

Wykład 4

1. Gazy

1.1. Gaz doskonały, półdoskonały i rzeczywisty

1.2. Równanie stanu gazu doskonałego; uniwersalna stała gazowa

1.3. Równoważne sformułowania równania stanu gazu doskonałego; stała gazowa

1.4. Odstępstwa gazów rzeczywistych od gazu doskonałego; stopień ściśliwości Z

1.4.1. Ciśnienie i temperatura zredukowana

1.4.2. Uogólniony wykres stopnia ściśliwości

1.5. Równanie stanu gazu rzeczywistego

2. Przemiany gazu doskonałego; praca

2.1. Przemiana izotermiczna gazu doskonałego

2.1.1. Praca w przemianie izotermicznej gazu doskonałego

2.2. Praca wykonywana przez gaz doskonały przy stałej objętości i stałym ciśnieniu

1. Gazy

Bardzo często czynnikiem roboczym w urządzeniach cieplnych są gazy. Gaz to jeden ze stanów skupienia w jakich mogą występować substancje materialne. Częsteczki gazu zajmują całą dostępną im objętość, nie tworzą też stałej konfiguracji w przestrzeni. Poruszają się bezładnym ruchem z różnymi prędkościami, a oddziaływania między nimi sprowadzają się przede wszystkim do zderzeń. Zderzenia pomiędzy cząsteczkami gazu prowadzą do stanu równowagi termodynamicznej określonego przez dwa parametry intensywne, np. przez temperaturę i ciśnienie gazu. Dodatkowo znajomość jednego parametru ekstensywnego, takiego jak objętość lub masa, pozwala nam także określić, z jaką ilością gazu mamy do czynienia, a więc w pełni określa stan gazu.

1.1. Gaz doskonały, półdoskonały i rzeczywisty

Gaz doskonały to model gazów rzeczywistych, w którym cząsteczki gazu nie oddziałują ze sobą, z wyjątkiem odpychania podczas sprężystych zderzeń. Zakładamy także, że wymiary cząsteczek są pomijalnie małe i przyjmujemy, że ciepło właściwe gazu doskonałego nie zależy od temperatury. Gazami doskonałymi są wszystkie gazy rzeczywiste dla małych gęstości i w niewielkim zakresie temperatur; zakres temperatur może być znacznie większy dla gazów, których cząsteczki są atomami, takich jakich gazy szlachetne. Gaz doskonały z definicji spełnia równanie stanu gazu doskonałego i prawo Avogadry (równanie stanu gazu doskonałego i prawo Avogadry wyprowadzimy z kinetycznej teorii gazu doskonałego; w dalszych wykładach).

Gaz półdoskonały to gaz doskonały, którego ciepło właściwe zależy od temperatury.

Gaz rzeczywisty to gaz, który jest gazem doskonałym lub półdoskonałym dla odpowiednio niskiej gęstości, i który wykazuje odstępstwa od gazu doskonałego dla większych gęstości (wyższe ciśnienia i niższe temperatury).

1.2. Równanie stanu gazu doskonałego; uniwersalna stała gazowa

Gaz doskonały spełnia z definicji równanie stanu gazu doskonałego:

$$P \cdot \bar{v} = \bar{R} \cdot T \quad (1)$$

gdzie P to ciśnienie gazu, $\bar{v}$ to objętość właściwa molowa gazu, T temperatura gazu, a $\bar{R}$ to uniwersalna stała gazowa. Rzeczywiste gazy spełniają to równanie dla dostatecznie niskich gęstości (niskie ciśnienia, niezbyt niskie i niezbyt wysokie temperatury).

Uniwersalna stała gazowa

$$\bar{R} \cong 8,3145 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \text{ lub } \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}.$$

Z prawa Daltona o ciśnieniach cząstkowych można udowodnić, że równanie stanu gazu doskonałego obowiązuje zarówno dla gazów jednoskładnikowych (czystych) jak i dla mieszaniny różnych gazów. Prawo Daltona jest spełnione dla nie reagujących ze sobą gazów rzeczywistych (dla dostatecznie niskich gęstości), a z kolei prawo Daltona wynika bezpośrednio z teorii kinetycznej.

