

WYBRANE ZAGADNIENIA Z TERMODYNAMIKI TECHNICZNEJ

1. WIADOMOŚCI WSTĘPNE

1.1. Przedmiot i zakres termodynamiki technicznej

Termodynamika jest działem fizyki, który zajmuje się zjawiskami cieplnymi zachodzącymi w dostatecznie dużych zbiorowiskach cząstek materii. Pojedyncze atomy, cząstki, elektrony lub fotony nie mogą być przedmiotem rozważań termodynamiki.

Stosuje się dwie metody badania zjawisk termodynamicznych: statystyczną i fenomenologiczną. Termodynamika statystyczna z góry zakłada cząsteczkową budowę materii, tzn. fakt, że każde ciało składa się z cząsteczek i atomów działających wzajemnie na siebie. Zachowanie się takiego ciała może więc być opisane wielkościami charakteryzującymi stan cząsteczek, a więc np. składowymi prędkościami i współrzędnymi punktów położenia cząsteczek. Jest to **mikroskopowy** opis ciała, wymagający znajomości ogromnej liczby parametrów w każdej chwili. Opis taki byłby niedogodny i niemożliwy do praktycznego użycia, gdyby nie metody statystyczne, pozwalające na wprowadzenie znacznych uproszczeń. Termodynamika statystyczna pozwala wyjaśnić znaczenie fizyczne wielu pojęć termodynamicznych oraz pozwala wyliczyć niektóre wielkości (np. właściwą pojemność cieplną gazów) na podstawie znajomości budowy cząsteczek.

Termodynamika fenomenologiczna abstrahuje od molekularnej struktury ciał i mechanizmu procesów molekularnych, a opiera się jedynie na **makroskopowym** opisie ciała, będącego przedmiotem rozważań. Przy przejściu od opisu mikroskopowego do makroskopowego, traktującego rozważany układ jako całość, bez wnikania w jego strukturę wewnętrzną, pewne parametry ulegają uśrednieniu, inne znikają. W rezultacie opis matematyczny upraszcza się i stan układu, może być określony w sposób jednoznaczny pewną, stosunkową niewielką liczbą parametrów.

W termodynamice można wyróżnić trzy kierunki: termodynamikę teoretyczną, chemiczną i techniczną. **Termodynamika techniczna szczególnie nacisk kładzie na przemiany energetyczne zachodzące w maszynach cieplnych.** Klasyczny ciąg przemian energetycznych realizowanych w maszynach cieplnych polega na przetworzeniu energii chemicznej paliwa poprzez reakcję utleniania w ciepło spalin, które drogą bezpośrednią lub pośrednią (przekazując innemu nośnikowi energii ciepło drogą wymiany ciepła) jest zamieniane na energię

mechaniczną. **Ten sposób przetwarzania energii jest uwzględniony w niniejszym opracowaniu.**

1.2. Podstawowe pojęcia

1.2.1. Czynniki termodynamiczne

Przekształcanie energii w zakresie termodynamiki dokonuje się za pomocą nośnika energii, którym w ogólnym przypadku jest płyn. Może on występować w zależności od warunków, w różnych stanach skupienia: w postaci gazu, pary i cieczy. Nośnik energii będący obiektem badań termodynamicznych nazwano **czynnikiem termodynamicznym**.

Charakterystyka czynnika termodynamicznego wymaga podania jego nazwy, która określa czy jest to jedynie pierwiastek chemiczny, czy związek chemiczny, czy też mieszanina pierwiastków i związków. Nazwa informuje więc o istocie materii, którą reprezentuje czynnik termodynamiczny. Pełna charakterystyka czynnika konieczna dla potrzeb termodynamicznych zawiera obok nazwy, warunki w jakich czynnik znajduje się, a więc jest określone ciśnienie i temperatura. W zależności od warunków fizycznych jest określany stan czynnika. I tak np. tlen w warunkach ciśnienia barometrycznego i temperatury otoczenia jest gazem, podczas gdy pod wysokim ciśnieniem i w niskiej temperaturze staje się cieczą. Natura chemiczna nie jest zależna od warunków fizycznych. Ze względu na wykorzystanie możliwości opisu czynnika termodynamicznego w danym stanie przyjęto w termodynamice podział na:

- gaz doskonały,
- gaz półdoskonały,
- gaz rzeczywisty.

