych). Schemat obiegu z regeneracją ciepła przedstawiono na rys. 7.3, odwzorowanie na rys. 7.4. Proces regeneracji ciepła zachodzi wewnątrz układu, więc nie ma wpływu na zewnętrzny bilans energii

$$\epsilon_{reg} = \frac{q_{chl}}{(i_{J-reg})} = \frac{q_1}{q_1 - q_2} = \frac{1}{\frac{q_1}{q_2} - 1} \quad (7.5)$$

przy czym $q_1 = q_{chl}$ właściwa wydajność chłodnicza,
 q_2 - ciepło przekazane w chłodnicy (do otoczenia).



Rys. 7.3. Schemat chłodziarki z podgrzewem regeneracyjnym: a - sprężarka, b - chłodnica, c - wymiennik powierzchniowy, d - rozprężarka, e - oziębiacz, f - silnik napędowy



Rys. 7.4. Odwzorowanie obiegu z podgrzewem regeneracyjnym:
 q_{reg} - ciepło zregenerowane

Po obliczeniu ciepła q_1 "doprowadzonego" i q_2 "odprowadzonego" otrzymamy

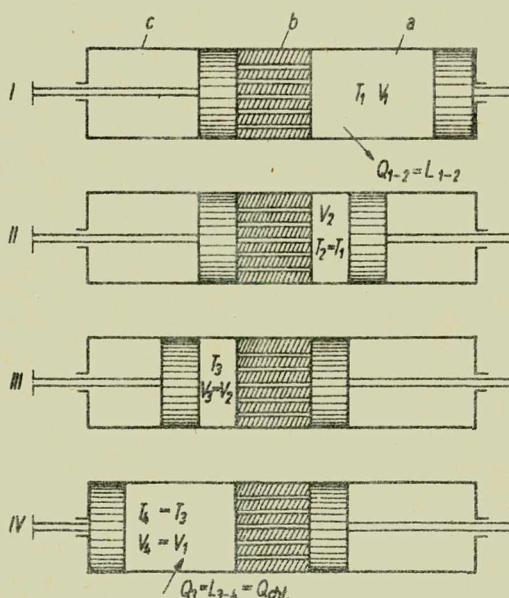
$$\varepsilon_{\text{reg}} = \frac{1}{\frac{T_1 - T_2}{T_d - T_2} - 1}, \quad (7.6)$$

wzór określający sprawność chłodzenia obiegu Joule'a z regeneracją ciepła.

7.1.2. Obieg Stirlinga

Obieg ten składa się z dwu izoterm i dwu izochar. Podczas pełnej regeneracji ciepła umożliwia on w przypadku teoretycznym (odwracalnym) uzyskanie sprawności obiegu Carnota (patrz T.T., rozdz. 18.3.4 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 7.5 przedstawiono urządzenie do realizacji obiegu Stirlinga stosowane przez firmę

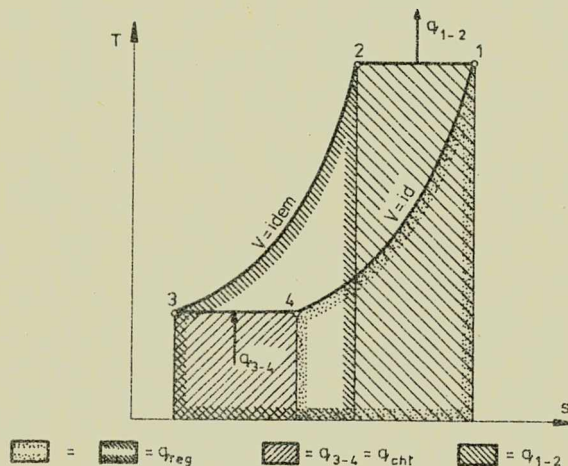


Rys. 7.5. Urządzenie do realizacji obiegu Stirlinga: a - sprężarka, b - regeneracja zimna, c - rozprężarka

Philips w chłodziarkach do głębokiego wychłodzenia. Regenerację ciepła prowadzi się w wymienniku regeneracyjnym zwanym "regeneratorem zimna". Teoria obliczeń jest identyczna jak dla regeneratorów ciepła (PG część 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, przesuwają się także tłoki 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 oziębiania 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



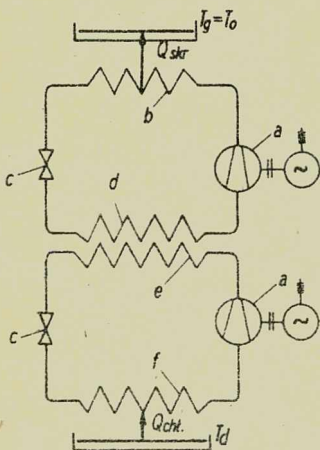
Rys. 7.6. Obieg Stirlingsa

i zaczyna przepychanie wyziębionego czynnika obiegowego przez regeneratore zimna (co powoduje jego wyziębienie) do cylindra kompresyjnego. Położenie I jest stanem, w którym przepychanie się zakończyło, a zaczyna się sprężanie. Na rysunku 7.6 przedstawiono w układzie T-s teoretyczny obieg Stirlingsa. Cylinder kompresyjny wraz z tłokiem stanowi sprężarkę, zaś ekspansyjny z tłokiem rozprężarkę^{*)} ("detander").

^{*)} Rozprężarka z wirnikiem łopatkowym działa i jest zbudowana identycznie jak silnik pneumatyczny z tym, że jej głównym celem nie jest uzyskanie mocy, lecz uzyskanie wychłodzenia przez ekspansję.

7.2. Chłodzenie kaskadowe

Gdy mamy dokonać głębokiego wychłodzenia za pomocą chłodziarek parowych (T.T., rozdz. 21.1), wtedy jest trudno dobrać czynnik obiegowy, który w dużym zakresie temperatur miałby odpowiednie i pożądane właściwości. Jeżeli takiego czynnika brak, to można się posłużyć układem chłodzenia kaskadowym, składającym się z kilku niezależnych obiegów chłodniczych, dobierając dla każdego z nich inny czynnik obiegowy. Na rysunku 7.7 przedstawiono dwukaskadowe urządzenie chłodnicze. W układzie kaskadowym parowacz urządzenia o temperaturach wyższych jest skraplaczem urządzenia o temperaturach niższych.



Rys. 7.7. Chłodzenie kaskadowe: a - sprężarka, b - skraplacz, c - zawór działający, d - parowacz obiegu wysokotemperaturowego, e - skraplacz obiegu niskotemperaturowego, f - parowacz

W obiegu lewobieżnym możemy uzyskiwać żądane temperatury w skraplaczu (lub chłodnicy), który jest źródłem ciepła do celu grzania.

Pompa ciepła jest identycznie zbudowana 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_1 indukowana wraz z ciepłem Q_{chl} przekazanym do parowacza służy do ogrzewania, więc sprawność pompy ciepła

$$\varepsilon_p = \frac{Q_{chl} + N_1}{N_1} > 1, \quad (7.7)$$

$$N_1 = \eta_m \eta_{el} N_{el}, \quad (7.8)$$

gdzie N_1 - moc wewnętrzna sprężarki,

η_m - sprawność mechaniczna sprężarki,

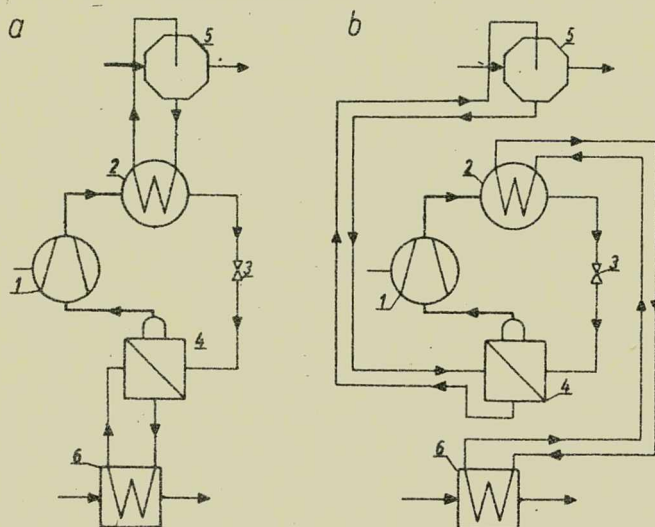
η_{el} - sprawność elektryczna silnika,

N_{el} - moc silnika elektrycznego.

Rozpatrując idealną odwracalną pompę ciepła, pracującą zgodnie z obiegiem Carnota, uzyskamy maksymalną możliwą sprawność pompy ciepła

$$\epsilon_{p \max} = \frac{T_g}{T_g - T_d} \cdot \quad (7.9)$$

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.



