

## **Wykład 7**

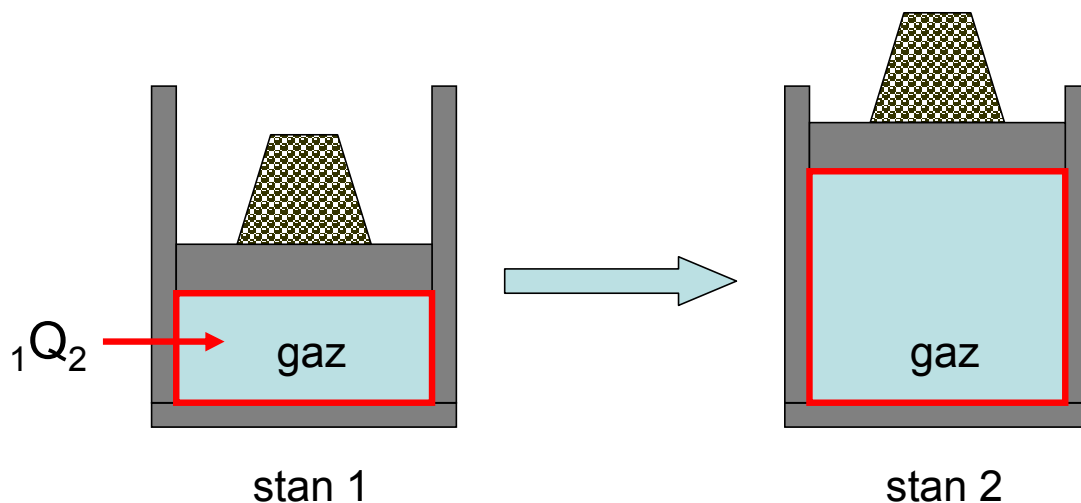
### **Entalpia:**

**odwracalne izobaryczne rozprężanie gazu,  
adiabatyczne dławienie gazu dla przepływu  
ustalonego,**

**nieodwracalne napełnianie gazem pustego zbiornika**

**Trzy metody obliczeń entalpii gazu doskonałego i  
półdoskonałego z użyciem  $C_p$**

## ENTALPIA; odwracalne izobaryczne rozprężanie gazu



pomimo „rozprężania” ciśnienie nie spada, bo gaz równocześnie podgrzewamy!

**Masa kontrolna:** gaz

**Przemiana:** izobaryczna (gaz pod stałym ciśnieniem). Ciepło dostarczane do układu zmienia stan z 1 na 2.

**Praca:** objętościowa bez zmiany energii kinetycznej i potencjalnej gazu (czynnika)

**I zasada termodynamiki dla masy kontrolnej:**

$${}_1Q_2 = U_2 - U_1 + {}_1W_2$$

**Praca objętościowa:**

$${}_1W_2 = \int_1^2 P dV = P \int_1^2 dV = P(V_2 - V_1)$$

**Mamy zatem:**

$${}_1Q_2 = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = U_2 + P_2V_2 - U_1 - P_1V_1 = H_2 - H_1$$

$${}_1Q_2 = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = U_2 + P_2V_2 - U_1 - P_1V_1 = H_2 - H_1$$

**Wielkość:  $H = U + PV$  będziemy nazywali entalpią,**

**a  $h = H / m$  to entalpia właściwa.**

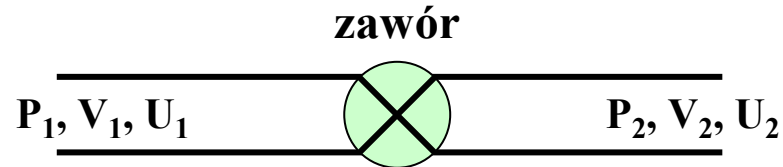
### **Interpretacja entalpii:**

**Licząc „całkowitą” energię układu o objętości  $V$  należałoby uwzględnić, że jego „wytworzenie” wymaga dostarczenia energii na „odepchnięcie” otoczenia. Jeśli ciśnienie  $P$  w układzie (a więc także ciśnienie wywierane przez otoczenie na układ) wynosi  $P$ , to praca wykonana na wytworzenie miejsca dla układu wyniosłaby  $PV$ . Tak więc „całkowita” energia układu to jego energia wewnętrzna plus ekstra energia  $PV$ , którą „odzyskalibyśmy” gdyby obiekt zniknął (skurczył się do zera). Tę „całkowitą” energię układu nazywamy entalpią.**

