

Wykład 7

1. Entalpia układu termodynamicznego

1.1. Entalpia; odwracalne izobaryczne rozprężanie gazu

1.2. Entalpia; adiabatyczne dławienie gazu dla przepływu ustalonego

1.3. Entalpia; nieodwracalne napełnianie gazem pustego zbiornika

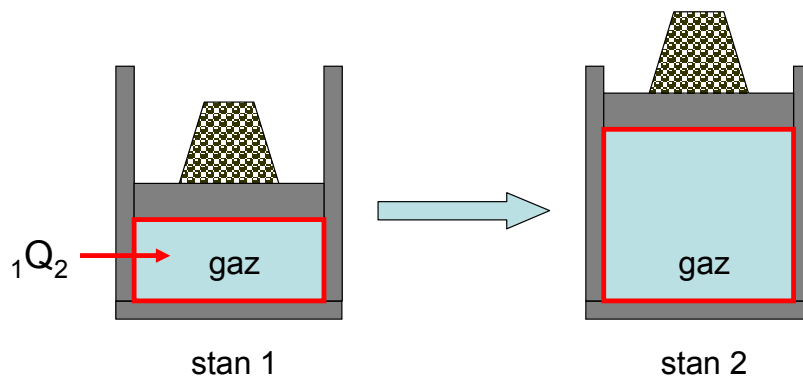
2. Trzy metody obliczeń entalpii gazu doskonałego i półdoskonałego z użyciem C_p

1. Entalpia układu termodynamicznego

Można mówić o entalpii układu termodynamicznego, nawet wtedy, gdy jest to układ otwarty w którym zmienia się ilość masy czynnika termodynamicznego zawartego w układzie. Zaczniemy od przypadku układu zamkniętego, ale nie izolowanego; masa czynnika zawartego w układzie jest stała, ale układ wymienia z otoczeniem energię w postaci ciepła i pracy (stosujemy podejście masy kontrolnej).

1.1. Entalpia; odwracalne izobaryczne rozprężanie gazu

O entalpii w przypadku podejścia masy kontrolnej mówiliśmy już przy okazji przemiany izobarycznej i ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu C_p w poprzednim wykładzie. Przemiana ta zachodziła w układzie pokazanym na Rys. 7.1



Rys. 7.1. Równowagowa przemiana gazu przy stałym ciśnieniu. Objętość kontrolna (czerwona ramka) zawiera masę kontrolną gazu stanowiącego rozpatrywany układ. Dostarczone do układu ciepło ${}_1Q_2$ powoduje zmianę stanu układu z 1 na 2. W trakcie przemiany gaz wykonuje pracę zmiany objętości.

Identyfikacja pracy w tym układzie nie stanowi żadnej trudności; mamy ruch osłony kontrolnej (tłoka), z którym wiąże się zmiana objętości. Mamy tutaj do czynienia z pracą zmiany objętości.

Z I zasady termodynamiki dla masy kontrolnej:

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

Praca może być wyliczona ze wzoru:

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

gdzie przy całkowaniu wykorzystaliśmy fakt stałości ciśnienia.

Mamy zatem, po podstawieniu do I zasady:

$${}_1Q_2 = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = U_2 + P_2 V_2 - U_1 - P_1 V_1 = H_2 - H_1 \quad (1)$$

gdzie, jak poprzednio, wprowadziliśmy entalpię układu H :

$$H = U + PV$$

Wielkość:

$$h = \frac{H}{m} = u + Pv,$$

będziemy nazywali entalpią właściwą. We wzorze tym u i v to energia wewnętrzna właściwa i objętość właściwa, a P to jak zawsze ciśnienie. Jedną z przyczyn wprowadzenia entalpii jest także fakt, że w niektórych tablicach podawane są wartości entalpii a nie energii wewnętrznej. Gdyby się tak zdarzyło, możemy wyliczyć wartość u ze wzoru:

$$u = h - Pv$$

Spotyka się także interpretację entalpii jako rodzaju „całkowitej energii” układu o objętości V . Bierze to się stąd, że licząc „całkowitą” energię takiego układu 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 jeśli mamy równowagę mechaniczną) 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.