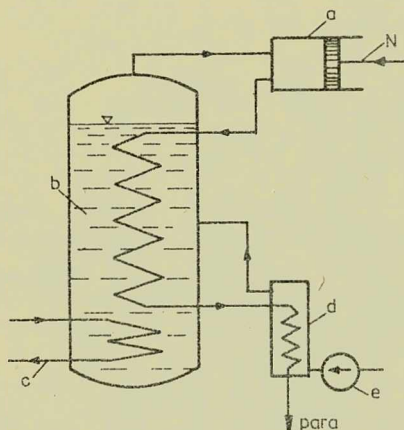
Rys. 7.8. Schemat urządzenia pracującego jako: a - chłodziarka, b - pompa ciepła; 1 - sprężarka, 2 - skraplacz, 3 - zawór, 4 - parownik, 5 - chłodnica wody, 6 - chłodnica - nagrzewnica powietrza

Ze względu na duże koszty inwestycyjne pompy ciepła i uzyskiwanie zbyt niskiej sprawności w naszych warunkach klimatycznych, posługiwanie się nią jako urządzeniem grzeijnym 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 7.8 przedstawiono schemat urządzenia lewobieżnego, które może pracować tak jak chłodziarka oraz jak pompa ciepła. Pompy ciepła można używać również do odparowania cieczy. Na rysunku 7.9 przedstawiono schemat wyparki działającej na zasadzie pompy ciepła. W wyparce tej bodd-

cem napędowym nie jest ciepło, lecz moc N sprężarki. Wykorzystuje się tę właściwość, że para o wyższym ciśnieniu ma wyższą temperaturę nasycenia.



Rys. 7.9. Wyparka działająca na zasadzie pompy ciepła: a - sprężarka, b - wyparka, c - urządzenie rozruchowe, d - podgrzewacz, e - pompa zasilająca

różnice temperatur T_g i T_d są niewielkie, wówczas proces taki może być ekonomicznie uzasadniony.

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 procesie, a temperatura T_g w skraplaczu (lub chłodnicy) powoduje, że jest on używany jako grzejnik w procesie drugim. Gdy

8. SKRAPLANIE GAZÓW (uzupełnienie)

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 z 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. Szczegółne znaczenie w technice niskich temperatur ma sam problem uzyskanie niskich temperatur i ich utrzymanie przez stosowanie zabezpieczeń zimnochronnych (izolacje próżniowe, próżniowe, superizolacje itp.).

Niskie temperatury można m.in. uzyskać za pomocą ciekłych gazów, które przechodząc przemianę fazową, parując, utrzymują stałą i niską temperaturę w żądanym izolowanym pomieszczeniu. Pomieszczenie takie nazywa-

my kriostatem. Ciekłe gazy są oprócz tego stosowane w medycynie, środkach ochrony produktów spożywczych, ziębieniu itp.).

8.1. Minimalny wkład pracy podczas skraplania gazów

Proces izobarycznego schłodzenia 1 kg gazu o ciśnieniu i temperaturze otoczenia przedstawiono na rys. 8.1. Od gazu do otoczenia należy przekazać ciepło q_{1-2} . Ponieważ temperatury gazu są niższe niż otoczenia, więc chłodzenie wymaga wkładu pracy l do napędu urządzenia chłodniczego.

Zgodnie z II zasadą termodynamiki

$$\pi = s_2 - s_1 + \frac{q_{ot}}{T_0}, \quad (8.1)$$

przy czym T_0 - temperatura otoczenia.

Ciepło przekazane do otoczenia (przez chłodnicę) jest sumą

$$q_{ot} = q_{1,2} + l. \quad (8.2)$$

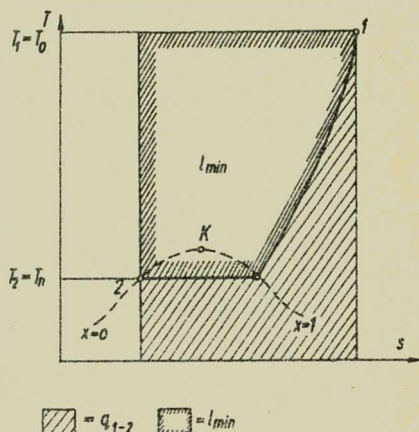
Jeżeli (8.2) wstawimy do (8.1) i przekształcimy względem l , to otrzymamy

$$l = (s_1 - s_2)T_0 - q_{1,2} + \pi T_0. \quad (8.3)$$

Praca l będzie minimalna, jeżeli proces będzie przebiegał odwracalnie, czyli gdy $\pi = 0$

$$l_{min} = (s_1 - s_2)T_0 - q_{1-2}; \quad (8.4)$$

pracę tę przedstawiono na rys. 8.1.

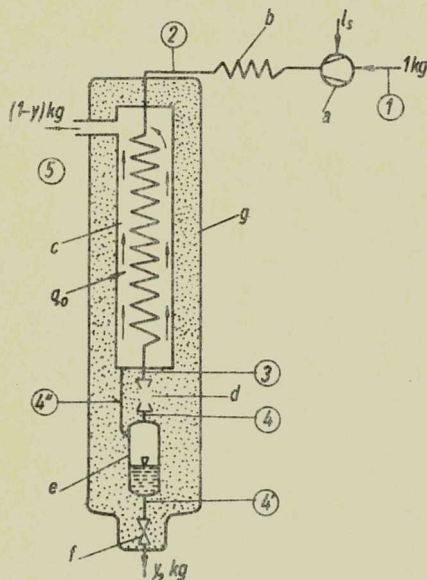


Rys. 8.1. Minimalny wkład pracy podczas skraplania gazów

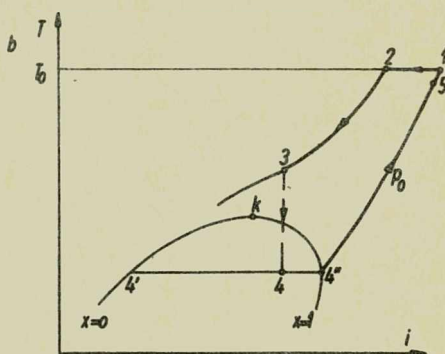
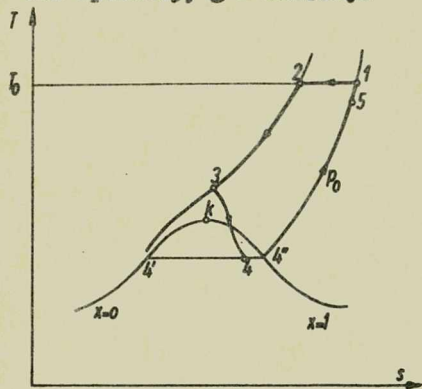
8.2. Skraplanie metodą Lindego

Schemat aparatu Lindego przedstawiono na rys. 8.2. Sprężarka a zasysa powietrze o stanie 1 i podaje do chłodnicy b, w której jest ono chłodzone do temperatury $T_2 \approx T_1$. W procesie porównawczym przyjmuje się, że sprężanie jest izotermiczne. Powietrze w wymienniku c ciepła jest izobarycznie ochładzane przez niskociśnieniowe opary z oddzielnika e, przepływające przez wymiennik i ulatniające się do otoczenia. Na skutek przekazywania ciepła sprężone powietrze osiąga temperaturę obniżoną do T_3 , a opary podgrzewają się do temperatury T_5 . 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 powietrze

sprężone osiągnie tak niską temperaturę T_3 , że po zdławieniu do ciśnienia otoczenia wejdziany w obszar par wilgotnych. Jest to tzw. okres "rozruchu" aparatu.



Rys. 8.2. Schemat aparatu Lindego:
a - sprężarka, b - chłodnica, c -
wymienik ciepła, d - zawór dławią-
cy, e - oddzielnik cieczy, f - za-
wór spustowy, g - izolacja



Rys. 8.3. Odzworowanie procesu skraplania w aparacie Lindego:
a - w układzie T-i, b - w układzie T-s

W skraplaniu operuje się także wkładem pracy l_L , koniecznej do skroplenia 1 kg gazu

$$l_L = \frac{l_g}{\gamma}, \quad (8.8)$$

przy czym l_g = praca sprężania. Teoretyczny wkład pracy l_{Lt}

$$l_{Lt} = \frac{l_T}{\gamma_{L \max}}, \quad (8.9)$$

przy czym l_T - praca sprężania izotermicznego (minimalna praca sprężania).

Zgodnie z oznaczeniami na rys. 8.3 ciepło izobarycznego skroplenia 1 kg gazu

$$q_{p1-4'} = i_1 - i_{4'}. \quad (8.10)$$

Ponieważ skroplenia ulega maksymalnie $\gamma_{L \max}$ kg ciekłego gazu w przeliczeniu na 1 kg gazu na wlocie do skraplarki, więc ciepło $q_{p1-4'}$ skroplenia $\gamma_{L \max}$ kg gazu

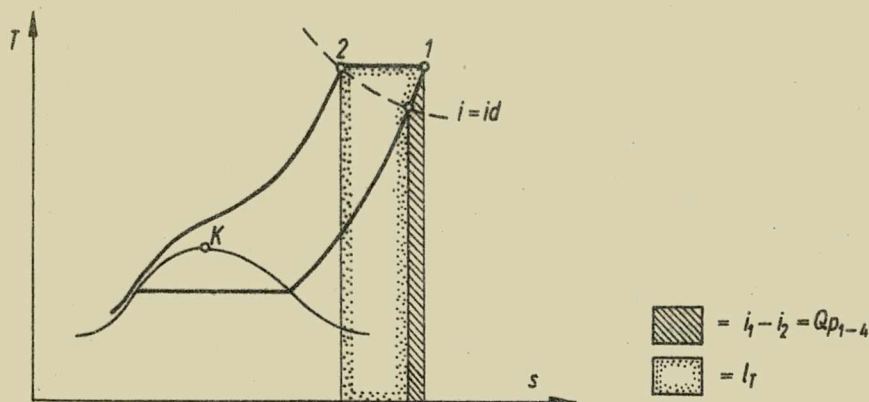
$$Q_{p1-4'} = \gamma_{L \max} q_{p1-4'}. \quad (8.11)$$

Jeśli (8.7) podstawimy do (8.11) i pomnożymy, to otrzymamy

$$Q_{p1-4'} = i_1 - i_2, \quad (8.12)$$

zgodnie z I z.t.

$$dl_{t1-2} = T ds - di. \quad (8.13)$$



Rys. 8.4. Odzworowanie 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 (T.T., rozdz. 19.1.3), to praca sprężania jako wynik całkowania

$$l_{t \ 1-2} = l_T = T (s_2 - s_1) - (i_2 - i_1) . \quad (8.14)$$

Pracę tę można przedstawić wykreślnie w układzie T-s (patrz rys. 8.4).