**W przemianie izobarycznej dostarczane ciepło powoduje wzrost entalpii gazu; choć ciśnienie jest stałe ale rośnie objętość; zatem rośnie zarówno energia wewnętrzna gazu (rośnie temperatura) jak i człon  $PV$ .**

**Entalpia  $H$  jest funkcją stanu podobnie jak energia  $E$  i  $U$**

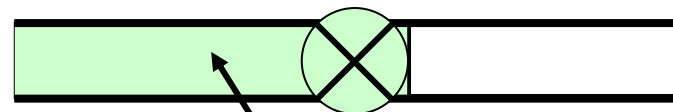
# Adiabatyczne dławienie gazu dla przepływu ustalonego



adiabatyczny przepływ przez zawór,  
proces dławienia gazu  $P_2 < P_1$

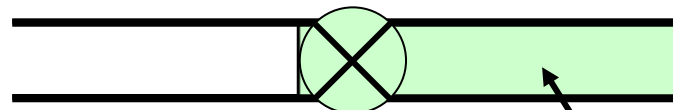
Opór stawiany przez zawór powoduje spadek ciśnienia

Układ (system); pewna ilość gazu (ujęcie masy kontrolnej).  
Dla naszego przypadku rozpatrujemy układ w następujących dwóch stanach:



układ

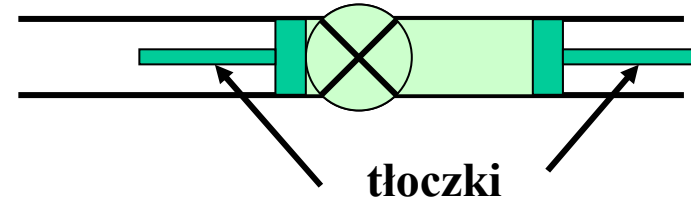
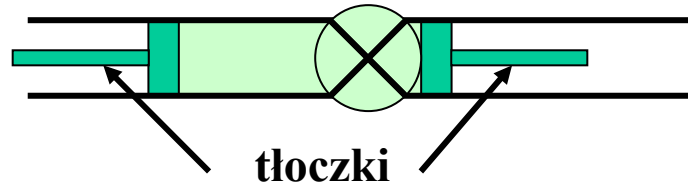
stan początkowy –  
gaz przed zaworem i zaraz po



układ

stan końcowy –  
gaz za zaworem i zaraz przed

**Konfiguracja równoważna; wydzielamy pewną masę (masę kontrolną), a pozostały gaz zastępujemy tłoczkami**



$$\Delta U = -W \quad \text{proces adiabatyczny}$$

$$W = P_2 V_2 - P_1 V_1$$

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$$

$$H = U + PV$$

entalpia

$$h = u + Pv = u + P/\rho$$

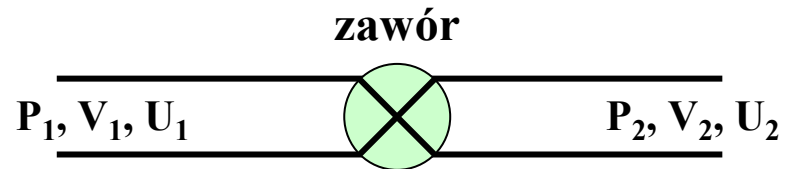
entalpia właściwa (jednostkowa masa)  $H$  (J),  $h$  (J/kg)

**„Przepchnięcie” danej porcji gazu przez zawór odbywa się na koszt otoczenia wymuszającego ruch gazu (np. przy pomocy pompy lub energii wewnętrznej gazu w większym zbiorniku). W procesie tym zachowana jest wielkość:**

$$H = U + PV; \quad h = u + Pv$$

**dla każdej kolejnej porcji gazu. Wielkość tę nazywamy entalpią (entalpią właściwą). Wielkość  $PV$  to praca przetłaczania (flow work) lub praca  $PV$ .**