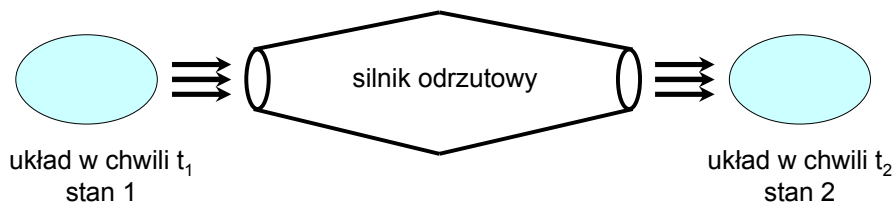
Podsumowując, w przemianie izobarycznej dostarczane ciepło powoduje wzrost entalpii gazu; choć ciśnienie jest stałe ale rośnie objętość; zatem rośnie zarówno energia wewnętrzna gazu (rośnie temperatura) jak i człon PV , zgodnie ze wzorem (1) $\Delta Q = \Delta H$.

Entalpia H jest funkcją stanu, podobnie jak energia E i U (energia E oprócz energii wewnętrznej U zawiera także energię kinetyczną i potencjalną czynnika.).

1.2. Entalpia; adiabatyczne dławienie gazu dla przepływu ustalonego

Rozpatrzmy teraz entalpię w układzie otwartym. W układzie otwartym możemy stosować podejście masy kontrolnej lub objętości kontrolnej. Oba podejścia pokazane są na Rys. 7.2.

a) masa kontrolna



b) objętość kontrolna



Rys. 7.2. Urządzenie cieplne (w tym przypadku silnik odrzutowy) i czynnik termodynamiczny.

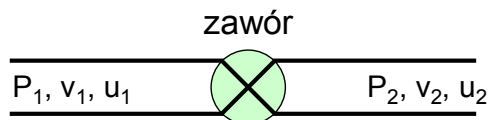
a) w podejściu masy kontrolnej śledzimy stan układu, którym jest porcja gazu, od momentu wejścia do urządzenia (czas t_1) do momentu wyjścia z urządzenia (czas t_2).

b) w podejściu objętości kontrolnej śledzimy zmiany zachodzące w objętości kontrolnej w czasie. W objętości kontrolnej znajduje się urządzenie cieplne i przepływający przez nie czynnik termodynamiczny, które stanowią układ. W czasie t do $t + \Delta t$ do układu wpływa wlotem masa Δm_i , i jednocześnie układ opuszcza przez wylot masa Δm_e . Wszelka wymiana masy i energii z otoczeniem musi być uwzględniona w bilansie.

Zastosujemy podejście masy kontrolnej do adiabaticznego dławienia gazu w przepływie ustalonym. Jak się przekonamy pojęcie entalpii jest bardzo pożyteczne w przypadku układów otwartych z przepływem.

Rozpatrywany układ pokazany jest na Rys. 7.3. Gaz przepływa przez zawór dławiący umieszczony w rurze, która przepływa gaz. Jest to przykład układu otwartego, stacjonarnego o ustalonym przepływie, a zatem parametry gazu na wejściu, P_1 (ciśnienie) v_1 (objętość właściwa) i u_1 (energia wewnętrzna właściwa) i na wyjściu, P_2 , v_2 , u_2 , przy czym $P_2 < P_1$ nie zmieniają się w czasie.