Gaz doskonały podlega nałożonym na niego warunkom fizycznym, które pozwalają na zapis jego stanu w postaci równania matematycznego i w konsekwencji na łatwy opis zmian stanu.

Gaz półdoskonały różni się od doskonałego jedynie zmiennością ciepła właściwego.

Gaz rzeczywisty nie podlega warunkom nałożonym na gaz doskonały i dlatego zapis jego stanu termodynamicznego jest utrudniony.

1.2.2. Układ termodynamiczny

Przystępując do badania dowolnego zjawiska fizycznego należy dokładnie określić przedmiot badań. W tym celu wyodrębnia się z otaczającej rzeczywistości obiekt – ciało fizyczne i nazywa go układem fizycznym. Układ fizyczny wyodrębniony do rozważań cieplnych nazwano układem termodynamicznym.

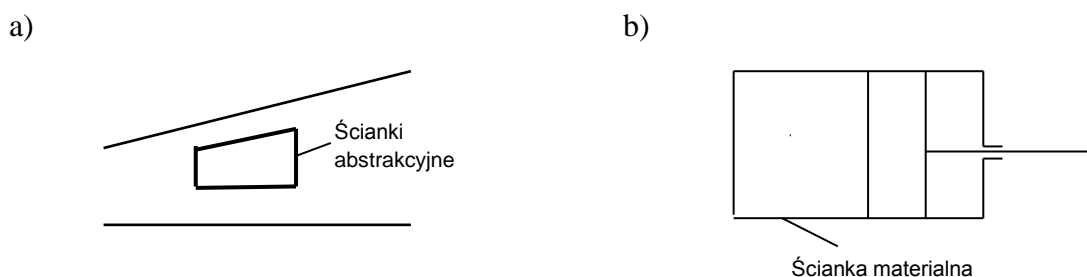
Układ termodynamiczny jest to część przestrzeni wyodrębniona za pomocą abstrakcyjnej (pomyślanej) osłony nazywanej osłoną bilansową, ze względu na jej zastosowanie przy sporządzaniu bilansów substancji i energii. Wielkość i kształt przestrzeni ograniczonej osłoną bilansową może ulegać zmianie, a ponadto rozpatrywany układ może zmieniać swoje położenie. Przestrzeń poza wyodrębnionym układem jest jego otoczeniem. Układ termodynamiczny może być zamknięty, otwarty lub odosobniony.

Układ termodynamiczny jest **zamknięty**, jeśli nie dopływa do niego ani z niego nie odpływa materia.

Układ termodynamiczny jest **otwarty**, jeśli przez osłonę bilansową przepływa materia. Wówczas ilość materii zawartej wewnątrz osłony bilansowej jest w zasadzie zmienna. Ilość materii dopływającej do układu otwartego może być jednak równa ilości materii odpływającej.

Układ termodynamiczny jest **odosobniony**, jeśli nie występuje przekazywanie materii i energii przez osłonę bilansową.

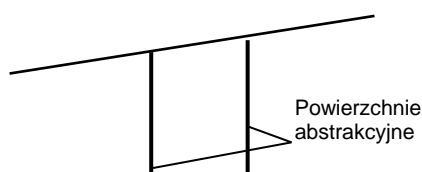
Przykłady układów termodynamicznych zamkniętych są przedstawione na rys. 1.



Rys. 1. Układy termodynamiczne zamknięte

Rys.1a przedstawia strumień przepływającego płynu w którym została myślowo wydzielona jego część za pomocą ścianki myślowej, abstrakcyjnej. Jeśli ta wydzielona część będzie zawierała stale te same cząsteczki płynu i będzie poruszać się wraz z płynem, to rozpatrywany układ będzie układem zamkniętym.

Układ pokazany na rys. 1.b stanowi masa płynu zamknięta w cylindrze z tłokiem, przy czym zarówno tłok jak i cylinder nie pozwalają na przepływ substancji. Układ jest ograniczony ściankami materialnymi i stanowi układ zamknięty.



Rys.2. Układ termodynamiczny otwarty

Przykład układu otwartego jest przedstawiony na rys. 2. Jest to strumień przepływającego płynu, w którym została wydzielona pewna objętość dwoma abstrakcyjnymi, nieruchomymi powierzchniami. Przez te powierzchnie, a więc przez granice układu, może dopływać i odpływać substancja materialna. Układ jest otwarty.