Jeżeli sprężaniu podlega gaz doskonały, to $i_1 = i_2$, czyli

$$l_T = T (s_1 - s_2) = RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1} . \quad (8.15)$$

W sprężarce rzeczywistej wkład pracy jest większy i wynosi

$$l_s = \frac{l_T}{\eta_m \eta_i \cdot T} = k RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1} , \quad (8.16)$$

gdzie η_m , η_i - sprawności sprężarki odpowiednio: mechaniczna i wewnętrzna,

k - mnożnik.

Dla stosowanych sprężarek, jak wynika z praktyki, $k = 1,6-1,7$.

T a b e l a 8.1

Teoretyczna względna wydajność $y_{L \max}$ gazu skroplonego
i teoretyczny wkład pracy l_T dla skroplenia 1 kg gazu,
gdy $p_1 = 0,1$ MPa i $T_1 = 288,15$ K (15 °C)

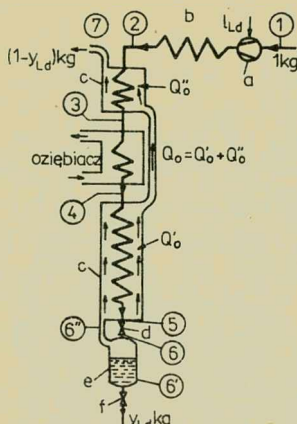
p_2 MPa	$i_1 - i_2$ kJ/kg	$y_{L \max}$	$L_{Tt} = \frac{l_T}{y_{L \max}}$ kJ/kg
5	10,9	0,027	12000
10	21,4	0,053	7100
20	38,5	0,095	4560

Teoretyczny wkład l_{Tt} pracy w skraplarkę Lindego jest przeszło 10 razy większy niż minimalny obliczony ze wzoru (8.4). 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.

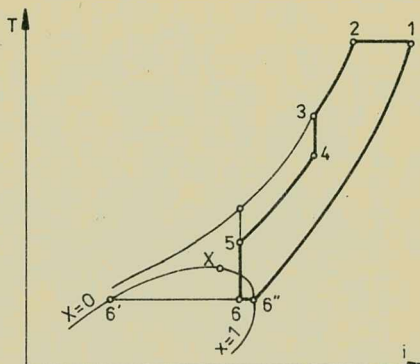
8.2.1. Skraplanie w aparacie Lindego z oziębiaczem

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. 8.5 i 8.6.

Mimo iż rośnie łączna moc napędowa (aparatu i chłodziarki), to jednak dla określonych temperatur wydajność rośnie szybciej i maleje wkład pracy w celu uzyskania 1 kg skroplonego gazu.



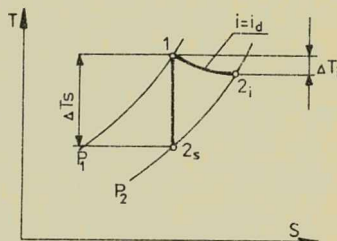
Rys. 8.5. Schemat aparatu Lindego z oziębiaczem: a - sprężarka, b - chłodnica, c - wymiennik ciepła, d - zawór dławiący, e - oddzielacz cieczy, f - zawór spustowy



Rys. 8.6. Odwzorowanie w układzie T-i procesu skraplania w aparacie Lindego z oziębiaczem

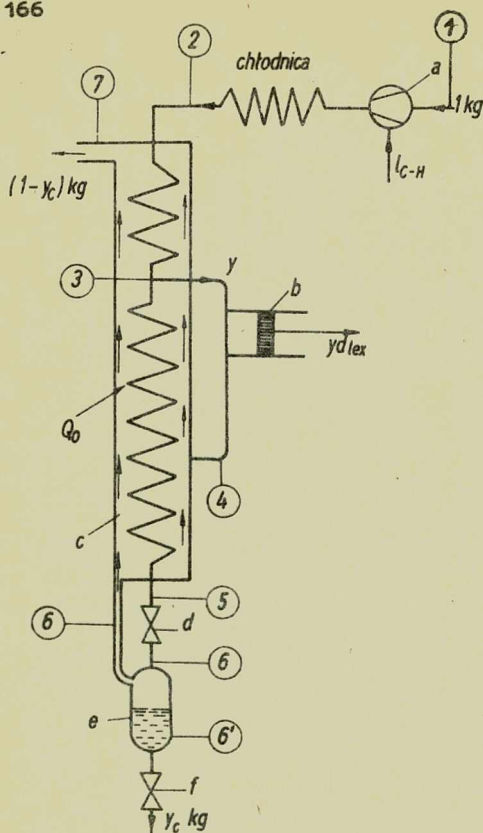
8.3. Skraplanie metodą Claude'a-Heylandta

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. 8.7). 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. 8.8, przebieg procesów w układzie T-s na rys. 8.9.

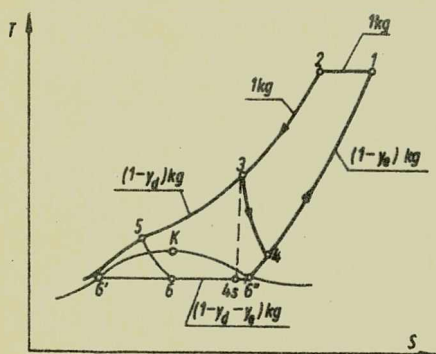


Rys. 8.7. Porównanie procesu dławienia i ekspansji izentropowej

Powietrze sprężone przez sprężarkę do stanu 1 i ochłodzone (przyjmuje się jako teoretyczne sprężanie izotermiczne) do stanu 2 jest kierowane do wymiennika c ciepła. W celu uzyskania lepszego wychłodzenia gazu sprężonego przed zaworem dławiącym (stan 5), z rurociągu wysokociśnieniowego w wymienniku ciepła w punkcie 3y_d pobiera się 1 kg gazu i kieruje do adiabatycznej rozprężarki b (detandera). Następnie tak wychłod-



Rys. 8.8. Schemat aparatu Claude'a-Heylandta: a - sprężarka, b - rozprężarka (detander) tłokowa, c - wymiennik ciepła, d - zawór dławiaczy, e - oddzielnik cieczy, f - zawór spustowy



Rys. 8.9. Odzworowanie procesu skraplania w aparacie Claude'a-Heylandta

dzonym gazem doziębia się gaz pozostały w rurociągu wysokociśnieniowym. W ten sposób gaz w stanie 5 ma niższą temperaturę przed zaworem dławiaczym niż w skraplarce Lindego. Użykuje się lepsze wykroplenie gazu po zdławieniu (większe y_0). Proces Claude'a-Heylandta jest sprawniejszy niż proces Lindego. Bilans energii dla skraplarki Claude'a-Heylandta daje

$$i_2 + q_0 + y_d i_4 = (1 - y_0) i_7 + y_0 i_6 + y_d i_3, \quad (8.17)$$

stąd

$$y_0 = \frac{i_7 - i_5 - q_0}{i_7 - i_6} + y_d \cdot \frac{i_3 - i_4}{i_7 - i_6}. \quad (8.18)$$

Ze wzoru (8.18) wynika, że wydajność aparatu Claude'a-Heylandta jest większa niż aparatu Lindego (pierwszy wyraz prawej strony (8.18) określa wydajność procesu Lindego). Wydajność ta jest większa także niż wydajność procesu Lindego z dochłodzeniem, także sprawność, (tj. zużycie mocy na 1 kg skroplonego gazu jest mniejsze).

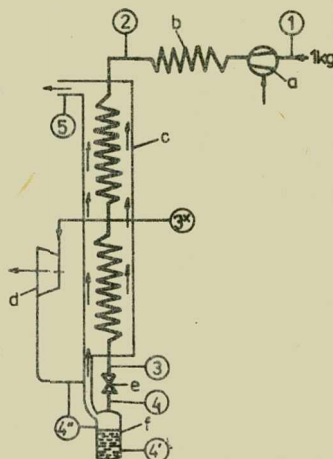
Do skraplania powietrza stosuje się zwykle ciśnienie za sprężarką 16,5 MPa, $T_3 = 238 - 233$ K, $y_0 = 0,67 - 0,7$.