## Adiabatyczne dławienie gazu dla przepływu ustalonego



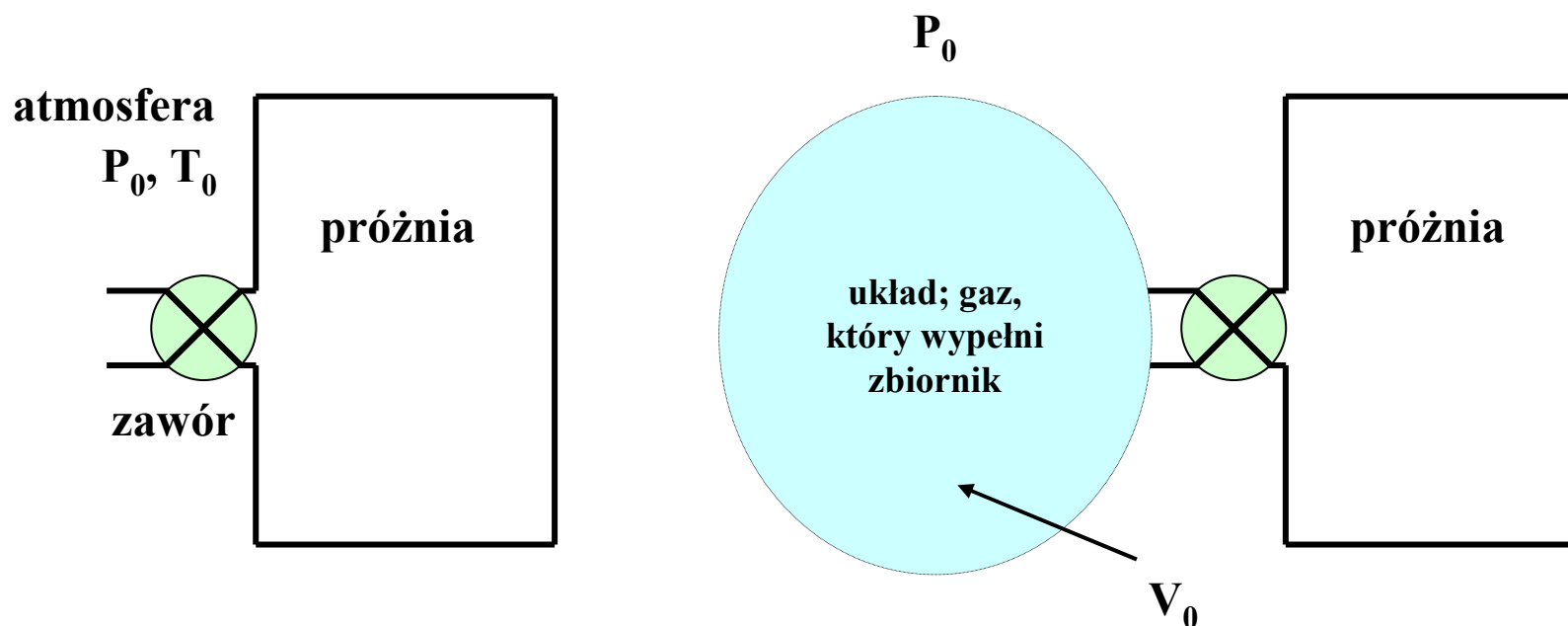
adiabatyczny przepływ przez zawór,  
proces dławienia gazu  $P_2 < P_1$

Opór stawiany przez zawór powoduje spadek ciśnienia

### Wniosek

W procesie adiabatycznego dławienia entalpia gazu przed i za zaworem dławiącym jest zachowana. Wykonanie pracy przepływu odbywa się na koszt energii wewnętrznej gazu.