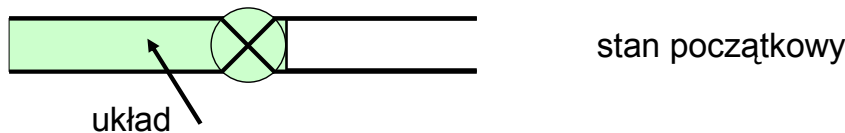
Działanie tego typu układu (dławik) powoduje, dzięki oporowi stawianemu przez zawór, spadek ciśnienia za zaworem.



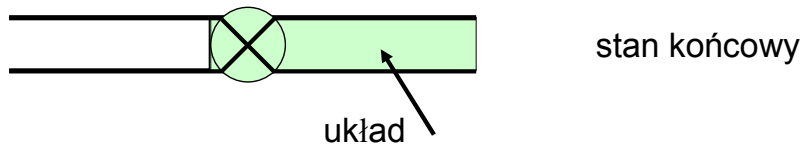
Rys. 7.3. Adiabaticzny przepływ gazu przez rurę z zaworem dławiącym. Za zaworem ciśnienie gazu jest niższe niż przed zaworem.

W ujęciu masy kontrolnej układ stanowi pewna porcja gazu, która przepływa przez zawór.

Stan początkowy układu będzie stanowić gaz przed zaworem:

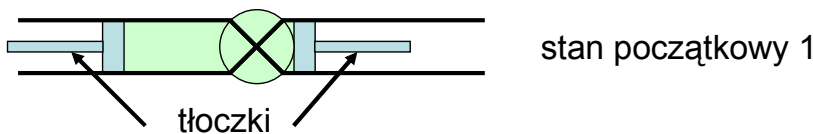


a końcowy, gaz za zaworem:

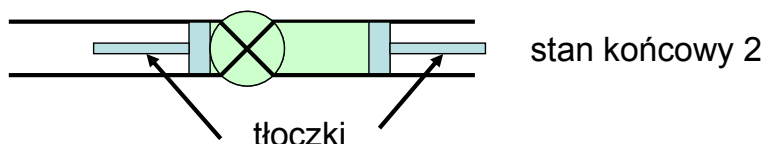


przy czym zawór, w którym przyjmujemy, że znajduje się pomijalnie mało gazu, włączamy zarówno do stanu początkowego jak i końcowego (za chwilę będzie jasne dlaczego).

Dla uściślenia opisu wprowadzimy konfigurację równoważną; wydzielimy pewną masę (masę kontrolną m) a pozostały gaz zastąpimy tłoczkami:



i



Jest teraz jasne, dlaczego gaz w zaworze musi należeć do obu stanów; trudno sobie wyobrazić przepychanie tłoczków przez zawory.

I zasada termodynamiki dla masy kontrolnej będzie wyglądała następująco:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -{}_1W_2$$

gdyż proces jest adiabatyczny i nie ma wymiany ciepła z otoczeniem. Zakładamy także, że pominąć można energię potencjalną i kinetyczną gazu płynącego przez zawór.

Oczywiście:

$$U_1 = mu_1, \quad U_2 = mu_2, \dots$$

Patrząc na konfigurację równoważną jest też oczywiste, że na układzie (masie kontrolnej) jest wykonywana praca przez lewy tłoczek, natomiast układ popychając prawy tłoczek i wykonuje pracę zmianą objętości.

Jeśli objętość porcji gazu o masie m przed wejściem (stan 1) jest $V_1 = mv_1$ to przepchnięcie tej porcji gazu przez otwór będzie wymagało pracy $P_1 V_1$ wykonanej przez lewy tłoczek, z drugiej zaś strony, układ, popychając tłoczek prawy, wykona pracę $P_2 V_2$, a zatem praca netto, wykonana przez układ i związana z rozpatrywaną porcją gazu o masie m wyniesie:

$${}_1W_2 = P_2 V_2 - P_1 V_1.$$

Można to uzasadnić tak, że „przepchnięcie” danej porcji gazu przez zawór odbywa się na koszt otoczenia, wymuszającego przepływ gazu (np. przy pomocy pracy pompy lub kosztem energii wewnętrznej gazu w większym zbiorniku).