8.4. Skraplanie metodą 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

wyказује dużą wydajność zachowując małe wymiary zewnętrzne (ok. 40 000 obr./min). Także dzięki zastosowaniu wymiennika ciepła regeneracyjnego 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 8.10 przedstawiono schemat aparatu Kapicy, a na rys. 8.11 przebieg procesu w układzie T-s.



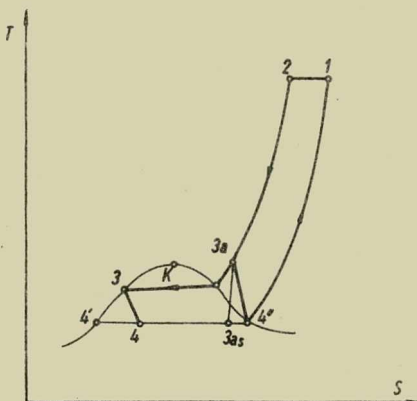
Rys. 8.10. Schemat aparatu Kapicy: a - sprężarka, b - chłodnica, c - wymiennik ciepła regeneracyjny, d - turbodetander, e - zawór dławiący, f - oddzielnik cieczy

8.5. Rozdział składników skroplonych roztworów

Jeżeli skraplany gaz jest roztworem (mieszaniną) gazową, to zazwyczaj otrzymana ciecz jest także roztworem. Jeżeli składniki roztworu mają różne temperatury wrzenia czystych składników, to rozdzielenia składników można dokonać stosując zasadę rektyfikacji. Często celem skraplania roztworu gazowego jest uzyskanie czystego składnika, np. tlenu z ciekłego powietrza.

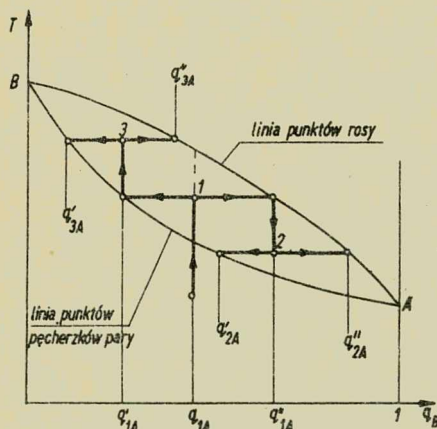
Zasada rektyfikacji polega na tym, że roztwór cieczy podgrzewamy

do temperatury T_1 nieco wyższej niż temperatura punktu pęcherzyków dla danego składu g_{1A} składnika A roztworu. W wyniku tego (rys. 8.12) 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

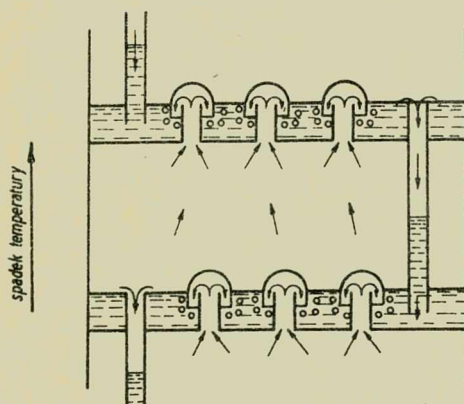


Rys. 8.11. Odzworowanie procesu w aparacie Kapicy

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



Rys. 8.12. Proces rektyfikacji



Rys. 8.13. Schemat płytki rektyfikacyjnej

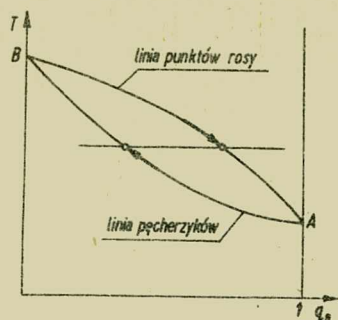
będzie wynosił $g_{2A}^n > g_{1A}^n$. Postępując tak dalej możemy osiągnąć pary o udziale wagowym składnika A prawie równym jedności, czyli prawie czysty gaz A. Podgrzewając do temperatury T_3 pozostałą oddzieloną poprzednio ciecz o składzie q_{1A}^n i znów rozdzielając opary i ciecz uzyskamy spadek 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 8.13 przedstawiono fragment kolumny rektyfikacyjnej, w której omawiane procesy zachodzą w sposób ciągły. Kierunek przemian przedstawiono na rys. 8.14.

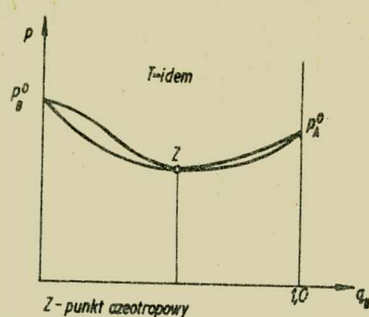
Rozdzielenia składników roztworu przez rektyfikację można dokonać, jeżeli rozpuszczone ciecze nie tworzą tzw. punktu azeotropowego (patrz rys. 8.15). Występowanie takiego punktu ogranicza możliwość rozdziału przez rektyfikację. Przedstawione na rys. 8.12 linie punktów pęcherzyków i punktów rosy odnoszą się do składników o nieograniczonej rozpuszczalności jednego składnika w drugim. Rozpuszczalnością taką odznaczają

się amoniak w wodzie, alkohol w wodzie i inne.

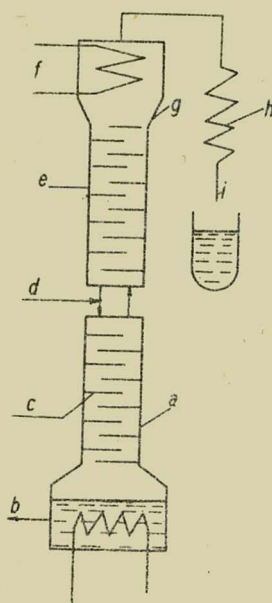
Schemat kolumny rektyfikacyjnej sprzężonej (tj. odpędzająco-zagęszczającej) przedstawiono na rys. 8.16.



Rys. 8.14. Kierunek procesów na płaszczyźnie rektyfikacyjnej



Rys. 8.15. Wykres dla roztworu dwuskładnikowego z punktem "Z" azeotropowym



Rys. 8.16. Schemat sprzężonej kolumny rektyfikacyjnej (odpędzająco-zagęszczająca): a - kolumna odpędzająca, b - roztwór bogaty w B, c - półka, d - doprowadzenie roztworu, e - kolumna zagęszczająca, f - chłodnica, g - deflegmator, h - skraplacz, i - roztwór bogaty w A

9. SIŁOWNIE TURBOGAZOWE

Uzyskanie dużych mocy silników spalinyowych tłokowych (T.T., cz. 22) 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, silownie turbogazowe o wielkich mocach, mimo ich jeszcze niedużych sprawności, stają

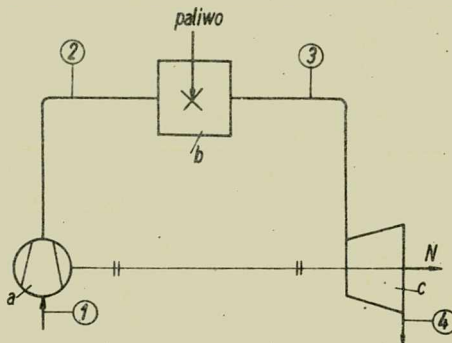
się ekonomiczniejsze. Czynnikiem napędowym najczęściej są bezpośrednio spaliny uzyskane w komorze spalania (rys. 9.1), lecz stosuje się także obiegi z pośrednim czynnikiem gazowym. W tym drugim przypadku układ jest wyposażony dodatkowo w nagrzewnicę i chłodnicę czynnika obiegowego; jest więc pełna analogia 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 przestrzeni), 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 zależy 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%.

9.1. Obieg Braytona-Armengauda

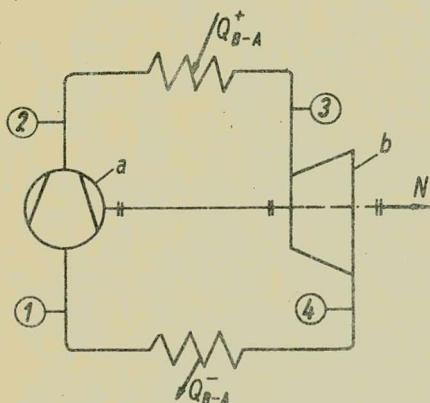
Na rysunku 9.1 przedstawiono schemat siłowni turbogazowej, w której



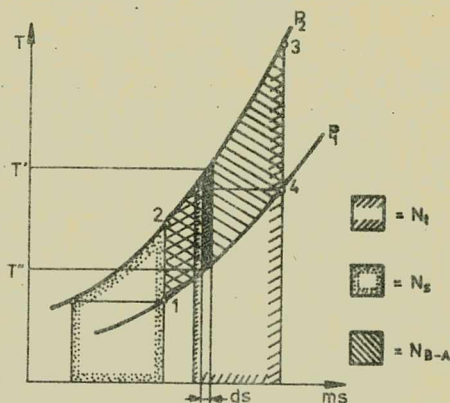
Rys. 9.1. Turbosilownia gazowa: a - sprężarka, b - komora spalania, c - turbina spalinowa

turbina jest napędzana bezpośrednio spalinami, a na rys. 9.2 - schemat siłowni z pośrednim gazowym czynnikiem obiegowym. Stosowanie obiegu zamkniętego umożliwia zastosowanie podwyższonych ciśnień czynnika gazowego

czym znaczne zmniejszenie wymiarów turbiny, sprężarki i rurociągów. Wymaga jednak dodatkowego stosowania chłodnicy i wymiennika ciepła do