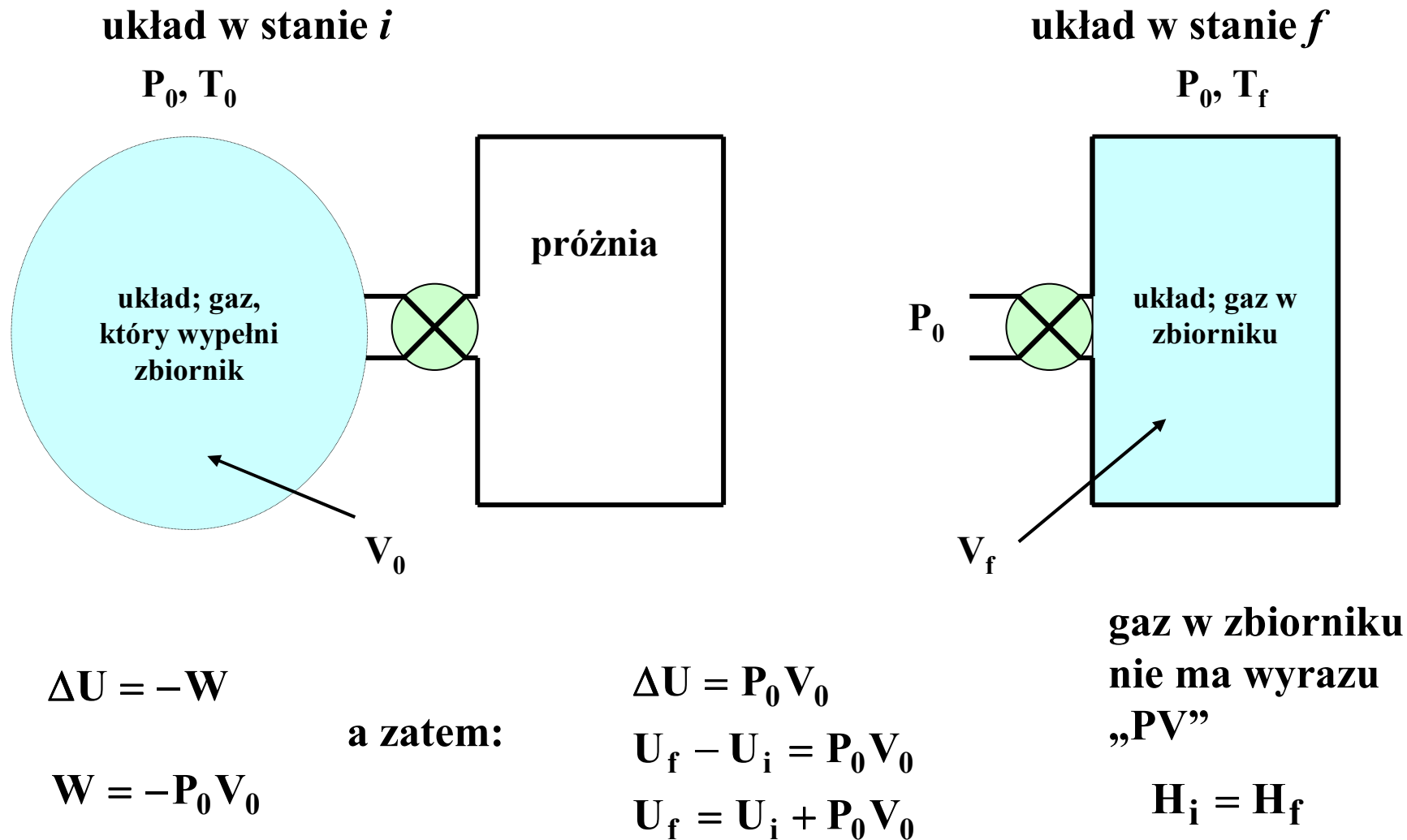
# Napełnianie gazem pustego zbiornika



**Problem niestacjonarny (nieodwracalny): napełnienie pustego zbiornika gazem z atmosfery. Zbiornik jest izolowany termicznie; nie ma wymiany ciepła z atmosferą. Czy temperatura gazu w zbiorniku jest wyższa, czy niższa niż  $T_0$ ?**

$$\Delta U = -W \quad \text{gdzie } W \text{ jest pracą wykonaną przez układ.}$$

$$W = -P_0 V_0 \quad \text{gdyż pracę } P_0 V_0 \text{ wykonało otoczenie (atmosfera) na układzie.}$$