Mamy zatem:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -{}_1W_2 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

lub:

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

co jest równoważne:

$$H_2 = H_1.$$

W procesie adiabatycznego dławienia gazu przez zawór 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 . Często używa się też terminu praca napełniania ($P_1 V_1$) i pracy opróżniania ($P_2 V_2$). Prace napełniania i opróżniania, które powinny być uwzględnione w bilansie energetycznym, wiążą się w naturalny sposób z entalpią.

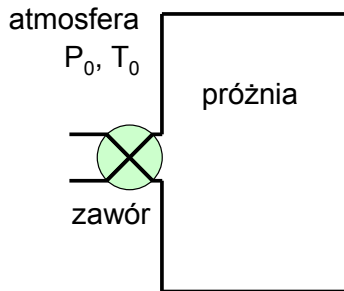
Wniosek. W procesie adiabatycznego dławienia entalpia gazu przed i za zaworem dławiącym jest zachowana. Wykonanie pracy przepływu odbywa się kosztem energii wewnętrznej gazu.

1.3. Entalpia; nieodwracalne napełnianie gazem pustego zbiornika

Zajmiemy się teraz kolejnym przykładem pokazującym użyteczność entalpii; będzie to układ otwarty ale tym razem niestacjonarny. Rozważymy napełnianie gazem pustego zbiornika. Warto zwrócić uwagę, że proces taki jest procesem nieodwracalnym, podobnym do rozprężania swobodnego (wykład 2).

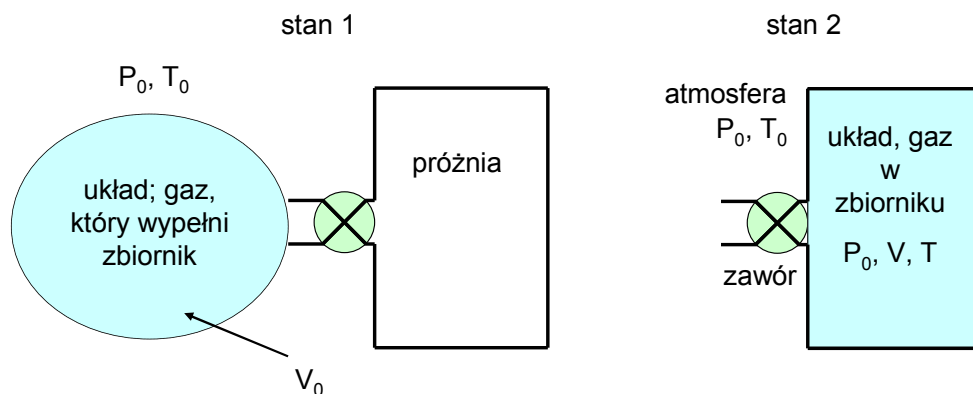
W przykładzie, który rozważymy, napełniamy pusty, odpompowany zbiornik zamknięty zaworem, powietrzem atmosferycznym otaczającym zbiornik, o ciśnieniu P_0 i temperaturze T_0 . Przykład ten jest równoważny sytuacji w której napełniamy gazem zbiornik mały czerpiąc gaz ze zbiornika o znacznie większej pojemności, tak, że w trakcie procesu parametry gazu wpływającego do napełnianego zbiornika nie zmieniają się wskutek jego ubytku. Zakładamy

także, że napełniany zbiornik jest izolowany termicznie i nie ma wymiany ciepła z otoczeniem (z atmosferą). Pytanie, na które będziemy szukali odpowiedzi to, czy temperatura w napełnianym zbiorniku będzie wyższa czy niższa od temperatury otaczającego powietrza, T_0 ?



Rys. 7.4. Napełnianie pustego zbiornika powietrzem atmosferycznym.