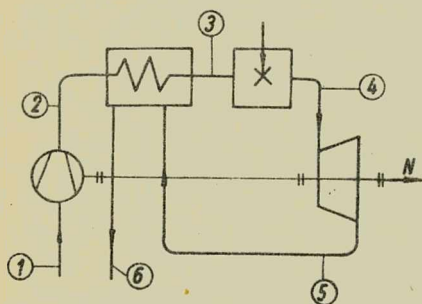


Rys. 9.2. Schemat siłowni turbogazowej z pośrednim czynnikiem obiegowym: a - sprężarka, b - turbina gazowa

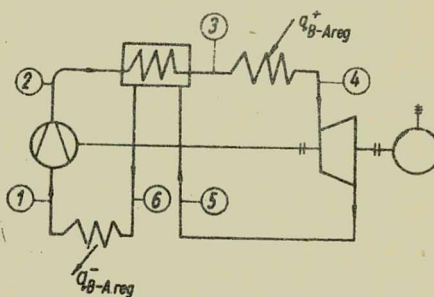


Rys. 9.3. Obieg Braytona-Armengauda

przekazania ciepła spalania czynnikowi obiegowemu. Stosowanie obiegu umożliwia odpowiedni dobór rodzaju czynnika (np. argonu), a także ekonomiczniejszy sposób regulacji mocy przez zmianę gęstości czynnika.

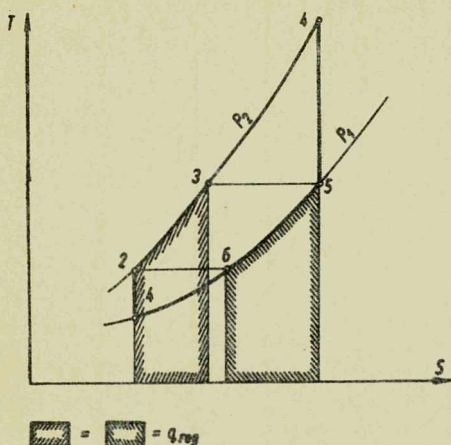


Rys. 9.4. Schemat siłowni turbogazowej z regeneracją ciepła spalin



Rys. 9.5. Schemat siłowni turbogazowej z regeneracją ciepła pośredniego czynnika obiegowego

Na rysunku 9.3 przedstawiono obieg porównawczy Braytona-Armengauda siłowni turbogazowej. Obieg składa się z dwu izobar i dwu adiabat odwracalnych, jest więc identyczny z obiegiem Joule'a.



Rys. 9.6. Odzworowanie obiegu silowni turbogazowej z regeneracją ciepła

rys. 9.5 dla obiegu "zamkniętego". Ciepło q_{reg} zregenerowane pokazano na rys. 9.6.

Sprawność obiegu z regeneracją ciepła

Sprawność obiegu (por. rozdz. 7.1.1) wyraża się wzorem

$$\eta_{B-A} = 1 - \frac{T_m}{T'} = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(k-1)/k} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(k-1)/k}} \quad (9.1)$$

gdyż sprawność obiegu elementarnego zaznaczonego na rys. 9.3 jest taka sama jak dla całego obiegu.

Sprawność obiegu Braytona-Armengauda można poprawić stosując regenerację ciepła. Schemat silowni z regeneracją ciepła przedstawiono na rys. 9.4 dla obiegu "otwartego" i na

$$\eta_{B-A \text{ reg}} = 1 - \frac{T_2 - T_1}{T_3 - T_4} = 1 - \frac{T_2}{T_3} \frac{1 - \frac{T_1}{T_2}}{1 - \frac{T_4}{T_3}} \quad (9.2)$$

Ponieważ

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \quad (9.3)$$

więc

$$\eta_{B-A \text{ reg}} = 1 - \frac{T_2}{T_3} = 1 - \frac{T_1}{T_4} \quad (9.4)$$

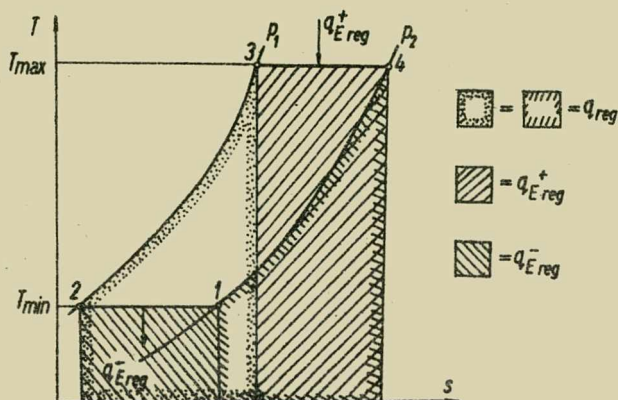
9.2. Obieg Ericsona

Obieg Ericsona (rys. 9.7) jest obiegiem porównawczym silowni, w której sprężanie i ekspansja gazów zachodzi izotermicznie. Umożliwia to stosowanie pełnej regeneracji ciepła q_{reg} , a przez to karnotyzację obiegu

$$\eta_{E \text{ reg}} = \frac{q_{E \text{ reg}}^+ - q_{E \text{ reg}}^-}{q_{E \text{ reg}}^+} \quad (9.5)$$

Dla izoterm

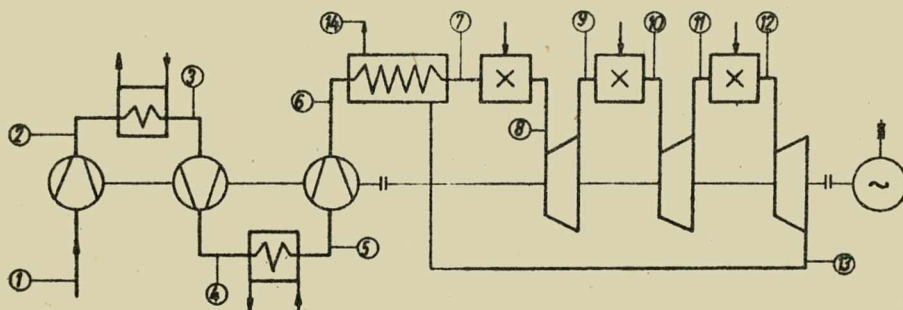
$$q_{E \text{ reg}} = T_{\max} (s_4 - s_3), \quad \text{zaś} \quad q_{E \text{ reg}} = T_{\min} (s_1 - s_2). \quad (9.6)$$



Rys. 9.7. Obieg Ericsona

Po wstawieniu (9.6) do (9.5) i przekształceniu otrzymamy

$$\eta_{E \text{ reg}} = 1 - \frac{T_{\min} (s_1 - s_2)}{T_{\max} (s_4 - s_3)}; \quad (9.7)$$



Rys. 9.8. Schemat silowni gazowej z turbiną Ackers-Kellera

Ponieważ izobary o różnym ciśnieniu są przesuniętymi poziomo liniami (T.T., rozdz. 18.3.4), więc

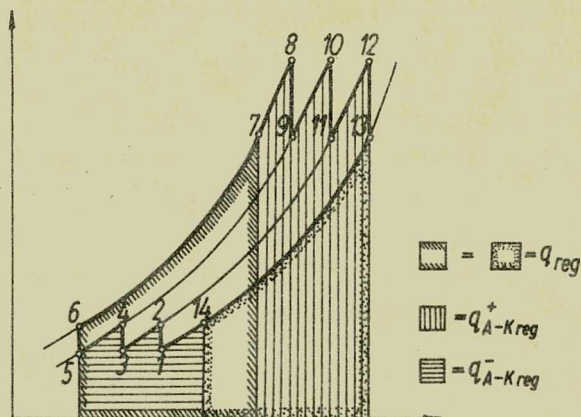
$$s_1 - s_2 = s_4 - s_3, \quad (9.8)$$

czyli

$$\eta_{E \text{ reg}} = 1 - \frac{T_{\max}}{T_{\min}} = \eta_c. \quad (9.9)$$

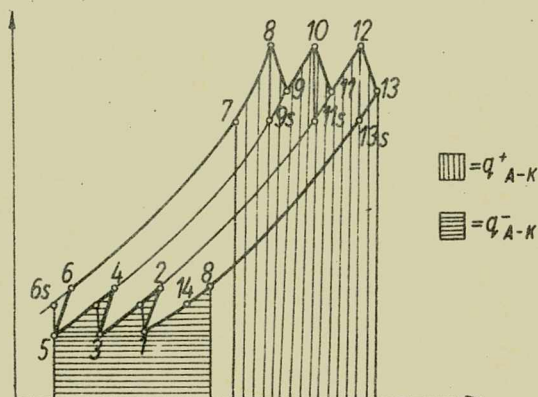
Realizację obiegu Ericsona utrudnia uzyskanie sprężania i rozprężania izotermicznego. Procesy te następują szybko i stosowanie nawet chł-

dzenia nie ma wpływu na to, że sprężanie i rozprężanie jest prawie adiabaticzne. W siłowni porównawczej przyjmujemy, że procesy te są izentropowe.