Ciśnienia cząstkowe będą równe:

$$P_1 = \frac{\bar{R}T}{\bar{v}_1} = n_1 \frac{\bar{R}T}{V}; \quad P_2 = \frac{\bar{R}T}{\bar{v}_2} = n_2 \frac{\bar{R}T}{V}; \dots \text{ itd, gdzie } V \text{ to objętość mieszaniny gazów.}$$

Stosując prawo Daltona otrzymujemy:

$$P = P_1 + P_2 + \dots = n_1 \frac{\bar{R}T}{V} + n_2 \frac{\bar{R}T}{V} + \dots = \frac{1}{n_1 + n_2 + \dots} \cdot \bar{R}T = \frac{\bar{R}T}{\bar{v}_m}$$

gdzie $\bar{v}_m$ jest objętością właściwą molową mieszaniny gazów (objętość zajmowana przez gazy podzielona przez liczbę moli gazów w tej objętości; liczba moli mieszaniny gazów jest równa sumie liczb moli każdego ze składników mieszaniny).

Dla przypomnienia, 1 mol danej substancji ma masę M gramów, gdzie M to masa cząsteczkowa danej substancji (1 kilomol, kmol, będzie miał masę M kg). Mówiąc o masie jednego mola (jednego kmola) powiemy, że wynosi ona M g/mol, lub M kg/kmol; przy czym obie liczby będą miały te same wartości. W jednym molu (kmolu) danej substancji znajduje się ok. $6,02 \times 10^{23}$ (10^{26}) atomów (lub cząsteczek) tej substancji. Liczbę tę nazywa się liczbą Avogadry N_A .

Liczbę moli (kmoli) danej substancji będziemy oznaczać literą n .

$$n = \frac{N}{N_A},$$

gdzie N to liczba atomów (cząsteczek) danej substancji.

1.3. Równoważne sformułowania równania stanu gazu doskonałego; stała gazowa

Dla substancji czystej, dzieląc równanie stanu gazu doskonałego (1) przez M , masę jednego kmola substancji (wyrażoną w kg/kmol), otrzymamy:

$$\frac{P \cdot \bar{v}}{M} = P \cdot v = \frac{\bar{R}}{M} \cdot T = R \cdot T \quad (2)$$

gdzie v to objętość właściwa (objętość 1 kg danej substancji) a R to stała gazowa (różna dla różnych gazów czystych). Dla mieszanin, np. dla powietrza, wygodniej jest stałą gazową wziąć z tablic (np. z tabeli A.5, Properties of Various Ideal Gases at 25°C, 100 kPa, R.E. Sonntag, C. Borgnakke, G.J. van Wylen, Fundamentals of Thermodynamics), choć można ją także obliczyć, znając skład mieszaniny. Dla czystej substancji:

$$R = \frac{\bar{R}}{M} \cong \frac{8,3145}{M} \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

i obliczenie stałej gazowej R nie przedstawia żadnych trudności.

Mnożąc równanie (1) przez n (liczbę kmoli) i (2) przez m (masę gazu w kg) otrzymamy inne równoważne postacie równania stanu gazu doskonałego:

$$PV = n\bar{R}T \quad (3)$$

i

$$PV = mRT. \quad (4)$$

gdzie $\bar{R}$ to uniwersalna stała gazowa, R stała gazowa, a V , jak poprzednio, objętość gazu.

W równaniach (1), (3) i (4), stosujemy zasadniczo jednostki układu SI, z tym, że, ze względów praktycznych, jednostką ilości materii jest kmol, jednostką energii jest kJ i, w konsekwencji, jednostką ciśnienia jest kPa.

Oba równania (3) i (4) można także zapisać w następującej postaci:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2},$$

równoważnej empirycznym prawom Boyle'a-Mariotte'a ($P \sim 1/V$), Gay-Lussaca ($V \sim T$). i Charlesa ($P \sim T$).

Zadanie. Obliczyć masę powietrza zawartego w pokoju o wymiarach 8x10x3 m, jeśli ciśnienie wynosi 100 kPa, a temperatura 25°C. Zakładamy, że powietrze jest gazem doskonałym. Wykorzystaj wartość stałej gazowej powietrza podaną w tabelach parametrów gazu doskonałego dla wybranych gazów (tabela A.5. SBvW, Properties of Various Ideal Gases at 25°C, 100 kPa).