**W trakcie procesu (nieodwracalnego) otoczenie wykonało pracę na układzie. A więc energia  $U_f > U_i$  o wyraz  $P_0 V_0$ . To oznacza, że  $T_f > T_0$**



# Trzy metody obliczeń entalpii gazu półdoskonałego z użyciem $C_p$

Wyznaczenie entalpii gazu półdoskonałego dla dowolnej temperatury przy użyciu  $C_p$  opiera się na relacji:

$$C_p = \frac{1}{n} \frac{dH}{dT} = \frac{d\bar{H}}{dT}$$

gdzie  $C_p$  to molowe ciepło właściwe (w kJ/kmol·K),  $H$  jest entalpią, a  $\bar{H}$  jest entalpią właściwą molową (w kJ/kmol).

Dzieląc przez  $M$ , masę 1 kmola wyrażoną w kg/kmol, otrzymamy:  $c_p = \frac{dh}{dT}$

gdzie  $c_p$  jest ciepłem właściwym (w kJ/kg·K) a  $h$  entalpią właściwą (w kJ/kg).

To oznacza, że:  $h(T) = h(T_0) + \int_{T_0}^T c_p dT$  ;  $h(T) - h(T_0) = \int_{T_0}^T c_p dT$

## Pierwsza metoda

Dla niektórych gazów  $c_p$  nie zależy od temperatury, czyli jest stałe (gazy doskonałe) lub, dla innych gazów w niewielkim zakresie temperatur, dla których znamy  $c_p$  dla jakiejś temperatury (najlepiej średniej) z tego zakresu. Korzystamy z tabeli A5 (SBvW) lub podobnych (tzw. tabele gazów doskonałych). Mamy wówczas:

$$h_2 - h_1 = c_p (T_2 - T_1)$$

czyli możemy wyliczyć zmianę entalpii gazu doskonałego przy zmianie temperatury od  $T_1$  do  $T_2$ .

## Druga metoda

Użycie istniejących wyrażeń analitycznych na  $C_p$  w funkcji  $T$ , przybliżających wyniki obliczeń z użyciem metod termodynamiki statystycznej. Wyrażenia te, dla wybranych gazów, podane są w tabeli A.6 SBvW, lub podobnych. W tabeli podany jest także zakres stosowalności. Na przykład dla  $N_2$ :

$$C_p \text{ (kJ / kmol} \cdot \text{K)} = 39.060 - 512.79\theta^{-1.5} + 1072.7\theta^{-2} - 820.40\theta^{-3}$$

gdzie  $\theta = T(\text{Kelwin})/100$  . Zakres stosowalności (błąd nie większy niż 0.43%) to 300 – 3500 K.

## Trzecia metoda

Trzecia metoda opiera się na wykorzystaniu obliczeń  $C_p$  metodami termodynamiki statystycznej. Scałkowanie rezultatów tych obliczeń od temperatury odniesienia  $T_0$  do temperatury  $T$  pozwala na zdefiniowanie funkcji:

$$h_T = \int_{T_0}^T c_p(T) dT,$$

która, po stabilizowaniu (Tabela A7 i A8 SBvW lub podobne), może być użyta do obliczenia różnicy entalpii pomiędzy dwoma dowolnymi stanami, o temp.  $T_1$  i  $T_2$ .

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = \int_{T_0}^{T_2} c_p dT - \int_{T_0}^{T_1} c_p dT = h_{T_2} - h_{T_1}$$

## Przykład

Oblicz zmianę entalpii i energii wewnętrznej 1 kg molekularnego tlenu ( $O_2$ ) ogrzanego od 300 do 1500 K. Przyjmij model gazu doskonałego.

Metoda 1 najmniej dokładna

Przyjmiemy  $c_p$  z tabeli A.5 (SBvW) dla 25°C,  $c_p = 0.922 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ . Wówczas  $h_2 - h_1 = c_p(T_2 - T_1) = 0.922 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K} \cdot 1200 \text{ K} = \mathbf{1206.4 \text{ kJ}}$ . Ponieważ  $c_p = c_v + R$  mamy  $u_2 - u_1 = h_2 - h_1 - R\Delta T = 1206.4 - 8.3145/32 \cdot 1200 = 1206.4 - 311.8 = \mathbf{894.6 \text{ kJ}}$ .