Rys. 9.9. Obieg teoretyczny siłowni Akereta-Kellera

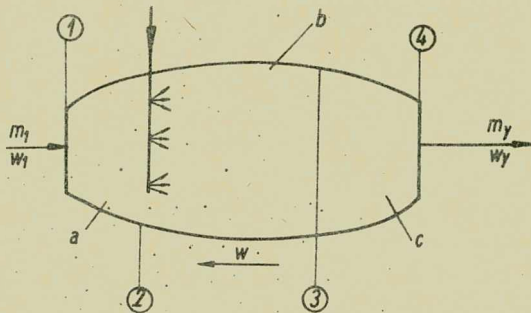
Stosując stopniowe rozprężanie i sprężanie czynnika obiegowego można zbliżyć się do procesu prawie izotermicznego (dokładnie gdy liczba stopni jest nieskończona). Takie rozprężanie i sprężanie stosuje się w



Rys. 9.10. Obieg rzeczywisty siłowni gazowej z turbiną Akereta-Kellera siłowni Akereta-Kellera (3 stopnie). Z tego względu obieg Ericsona stosuje się jako graniczny porównawczy dla tej siłowni. Na rysunkach 9.8, 9.9 i 9.10 przedstawiono odpowiednio schemat, obieg teoretyczny i rzeczywisty siłowni Akereta-Kellera.

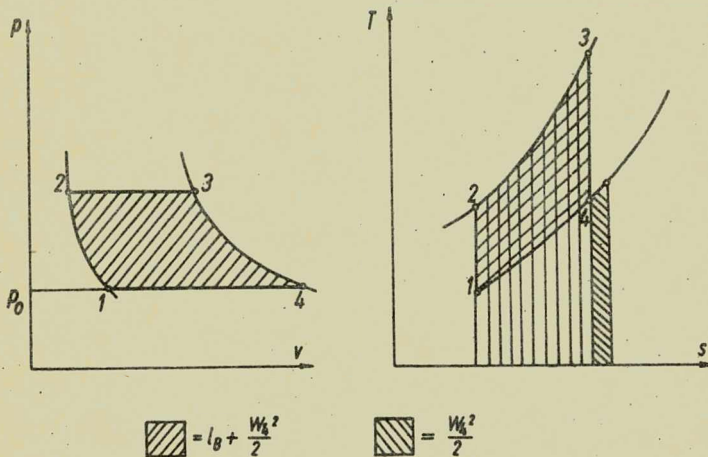
9.3. Obieg porównawczy silnika odrzutowego

Najprostszym silnikiem odrzutowym jest tzw. silnik strumieniowy, którego schemat przedstawiono na rys. 9.11.



Rys. 9.11. 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



Rys. 9.12. Porównawczy obieg Braytona silnika strumieniowego

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_0 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. 9.12.

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 Q_{4-1} izobarycznej przemiany 4 - 1, równy przyrostowi strumienia entalpii gazów, nie przedstawia strumienia E_r energii "doprowadzonej" i "odprowadzonej", (T.T., wzór (4.8)). Gdy pominiemy zmiany energii potencjalnej gazów, wówczas

$$\dot{E}_2 = \dot{E}_{r4} - \dot{E}_{r1} = \dot{m} \left(i_4 - i_1 + \frac{c_4^2}{2} \right), \quad (9.10)$$

gdyż

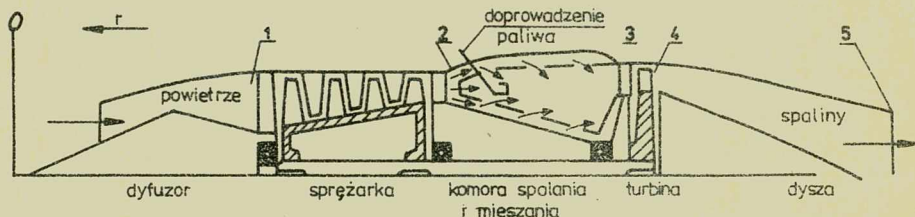
$$\dot{E}_{r4} = \dot{J}_4 + \dot{m} \frac{w_4^2}{2},$$

$$\dot{E}_{r1} = I_1 \quad \text{wobec} \quad c_1 = 0,$$

$$\dot{E}_1 = \dot{E}_{r3} - \dot{E}_{r2} = \dot{m} (i_3 - i_2). \quad (9.11)$$

Wobec tego teoretyczna moc siły ciągu (silnika odrzutowego)

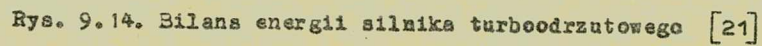
$$N_B = \dot{E}_1 - \dot{E}_2 = \dot{m} [(i_3 - i_2) - (i_4 - i_1)] - \dot{m} \frac{c_4^2}{2}. \quad (9.12)$$



Rys. 9.13. Schematyczny przekrój silnika turboodrzutowego

Siłę K_c ciągu możemy obliczyć na podstawie (3.121) pomijając K_Q - siłę oddziaływania pola potencjalnego na strugę gazów

$$K_c = R_w = -K + K_F, \quad (9.13)$$



przy czym K - siła przyspieszająca strugę,

K_T - siła oddziaływania otoczenia na strugę.

Po wyliczeniu szczegółowym

$$K_G = m_4 w_4 - m_1 w_1 + F_4 (p_4 - p_0) - F_1 (p_1 - p_0), \quad (9.14)$$

w którym p_0 - ciśnienie otoczenia,

F_4, F_1 - powierzchnie 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 (9.1). 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 zwiększenia 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 w celu uzyskania mocy do napędu turbosprężarki, a dalsza ekspansja zachodzi w dykzy wylotowej co umożliwia uzyskanie znacznej prędkości w_4 . Im większa prędkość w_4 , tym znaczniejsza siła K_G ciągu.

Silnik turbogazowy ze sprężarką można uruchomić obracając sprężarkę rozrusznikiem, gdy samolot jest nieruchomy.

Schematyczny przekrój turbogazowego silnika odrzutowego przedstawiono na rys. 9.13, a bilans energii na rys. 9.14.

9.4. Inne zastosowania silników turbogazowych

Silnik turbogazowy znajduje nieraz zastosowanie 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.

D O D A T E K

T a b e l a 10.1

Termodynamiczne parametry par nasyconych azotu
na liniach stałego stopnia suchości $x = 0$ oraz $x = 1$ (p w MPa)
a) uszerzeganie według temperatur

T	p	v'	v''	t'	t''	r	s'	s''
63,15	0,01253	1,152	1477	-130,8	64,1	214,9	2,423	5,826
64	0,01462	1,157	1282	-129,1	64,9	214,0	2,449	5,793
65	0,01743	1,162	1091	-127,2	65,8	213,0	2,480	5,757
66	0,02065	1,167	933,1	-125,1	66,8	211,9	2,511	5,722
67	0,02433	1,173	802,6	-123,1	67,7	210,8	2,542	5,688
68	0,02852	1,179	693,8	-121,0	68,7	209,7	2,572	5,656
69	0,03326	1,185	602,5	-119,0	69,6	208,6	2,602	5,625
70	0,03859	1,191	525,6	-117,0	70,5	207,5	2,631	5,595
71	0,04457	1,197	460,4	-114,9	71,4	206,3	2,660	5,566
72	0,05126	1,203	405,0	-112,9	72,3	205,2	2,688	5,538
73	0,05871	1,209	357,6	-110,8	73,2	204,0	2,716	5,511
74	0,06697	1,216	316,9	-108,7	74,1	202,8	2,744	5,485
75	0,07609	1,223	281,8	-106,7	74,9	201,6	2,772	5,460
76	0,08614	1,229	251,4	-104,6	75,7	200,3	2,800	5,436
77	0,09719	1,236	224,9	-102,6	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
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

T	P	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''
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	-121,9	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
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

p	T	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''
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	4,038	4,400

T a b e l a 10.2

Termodynamiczne parametry ciekłego i gazowego (par przegrzanych) azotu

T, °K	p = 0,025 MPa				p = 0,050 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
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

T, °K	p = 0,025 MPa				p = 0,050 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
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	6,978	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
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	1,122
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

$T, ^\circ K$	$p = 0,075 \text{ MPa}$				$p = 0,100 \text{ MPa}$			
	v	i	s	c_p	v	i	s	c_p
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	6,057	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
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	6,858	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	7,207	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 MPa				p = 0,20 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
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	106,3	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
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	7,878	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 MPa				p = 1,00 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	1,083	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
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	208,6	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	713,3	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 MPa				p = 2,5 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	
115	1,724	-35,3	3,710		1,698	-36,0	3,696	
120	12,57	91,1	4,802	2,081	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	108,6	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	5,788	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
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 MPa				p = 10,0 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
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			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
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
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	759,3	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	7,623	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			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
130	1,261	30,7	3,415	1,406				
135	1,279	37,8	3,469	1,415	1,221	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
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