Rozwiązanie. $m = \frac{PV}{RT} = \frac{100 \text{ kN/m}^2 \times 240 \text{ m}^3}{0,287 \text{ kNm/kgK} \times 298,2 \text{ K}} = 280,5 \text{ kg}$

Zadanie. Zbiornik o objętości 0,5 m³ zawiera 10 kg gazu doskonałego o masie cząsteczkowej 24. Temperatura wynosi 25°C. Obliczyć ciśnienie gazu w zbiorniku.

Rozwiązanie. $P = \frac{mRT}{V} = \frac{\bar{R}}{M} \frac{mT}{V} = \frac{8,3145 \text{ kNm/kmolK} \times 10 \text{ kg} \times 298,2 \text{ K}}{24 \text{ kg/kmol} \times 0,5 \text{ m}^3} = 2066 \text{ kPa}$

1.4. Odstępstwa gazów rzeczywistych od gazu doskonałego; stopień ściśliwości Z

Aby ilościowo określić odstępstwa gazów rzeczywistych od gazu doskonałego i umożliwić w ten sposób obliczenie poprawki jaką należałoby uwzględnić, definiujemy stopień ściśliwości Z:

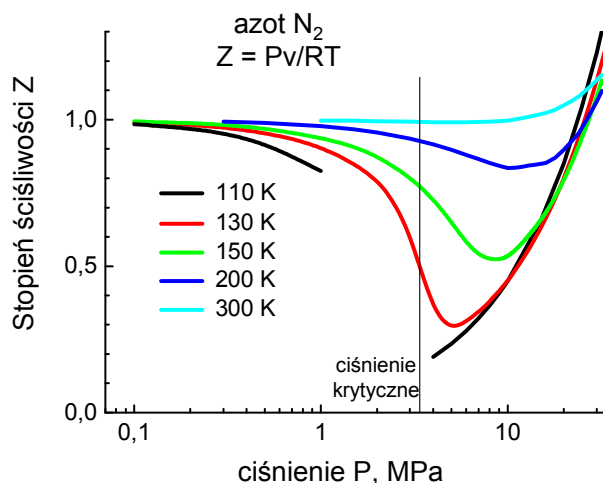
$$Z = \frac{P\bar{v}}{RT}.$$

Mamy wówczas:

$$P\bar{v} = Z \cdot \bar{R}T$$

gdzie parametr Z należałoby dobrać dla każdej pary parametrów P i T. Dla gazu doskonałego, dla którego spełnione jest równanie gazu doskonałego, Z będzie równe 1. Z postaci tego wzoru wynika, że Z można interpretować jako zmianę objętości właściwej molowej (względem wartości dla gazu doskonałego) spowodowanej odstępstwem od praw gazu doskonałego.

Na rys. 4.1 pokazano stopień ściśliwości dla azotu w funkcji ciśnienia i temperatury. Pokazane na diagramie krzywe zostały policzone



przy pomocy programu TEST dla różnych temperatur (110, 130, 150, 200 i 300 K) i ciśnień (od 100 kPa do 35 MPa, z wykorzystaniem równania stanu Lee-Keslera.

Rys. 4.1. Stopień ściśliwości Z w funkcji ciśnienia P i temperatury T dla azotu.

Analizując rys. 4.1 można zauważyć, że dla wszystkich temperatur Z zmierza do jedności gdy P zmierza do zera. Tak

więc, gdy ciśnienie zmierza do zera relacje P-v-T odpowiadają coraz dokładniej równaniu stanu gazu doskonałego. Po drugie, dla temperatur w granicach 300 K i powyżej, stopień ściśliwości Z jest bliski jeden dla ciśnień do około 10 MPa. To oznacza, że równanie stanu gazu doskonałego może być stosowane do azotu (i powietrza) w tym zakresie z dobrą dokładnością. Duże odstępstwa od gazu doskonałego występują dla temperatur i ciśnień bliskich temperatury i ciśnienia krytycznego (126,2 K, 3,39 MPa). Z szybko rośnie także dla wysokich ciśnień, powyżej 30 MPa, niezależnie od temperatury. Model gazu doskonałego załamuje się też całkowicie w otoczeniu punktu krytycznego i w obszarze pary wilgotnej i cieczy.

Przydatność diagramu w formie pokazanej na rys. 4.1 jest dość wątpliwa, gdyż będzie miał on inną postać dla każdego gazu.