Dokładność tego wyniku możemy poprawić, biorąc  $c_p$  dla temperatury pośredniej, powiedzmy 900 K. Liczymy  $c_p$  korzystając ze wzoru z tabeli A.6 (SBvW),  $C_p = 37.432 + 0.020102 \cdot (900/100)^{(1.5)} - 178.57(900/100)^{(-1.5)} + 236.88(900/100)^{(-2)} = 34.28 \text{ kJ/kmol}\cdot\text{K}$ . Wówczas  $c_p = C_p/32 = 1.07 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$  i  $h_2 - h_1 = \mathbf{1285.7 \text{ kJ/kg}}$  a  $u_2 - u_1 = \mathbf{973.9 \text{ kJ/kg}}$ .

Metoda 2 dokładniejsza

$$\bar{H}_2 - \bar{H}_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT = 100 \int_{\theta_1}^{\theta_2} C_p(\theta) d\theta$$

gdzie za  $C_p(\theta)$  podstawimy wyrażenie z tabeli A.6 (SbvW). Po scałkowaniu otrzymamy:

$$\bar{H}_2 - \bar{H}_1 = 100 \left( 37,432\theta + \frac{0,020102}{2,5} \theta^{2,5} + \frac{178,57}{0,5} \theta^{-0,5} - 236,88\theta^{-1} \right) \bigg|_{\theta_1=3}^{\theta_2=15} =$$

40525,2 kJ/kmol. Po podzieleniu przez 32 kg/kmol otrzymamy:  $\mathbf{1266,4 \text{ kJ/kg}}$ , dla energii wewnętrznej  $\mathbf{954,6 \text{ kJ/kg}}$

### Metoda 3 najdokładniejsza

Korzystamy z tablicy A.8. Wartości  $h$  odczytane dla temperatur 300 i 1500 K są następujące:  $h_{300} = 54$ ,  $h_{1500} = 40600$  w kJ/kmol. Mamy zatem:

$$h_2 - h_1 = (h_{1500} - h_{300})/32 = \mathbf{1267,1 \text{ kJ/kg}} \quad \text{ i } \quad u_2 - u_1 = 1267,1 - 311,8 = \mathbf{955,3 \text{ kJ/kg}}$$

### Przykład 2

Molekularny azot w cylindrze z tłokiem o objętości początkowej  $0.1 \text{ m}^3$ , ciśnieniu  $150 \text{ kPa}$ , temperaturze  $25^\circ\text{C}$  sprężamy przesuwając tłok do uzyskania ciśnienia  $1 \text{ MPa}$ . Temperatura końcowa azotu wyniosła  $150^\circ\text{C}$ , a praca wykonana przez tłok wyniosła  $20 \text{ kJ}$ . Ile ciepła przekazał sprężany azot do otoczenia?

Z równania stanu gazu doskonałego wyznaczamy masę azotu:  $m = PV/RT$ , gdzie  $R$  to stała gazowa.  $R$  bierzemy z tabeli A.5 lub wyliczamy,  $R = 8,3145/28 = 0,297 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ . Otrzymujemy  $m = 0,1694 \text{ kg}$ .

Z pierwszej zasady 
$${}_1Q_2 = U_2 - U_1 + W = mc_v(T_2 - T_1) + W$$

Biorąc  $c_v = 0,745 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$  z tabeli A.5 (SBvW) otrzymamy:

$$0,1694 \text{ kg} \cdot 0,745 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K} \cdot 125 \text{ K} - 20 \text{ kJ} = 15,78 \text{ kJ} - 20 \text{ kJ} = -4,22 \text{ kJ}$$

Ciepło przekazane do gazu wyniosło  $-4,22 \text{ kJ}$  czyli gaz przekazał  $\mathbf{4,22 \text{ kJ}}$  energii do otoczenia.