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	93979	-189,8	48,9	238,7	2,156	6,548
55	0,0001831	0,7777	77922	-186,9	49,5	238,4	2,173	6,507
56	0,0002467	0,7800	58873	-187,4	50,4	237,8	2,199	6,445
57	0,0003287	0,7824	44960	-186,1	51,2	237,3	2,223	6,386
58	0,0004334	0,7848	34685	-184,6	52,1	236,7	2,249	6,330
59	0,0005658	0,7872	27018	-183,1	53,0	236,1	2,274	6,276
60	0,0007317	0,7896	21239	-181,7	53,8	235,5	2,298	6,223
61	0,0009378	0,7921	16841	-180,2	54,7	234,9	2,322	6,173
62	0,001192	0,7946	13465	-178,8	55,5	234,3	2,346	6,125
63	0,001502	0,7971	10650	-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
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

T	P	v'	v''	i'	i''	r	s'	s''
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
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
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	,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

p	T	v°	v''	i°	i''	r	s°	s''
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
4,1	149,27	1,456	4,960	- 10,9	75,0	83,9	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

T a b e l a 10.4

Termodynamiczne parametry gazowego tlenu

T, °K	p = 0,025 MPa				p = 0,050 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	459,7	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
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

T, °K	p = 0,025 MPa				p = 0,050 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
290	3013	263,7	6,747	0,917	1506	263,6	6,566	0,918
300	3117	272,9	6,778	0,919	1538	272,8	6,598	0,919
310	3221	282,1	6,808	0,920	1610	282,0	6,626	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	10394	980,8	7,974	1,090	5197	980,8	7,794	1,090
1050	10913	1035,5	8,027	1,097	5457	1035,5	7,847	1,097
1100	11433	1090,5	8,078	1,103	5717	1090,5	7,898	1,103
1150	11953	1145,8	8,127	1,109	5977	1145,8	7,947	1,109
1200	12472	1201,4	8,174	1,115	6236	1201,4	7,994	1,115
1250	12992	1257,3	8,220	1,120	6496	1257,3	8,040	1,120
1300	13512	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
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

T, °K	p = 0,10 MPa				p = 0,20 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
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	203,2	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
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 MPa				p = 1,00 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

T, °K	p = 0,50 MPa				p = 1,00 MPa			
	v	l	s	σ_p	v	l	s	σ_p
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
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

	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
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 MPa				p = 10,0 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
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	4,384	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	5,953	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 MPa				p = 50,0 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	423,8	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
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
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

T a b e l a 10.5

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
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	-111,9	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	89,8	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

T	P'	P''	v'	v''	i'	i''	s'	s''
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
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	3,995	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

P	T'	T''	v'	v''	i'	i''	s'	s''
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
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	11,55	- 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	4,096	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

T a b e l a 10.6

Entalpia i entropia powietrza w obszarze dwufazowym

x	p = 0,025 MPa		p = 0,050 MPa		p = 0,075 MPa		p = 0,100 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	5,396	55,8	5,333	57,9	5,289

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

	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	5,0	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

T a b e l a 10.7

Termodynamiczne parametry ciekłego i gazowego powietrza

T, °K	p = 0,025 MPa				p = 0,050 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
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

T, °K	p = 0,025 MPa				p = 0,05 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
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	87,9	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
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

T, °K	p = 0,10 MPa				p = 0,15 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
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	1364	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
1300	3733	1396,6	8,444	1,189	2489	1396,6	8,327	1,189

	p = 0,20 MPa				p = 0,50 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
90	121,7	85,7	5,435	1,095				
95	129,7	91,1	5,494	1,079				
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

T, °K	p = 0,20 MPa				p = 0,5 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
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
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 MPa				p = 2,0 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	5,398	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	5,732	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	5,837	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

T, °K	p = 1,0 MPa				p = 2,0 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
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
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	1047,1	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
190	20,29	176,2	5,436	1,152	9,415	161,3	5,179	1,356

T, °K	p = 2,5 MPa				p = 5,0 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
200	21,65	187,6	5,495	1,129	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	23,26	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	1339,1	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			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
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

T, °K	p = 10,0 MPa				p = 20,0 MPa			
	v	i	s	c _p	v	i	s	c _p
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
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
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

LITERATURA^{*})

- [1] B o s n j a k o v i ć F., Technische Thermodynamik, Dresden-Leipzig 1960.
- [2] G d u l a J., Podstawy techniki cieplnej (dla automatyków) Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1974.
- [3] G u m i ń s k i K., Termodynamika, wyd. 3, PWN, Warszawa 1974.
- [4] G u m i ń s k i K., Termodynamika procesów nieodwracalnych, PWN, Warszawa 1962.
- [5] H a t s o p o u l o s N., K e e n a n J.H., Principles of general thermodynamics New York-London-Sydney Wiley 1965.
- [6] H o b l e r T., Ruch ciepła i wymienniki, WNT, Warszawa 1971.
- [7] K a l i n o w s k i E., Przekazywanie ciepła, Wyd. PWr., Wrocław 1974.
- [8] K a l i n o w s k i E., Termodynamika techniczna, Wyd. PWr., Wrocław 1971.
- [9] Z a l e w s k i K., Wykłady z termodynamiki fenomenologicznej i statystycznej, PWN, wyd. 3, Warszawa 1973.
- [10] W a r k K., Thermodynamica Mc Graw-Hill Book Co. New York-London-Sydney 1966.
- [11] L i t w i n A.M., Техническая термодинамика, ГИИ, 1963.
- [12] M a d e j s k i J., Teoria wymiany ciepła, PWN, Warszawa-Poznań 1963.
- [13] M a d e j s k i J., Termodynamika techniczna, Wyd. Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 1962.
- [14] O c h ę d u s z k o S., Teoria maszyn cieplnych, t. I-III, PWT, Warszawa 1961.
- [15] O c h ę d u s z k o S., Termodynamika stosowana, WNT, Warszawa 1967.
- [16] P e t e l a R., Przepływ ciepła, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1973.
- [17] S t a n i s z e w s k i B., Termodynamika, PWN, Warszawa 1969.
- [18] S t e f a n o w s k i B., S t a n i s z e w s k i B., Termodynamika techniczna, PWN, Warszawa 1959.
- [19] S z a r g u t J., P e t e l a R., Egzergia, WNT, Warszawa 1959.
- [20] S z a r g u t J., Termodynamika, PWN, wyd. 2, Warszawa, 1975.

^{*}) Podano tylko wydawnictwa książkowe.

- [21] Szargut J., Teoria procesów cieplnych, PWN, Warszawa 1973.
- [22] Truesdell G., Thermodynamics for beginners Mc Graw-Hill Book Co, 1966.
- [23] Werle J., Termodynamika fenomenologiczna, PWN, Warszawa 1957.
- [24] Wiśniewski S., Podstawy termodynamiki silników spaliny-
wych, WNT, Warszawa 1963.
- [25] Wiśniewski S., Staniszewski B., Szym-
nik R., Termodynamika procesów nierównowagowych, PWN, Warszawa
1973.
- [26] Wiśniowski W., Poradnik techniczny, Mechanik, t. I, cz.
II, PWT, Warszawa 1961.
- [27] Wiśniowski W., Wykresy spalania i ich osobliwości, Wyd.
PWr., Wrocław 1973.
- [28] Vukalović M.P., Novikov J.J., Techničeskaja ter-
modinamika, Izd. Energijskaja, Moskva 1968.
- [29] Zagórski J., Termodynamika techniczna, t. I-III, PWN,
Warszawa 1961.

SPIS RZECZY

Wstęp	3
1. Gazy	4
1.1. Statystyczna interpretacja właściwości gazów doskonałych i półdoskonałych	4
1.1.1. Ciśnienie	6
1.1.2. Energia kinetyczna cząstek; równanie stanu Clapey- rona	7
1.1.3. Energia wewnętrzna gazu, stopnie swobody ruchu czą- stek	8
1.1.4. Ciepło właściwe c_v (właściwa pojemność cieplna); wy- kładnik k adiabaty	10
1.1.4.1. Gazy doskonałe	10
1.1.4.2. Gazy półdoskonałe	11
1.1.5. Zjawiska przenoszenia w gazach	15
1.1.5.1. Dyfuzja	15
1.1.5.2. Tarcie wewnętrzne w gazach	18
1.1.5.3. Współczynnik λ przewodzenia ciepła w gazach	20
1.1.5.4. Przewodzenie ciepła i tarcie w gazach o bardzo niskich ciśnieniach	22
1.2. Równanie van der Waalsa	23
1.2.1. Równanie stanów odpowiednich	27
1.2.2. Analiza przebiegu izoterm van der Waalsa i porówna- nie z przebiegami rzeczywistymi	29
1.3. Inne równania stanu gazów	31
1.3.1. Mieszaniny gazów, prawo Leduca, stałe zastępcze ...	32
1.4. Termodynamiczne zależności ogólne	34
1.4.1. Entalpia gazu rzeczywistego	35
1.4.2. Energia wewnętrzna gazu rzeczywistego	37
1.4.3. Entropia gazu rzeczywistego	38
1.4.4. Ciepło właściwe (właściwa pojemność cieplna) c_p , c_v i $(c_p - c_v)$ gazów rzeczywistych	39
1.5. Zjawisko Joule'a-Thomsona	43
1.6. Równanie Clapeyrona-Clausiusa	46
1.6.1. Równanie linii nasycenia $p_n = p_n(T_n)$	46
1.6.2. Ciepło przemiany fazowej	47
2. Ciecze i ciała stałe	48
2.1. Ciecze, gazy, ciała stałe	48
2.2. Napięcie powierzchniowe	50
2.2.1. Ciśnienie wywołane napięciem powierzchniowym	51