1.4.1. Ciśnienie i temperatura zredukowana

Okazuje się jednak, że dla zredukowanych wartości ciśnienia i temperatury, zdefiniowanych w następujący sposób:

$$\begin{aligned} P_r &= \frac{P}{P_{kr}} \\ T_r &= \frac{T}{T_{kr}} \end{aligned} \quad (5)$$

gdzie P_{kr} i T_{kr} to odpowiednio ciśnienie i temperatura krytyczna dla danego gazu, wartości parametru Z są, dla różnych gazów rzeczywistych, bardzo bliskie. Dotyczy to w szczególności prostych gazów o sferycznych cząsteczkach.

1.4.2. Uogólniony wykres stopnia ściśliwości

Wykres Z w funkcji ciśnienia zredukowanego P_r z temperaturą zredukowaną T_r jako parametrem, nazywamy uogólnionym wykresem (diagramem) stopnia ściśliwości Z. Jeśli do obliczeń wykorzystano uogólnione równanie stanu Lee-Keslera, można go nazywać diagramem Lee-Keslera. Diagram Lee-Keslera przedstawiony jest jako rys. D.1 w dodatku D do podręcznika SBvW i jest dostępny na platformie Moodle dla słuchaczy kursu Termodynamiki Technicznej.

1.5. Równanie stanu gazu rzeczywistego

Model gazu rzeczywistego oparty na równaniu stanu gazu rzeczywistego Lee-Keslera (lub Nelsona-Oberta) został wykorzystany w programie TEST (Prof. S. Bhattacharjee, San Diego State University). Programu można użyć do obliczeń dla szeregu różnych gazów, jednak jego zastosowanie wymaga wprowadzenia danych oddzielnie dla każdego punktu (stanu). Rezygnując z dokładności jaką zapewnia program TEST, można i czasem warto wykorzystać w miarę proste i fizycznie zrozumiałe równanie van der Waalsa:

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

w którym współczynnik a stanowi poprawkę na ciśnienie uwzględniającą oddziaływania pomiędzy cząsteczkami gazu, a współczynnik b wprowadza poprawkę na objętość zajmowaną przez te cząsteczki. Współczynniki a i b są dane wzorami:

$$a = a_0 R^2 \frac{T_{kr}^2}{P_{kr}} \quad \text{ i } \quad b = b_0 R \frac{T_{kr}}{P_{kr}}, \quad a_0 = \frac{27}{65} \quad \text{ i } \quad b_0 = \frac{1}{8}.$$

Bardziej pracochłonne jest wykorzystanie uogólnionego równania stanu Lee-Keslera, z drugiej strony wprowadzenie wzorów do arkusza kalkulacyjnego (np. excela) umożliwia wielokrotne ich wykorzystanie dla szeregu różnych gazów (wzory wykorzystują temperaturę i ciśnienie zredukowane).

2. Przemiany gazu doskonałego; praca

Równanie stanu gazu doskonałego stwarza możliwość analizy przemian, które mogą zachodzić w gazach doskonałych, można także przy jego pomocy otrzymać równania opisujące zależności pomiędzy parametrami stanu dla danego procesu. Szczególnie ważna jest zależność pomiędzy parametrami P i V, gdyż to od niej zależeć będzie całka

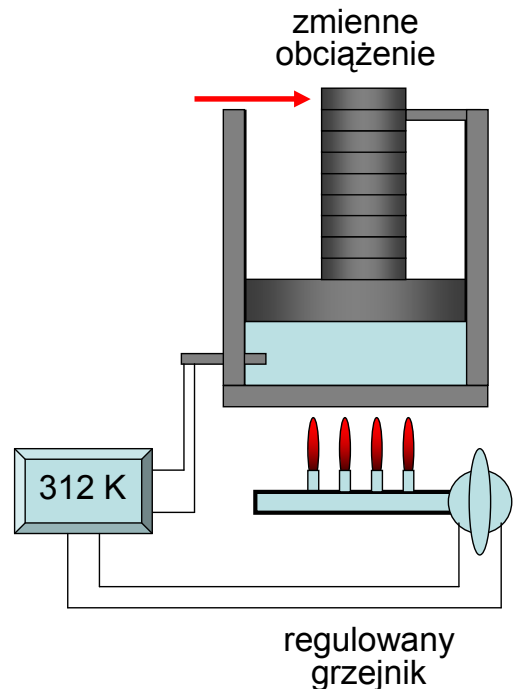
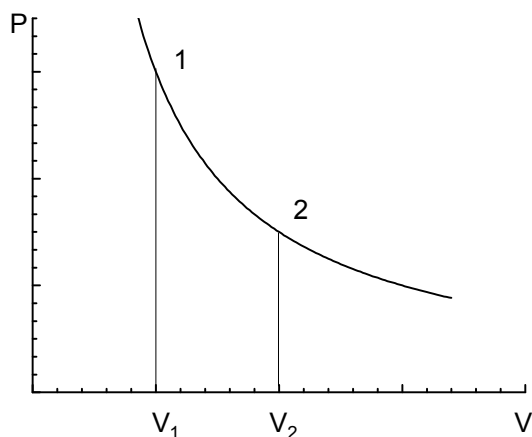
$$\int_1^2 P dV$$