Zastosujemy podejście masy kontrolnej, podobnie jak w poprzednim przypadku. Na Rys. 7.5. pokazujemy sytuację dla stanu 1 masy kontrolnej (pusty zbiornik, masa kontrolna, czyli układ, na zewnątrz zbiornika, parametry gazu P_0, T_0, V_0) i dla stanu 2 (zbiornik pełny, parametry gazu P_0, T i V).



Rys. 7.5. Stan początkowy i końcowy masy kontrolnej (gazu, który wypełni zbiornik).

Zbiornik jest izolowany, nie ma zatem wymiany ciepła z otaczającym zbiornik powietrzem. Jest wykonywana praca przetłaczania (napełniania), choć praca opróżniania jest zero (po napełnieniu gaz nie opuszcza zbiornika).

Z pierwszej zasady:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -{}_1W_2$$

a praca przetłaczania:

$${}_1W_2 = -P_0 V_0.$$

Po podstawieniu:

$$\Delta U = P_0 V_0$$

$$U_2 - U_1 = P_0 V_0$$

$$U_2 = U_1 + P_0 V_0$$

W trakcie procesu otoczenie wykonało pracę na układzie. A więc energia wewnętrzna układu wzrosła, $U_2 > U_1$, o wyraz $P_0 V_0$. To oznacza, że temperatura T musi być wyższa od T_0 .

Ponieważ:

$$H = U + PV$$

mamy także:

$$H_1 = U_1 + P_0 V_0 = U_2 + 0 = H_2$$

gdyż można uważać, że gaz w zbiorniku, który był przed napełnieniem pusty, nie ma wyrazu „PV”.

Do problemów poruszonych wyżej, układów otwartych jedno- lub dwustronnie, stacjonarnych i niestacjonarnych powrócimy trochę później, stosując podejście objętości kontrolnej. Otrzymamy te same zależności.

2. Trzy metody obliczeń entalpii gazu doskonałego i półdoskonałego z użyciem C_P

Wyznaczenie entalpii gazu doskonałego 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:

$$h(T) = h(T_0) + \int_{T_0}^T c_P dT ;$$

i

$$h(T) - h(T_0) = \int_{T_0}^T c_P dT$$

Pierwsza metoda

Metoda dla gazów, dla których 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 stosowności. Na przykład dla N_2 :

$$C_P \text{ (kJ / kmol} \cdot \text{K)} = 39.060 - 512.790^{-1.5} + 1072.70^{-2} - 820.400^{-3}$$

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 1

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)

Przyjmijmy c_p z tabeli A.5 (SBvW) dla 25°C, $c_p = 0.922 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$. Wówczas $h_2 - h_1 = c_p(T_2 - T_1) = 0.922 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K} \cdot 1200 \text{ K} = 1206.4 \text{ kJ}$. Ponieważ $c_p = c_v + R$ mamy $u_2 - u_1 = h_2 - h_1 - R\Delta T = 1206.4 - 8.3145/32 \cdot 1200 = 1206.4 - 311.8 = 894.6 \text{ kJ}$. 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 $h_2 - h_1 = 1285.7 \text{ kJ/kg}$ a $u_1 - u_2 = 973.9 \text{ kJ/kg}$.

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: 1266,4 kJ/kg, dla energii wewnętrznej 954,6 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: $h_2 - h_1 = (h_{1500} - h_{300})/32 = 1267,1 \text{ kJ/kg}$ i $u_2 - u_1 = 1267,1 - 311,8 = 955,3 \text{ kJ/kg}$

Przykład 2

Molekularny azot w cylindrze z tłokiem o objętości początkowej 0.1m^3 , ciśnieniu 150kPa , temperaturze 25°C sprężamy przesuwając tłok do uzyskania ciśnienia 1 MPa . Temperatura końcowa azotu wyniosła 150°C , a praca wykonana przez tłok wyniosła 20 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 $4,22\text{ kJ}$ energii do otoczenia.