2.2.2. Właskowatość	52
2.3. Ciepło izotermicznego odparowania cieczy nad zakrzywionym meniskiem cieczy	53
2.4. Ciśnienie pary nasyconej nad zakrzywionym meniskiem	54
2.5. Ciepło właściwe ciał stałych	55
3. Termodynamika przepływów	56
3.1. Bilans energii	56
3.2. Prędkość przepływu	57
3.3. Wpływ tarcia	58
3.4. Kształt kanału	59
3.5. Strumień substancji (natężenie przepływu)	63
3.6. Adiabatyczny przepływ z tarciem w rurociągu o stałym przekroju - krzywa Fanno	66
3.7. Fale ciśnienia	68
3.7.1. Fala czołowa	68
3.7.2. Fala uderzeniowa prosta	69
3.8. Przepływ przez dyszę	71
3.8.1. Dysza Bendemanna	71
3.8.1.1. Ekspansja swobodna za dyszą	73
3.8.2. Dysza de Laval'a	75
3.9. Straty ciśnienia w rurociągach	79
3.9.1. Straty ciśnienia w rurociągach krótkich	79
3.9.2. Straty ciśnienia w rurociągach długich	80
3.9.3. Miejscowe straty ciśnienia	82
3.10. Przepustowość rurociągów	82
3.11. Zjawiska związane z oddziaływaniem strugi	84
3.11.1. Dynamiczne działanie strugi	84
3.11.2. Stałe działanie strugi	88
4. Spalanie	93
4.1. Spalanie niezupełne	93
4.2. Kontrola spalania	95
4.2.1. Maksymalny udział objętościowy dwutlenku węgla w spalinach	95
4.2.2. Równanie spalania paliwa bez przesypu ($x = 0$), gdy jedynym produktem niezupełnego spalania jest tlenek węgla	95
4.2.3. Wykresy spalania Ostwalda i Buntego	97
5. Elementy termodynamiki chemicznej, trzecia zasada termodynamiki	108
5.1. Entalpia tworzenia	108
5.2. Chemiczna reakcja standardowa	109
5.2.1. Entalpia i entropia reakcji standardowej, prawo Kirchhoffa	109

5.2.2. Ciepło reakcji standardowej - wartość opałowa paliw - entalpia chemiczna	114
5.2.3. Praca maksymalna reakcji standardowej, entalpia swobodna	115
5.3. Bilans energii układów ze spalaniem	117
5.4. Trzecia zasada termodynamiki	119
5.4.1. Wpływ ciśnienia i temperatury na pracę maksymalną reakcji standardowej	119
5.4.2. Twierdzenie (teoremat) Nernsta	120
5.4.3. Postulat Plancka	121
5.4.4. Konsekwencje trzeciej zasady termodynamiki	122
5.5. Statystyczna metoda obliczenia entropii chemicznej	124
5.6. Roztwory	124
5.6.1. Cząstkowe wielkości właściwe	124
5.6.2. Roztwór doskonały	127
5.6.3. Roztwór rozcieńczony	128
5.6.4. Potencjał chemiczny	129
5.6.5. Reguła faz Gibbsa	132
5.6.6. Aktywność ciśnieniowa	133
5.6.6.1. Przykłady zastosowań	135
5.6.7. Roztwory ciał stałych w cieczach	137
5.7. Stała równowagi chemicznej	138
6. Podstawy termodynamiki procesów nierównowagowych	142
6.1. Lokalna równowaga termodynamiczna	143
6.2. Druga zasada termodynamiki lokalna	145
6.3. Liniowe równania fenomenologiczne	147
6.3.1. Równania dotyczące przepływów uogólnionych	147
6.3.2. Równania dotyczące bodźców uogólnionych	149
6.4. Zasada wzajemności	150
6.5. Przykłady ogólne	151
6.5.1. Jednoosiowe przekazywanie ciepła - uogólnione bodźce, przepływy, źródło entropii, funkcja dysypacyjna	151
6.5.2. Określenie zależności między fenomenologicznymi współczynnikami L_{ab} i K_{ab} dla dwu niezależnych bodźców	152
7. Urządzenia chłodnicze (ziębnicze) i pompy ciepła (uzupełnienie)	153
7.1. Chłodziarki gazowe	153
7.1.1. Obieg Joule'a	153
7.1.2. Obieg Stirlinga	156
7.2. Chłodzenie kaskadowe	158
7.3. Pompy ciepła	158
8. Skraplanie gazów (uzupełnienie)	160
8.1. Minimalny wkład pracy podczas skraplania gazów	161

8.2. Skraplanie metodą Lindego	161
8.2.1. Skraplanie w aparacie Lindego z oziębiaczem	164
8.3. Skraplanie metodą Claude'a-Heylandta	165
8.4. Skraplanie metodą Kapicy	166
8.5. Rozdział składników skroplonych roztworów	167
9. Siłownie turbogazowe	169
9.1. Obieg Braytona-Armengauda	170
9.2. Obieg Ericsona	172
9.3. Obieg porównawczy silnika odrzutowego	175
9.4. Inne zastosowania silników turbogazowych	178
10. Dodatek	
Tabela 10.1 Termodynamiczne parametry par nasyconych azotu na liniach stałego stopnia suchości $x=0$ oraz $x=1$...	179
Tabela 10.2 Termodynamiczne parametry ciekłego i gazowego azotu	181
Tabela 10.3 Termodynamiczne parametry par nasyconych tlenu na liniach stałego stopnia suchości $x=0$ oraz $x=1$...	189
Tabela 10.4 Termodynamiczne parametry gazowego tlenu	
Tabela 10.5 Termodynamiczne parametry par nasyconych powietrza na liniach stałego stopnia suchości $x=0$ oraz $x=1$	199
Tablica 10.6 Entalpia i entropia powietrza w obszarze dwufazowym	201
Tablica 10.7 Termodynamiczne parametry ciekłego i gazowego powietrza	202
Literatura ..	209



W SPRZEDAŻY:

MACHA E., NOWICKI A., SZATA M., <i>Pomiary tensometryczne materiałów i konstrukcji</i> , Wrocław 1977	21,—
MARCINKOWSKI J., <i>Klimatyzacja pojazdów samochodowych i szynowych</i> , Wrocław 1974	22,—
MAZUR B., TEISSEYRE M., <i>Podstawy teorii i konstrukcji urządzeń odpylających</i> , Wrocław 1977	27,—
<i>Mechanika płynów. Ćwiczenia laboratoryjne. Praca zbiorowa pod red. H. SZEWCZYKA</i> , Wrocław 1979	27,—
<i>Metodologia konstruowania maszyn. Ćwiczenia laboratoryjne. Praca zbiorowa pod red. A. DZIAMY</i> , Wrocław 1977	18,—
<i>Miernictwo energetyczne, cz. II, Pomiary energetyczne maszyn i urządzeń cieplnych. Praca zbiorowa pod red. M. SĄSIADKA, K. SZYMOCHY</i> , Wrocław 1974	43,—
MILLER S., JUCHA J., <i>Zbiór zadań z teorii mechanizmów i maszyn</i> , wyd. III, Wrocław 1978	14,—
PLUTECKI J., ROHATYŃSKI R., WAJDA A., <i>Ćwiczenia laboratoryjne z pomp</i> , Wrocław 1974	11,—
SAMSONOWICZ Z., <i>Atlas automatyzacji procesów technologicznych w odlewnictwie</i> , Wrocław 1974	18,—
SERWIN A., <i>Laboratorium sieci elektroenergetycznych</i> , Wrocław 1974	6,—
<i>Sieci elektroenergetyczne. Laboratorium specjalistyczne. Praca zbiorowa pod red. A. SERWINA</i> , Wrocław 1975	12,—
<i>Stateczność konstrukcji przekładkowych. Praca zbiorowa pod red. J. TEISSEYRE'A</i> , Wrocław 1972	24,—
<i>Systemy wytwarzania, cz. I. Praca zbiorowa pod red. J. KOCHA</i> , Wrocław 1977	43,—
SZEWCUK S., <i>Podstawy konstrukcji mechanicznych, cz. I, Konstrukcje drobne</i> , wyd. II, Wrocław 1973	17,—
SZEWCUK S., <i>Podstawy konstrukcji mechanicznych, cz. II, Konstrukcje ogólnomaszynowe</i> , Wrocław 1973	16,—
ZAKRZEWSKI M., ZAWADZKI J., <i>Wytrzymałość materiałów</i> , Wrocław 1975	50,—
ŻEBROWSKI H., <i>Przyrządy i uchwyty obróbkowe</i> , Wrocław 1972	35,—

240495L/1

Cena zł 172,—

Skrypty Politechniki Wrocławskiej

są do nabycia w:

P.P. „Dom Książki”

Księgarni Wr 49

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

oraz

Wojewódzkiej Księgarni Technicznej

ul. Świdnicka 8, 50-067 Wrocław