pomiędzy stanami 1 i 2, która może mieć charakter pracy związanej ze zmianą objętości w trakcie danej przemiany.

2.1. Przemiana izotermiczna gazu doskonałego

Jeśli podczas przemiany utrzymujemy stałą temperaturę gazu doskonałego to przemianę taką nazywamy przemianą izotermiczną (sprężaniem lub rozprężaniem izotermicznym). W trakcie takiej przemiany zmieniające się obciążenie tłoka powoduje zmianę ciśnienia gazu. Spadkowi temperatury gazu, towarzyszącemu zwykle rozprężaniu się gazu przeciwdziała regulowany grzejnik, który utrzymuje stałą temperaturę gazu. Uproszczony układ realizujący taką przemianę pokazano na rys. 4.2.

Rys. 4.2. Układ realizujący przemianę izotermiczną. Niewielka zmiana obciążenia powoduje nieduże obniżenie ciśnienia i temperatury gazu w cylindrze. Grzejnik reaguje zwiększonym transferem ciepła, tak by utrzymać stałą temperaturę gazu w cylindrze.



Rys. 4.3. Przemiana izotermiczna gazu doskonałego na wykresie P-V. Podczas przemiany objętość gazu zwiększa się od wartości V_1 do V_2 .

Z równania stanu gazu doskonałego mamy:

$$P = \frac{1}{V} n \bar{R} T ,$$

równanie, które opisuje zależność ciśnienia od objętości gazu. Ponieważ temperatura jest stała, równanie to jest równaniem hiperboli. Na rys. 4.3 pokazano wykres P-V obrazujący przemianę izotermiczną zachodzącą w układzie. Przemiana zachodzi pomiędzy punktami 1 i 2 na wykresie; punktom tym odpowiadają objętości V_1 i V_2 gazu podlegającego przemianie.

Dla gazu rzeczywistego:

$$P = Z \frac{1}{V} n \bar{R} T$$

gdzie Z jest stopniem ściśliwości. Dla gazu doskonałego $Z = 1$. Ze wzoru tego wynika, że, w zależności od wartości Z , ciśnienie może być dla gazu rzeczywistego mniejsze lub większe niż dla gazu doskonałego.

2.1.2. Praca w przemianie izotermicznej gazu doskonałego

Podczas rozprężania się gazu w przemianie izotermicznej pokazanej na rys. 4.2 i 4.3, obciążony tłok przesuwa się do góry, wykonując pracę:

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} P dV .$$

Ponieważ, dla gazu doskonałego,

$$PV = n \bar{R} T ,$$

podstawiając

$$P = \frac{1}{V} n \bar{R} T$$

do wyrażenia podcałkowego, po wyłączeniu przed całkę stałych otrzymamy:

$$\Delta W = n \bar{R} T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = n \bar{R} T \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

Dla rozprężania V_2 jest większe od V_1 , zatem $\Delta W > 0$, dla sprężania, $\Delta W < 0$. Pomimo, że dostarczamy ciepło, temperatura gazu nie zmienia się. Energia wewnętrzna jest stała, a dostarczone ciepło bilansuje się z wykonywaną przez gaz doskonały pracą.

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W = 0$$

$$\Delta Q = \Delta W$$

Dla gazu rzeczywistego, przy założeniu, że Z , stopień ściśliwości, nie zmienia się w trakcie przemianie,

$$\Delta W = n Z \bar{R} T \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

Oznacza to, że wykonana praca, dla $Z < 1$, będzie trochę mniejsza niż dostarczone ciepło, czyli że zmianie ulec musiała także energia wewnętrzna. Energia wewnętrzna gazu rzeczywistego zależy nie tylko od temperatury, ale także od ciśnienia.

2.2. Praca wykonywana przez gaz doskonały przy stałej objętości i stałym ciśnieniu

Ponieważ praca w przemianie gazu doskonałego będzie równa:

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} P dV,$$

dla przemiany izobarycznej (przy stałym ciśnieniu) przed całką można wynieść ciśnienie P .
Zatem:

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) = P\Delta V.$$

Dla przemiany izochorycznej (przy stałej objętości):

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = 0,$$

przy stałej objętości tłok nie porusza się, a więc praca wykonywana przez tłok będzie równa zero.

Sprawdzian. Gaz doskonały, którego początkowe ciśnienie wynosi 3 kPa, zajmuje objętość równą 4 m³. W tabeli podano wartości ciśnienia i objętości gazu (w tych samych jednostkach) na zakończenie pięciu różnych procesów. Dla którego z tych procesów punkty odpowiadające stanowi początkowemu i końcowemu leżą na tej samej izotermie?

	a	b	c	d	e
P (kPa)	12	6	5	4	1
V (m³)	1	2	7	3	12

Odp. a, b, d, e

Zadanie. W cylindrze znajduje się 12 L tlenu o temperaturze 20°C pod ciśnieniem 15 atm. Gaz ogrzewamy do temperatury 35°C i sprężamy do objętości 8,5 L. Jakie jest końcowe ciśnienie gazu wyrażone w atmosferach? Użyj równania stanu gazu doskonałego. Zweryfikuj obliczenia używając modelu gazu rzeczywistego Lee-Keslera. Skorzystaj z programu TEST; znajdź P2 bezpośrednio i wylicz z równania stanu gazu doskonałego uwzględniając poprawki na Z1 i Z2 znalezione przy pomocy programu TEST.

Rozwiązanie.

Dla gazu idealnego:

$$P_1 V_1 = n \bar{R} T_1$$

$$P_2 V_2 = n \bar{R} T_2$$

$$\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{n \bar{R} T_2}{n \bar{R} T_1}$$

$$P_2 = P_1 \frac{V_1}{V_2} \frac{T_2}{T_1} = 15 \frac{12}{8,5} \frac{(273 + 35)}{(273 + 20)} = 15 \cdot 1,411 \cdot 1,05 = 22,25 \text{ atm}$$

Wynik z programu TEST dla modelu PG $P_2 = 22.26 \text{ atm}$

Dla gazu rzeczywistego:

Z programu TEST (model RG), $Z_1 = 0,98921$, $m = 0,24208 \text{ kg}$, $Z_2 = 0,98759$, $P_2 = 22,224 \text{ atm}$

Z równania stanu gazu doskonałego z poprawką na Z_1 i Z_2 :

$$P_2 = P_1 \frac{V_1}{V_2} \frac{T_2}{T_1} \frac{Z_2}{Z_1} = 15 \frac{12}{8,5} \frac{(273 + 35)}{(273 + 20)} \frac{0,98759}{0,98921} = 15 \cdot 1,411 \cdot 1,05 = 22,25 \text{ atm} = 0,9984 = 22,21 \text{ atm}$$

Wyniki są zgodne.

Zadanie. Jeden mol tlenu jest rozprężany izotermicznie w temperaturze 310 K od objętości początkowej $V_1 = 12 \text{ L}$ do objętości końcowej $V_2 = 19 \text{ L}$. Jaką pracę wykona gaz podczas rozprężania? Wykonaj obliczenia dla gazu doskonałego, zweryfikuj dla gazu rzeczywistego używając programu TEST.

Rozwiązanie.

Dla gazu doskonałego:

$$\Delta W = n \bar{R} T \ln \frac{V_2}{V_1} = 8,3145 \times 310 \times \ln \frac{19}{12} = 2577,50 \times 0,4595 = 1184,44 \text{ J}$$

dla gazu rzeczywistego:

$$\Delta W = n Z_{sr} \bar{R} T \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{2} (0,99872 + 0,99903) \times 1184,44 \text{ J} = 0,998875 \times 1184,44 = 1183,11 \text{ J}$$

Wykonana praca będzie dla gazu rzeczywistego niższa o ok. 1,3 J