Układ charakteryzują jego parametry. **Parametrami układu termodynamicznego** nazywa się wielkości określające stan układu będące wielkościami obserwowalnymi lub mierzalnymi. Do typowych parametrów układów termodynamicznych zalicza się: ciśnienie, temperaturę, energię wewnętrzną.

Stan układu jest jednoznacznie określony wartościami wszystkich parametrów termodynamicznych. Określenie, że stany dwóch układów są identyczne oznacza, że wartości wszystkich parametrów termodynamicznych obu układów są jednakowe.

Termodynamika klasyczna zajmuje się tylko analizą stanów równowagi i zjawisk występujących przy przejściu z jednego stanu równowagi do drugiego. Stanem **równowagi termodynamicznej** nazywa się taki stan, który ustala się samorzutnie w czasie w układzie odizolowanym od oddziaływań zewnętrznych i pozostaje niezmienny w czasie, jeśli nie występują oddziaływania zewnętrzne, tzn. gdy parametry stanu tego układu nie ulegają zmianie w czasie. W stanie równowagi termodynamicznej są spełnione przede wszystkim trzy warunki równowagi: równowaga mechaniczna (równowaga sił), równowaga termiczna (równość temperatur) i równowaga chemiczna. Jeśli układ nie jest w stanie równowagi termodynamicznej, to jednoznaczne określenie parametrów niektórych parametrów stanu może nie być możliwe. Na przykład nie można jednoznacznie określić temperatury w układzie podlegającym intensywnym reakcjom chemicznym.

1.2.3. Parametry stanu układu

Stan układu określają **parametry stanu**. Są to takie makroskopowe wielkości fizyczne dotyczące danego układu, których wartość można określić na podstawie pomiaru.

O tym czy dana wielkość fizyczna jest parametrem stanu czy nie, rozstrzyga to, czy jej przyrost przy przejściu z jednego stanu układu do drugiego zależy wyłącznie od tych stanów czy od sposobu przejścia układu od stanu pierwszego do drugiego.

Parametrem stanu jest wielkość fizyczna, której przyrost zależy wyłącznie od stanów układu (np. ciśnienie i temperatura).

Wielkość fizyczna, której przyrost zależy od sposobu przejścia z jednego stanu do drugiego nie jest parametrem stanu (np. praca i ciepło).

Podstawowymi parametrami koniecznymi do pełnego opisu stanu termodynamicznego układu jest **objętość właściwa, temperatura i ciśnienie**.

Objętość właściwa

Objętość właściwa jest stosunkiem objętości czynnika do jego masy, czyli:

$$v = \frac{V}{M} \left[\frac{m^3}{kg} \right]$$

gdzie: $V [m^3]$ – objętość czynnika, $M [kg]$ – masa czynnika.

Temperatura

Temperatura określa stan cieplny czynnika termodynamicznego i jest miarą energii bezładnego ruchu cząsteczek. Jest parametrem stanu określającym zdolność do przekazywania ciepła. Wyraża się ją w stopniach wynikłych ze skali Celsjusza. W termodynamice oprócz skali temperatur Celsjusza stosuje się skalę bezwzględną Kelvina. Wielkość stopnia na obu skalach jest taka sama, inny jest jedynie punkt zerowy. Temperaturze $0^\circ C$ odpowiada na skali bezwzględnej $273,15 K$. Jeśli mierzy się temperaturę $t^\circ C$ na skali Celsjusza, to odpowiadającą jej temperaturę bezwzględną otrzymuje się ze wzoru:

$$T = (t + 273,15) [K]$$

Przyrost temperatury na obydwu skalach wyraża ta sama liczba. W równaniach termodynamicznych z reguły temperaturę podstawia się w kelwinach [K].

Ciśnienie

Ciśnienie p jest to stosunek siły wywieranej przez płyn (ciecz lub gaz) na pewną powierzchnię do pola tej powierzchni.

$$p = \frac{P}{F} \left[\frac{N}{m^2} \right]$$

gdzie: $P [N]$ – siła wywierana przez płyn, $F [m^2]$ – pole powierzchni na którą działa siła P .

W układzie SI jednostką siły jest niuton N. Jest to siła, która masie 1 kg nadaje przyspieszenie $1 m/s^2$, a więc:

$$1 N = 1 \frac{kg \cdot m}{s^2}$$

Jednostką ciśnienia jest paskal Pa:

$$1 Pa = \frac{N}{m^2}$$

Ciśnienie jest wielkością mierzalną. Przyrządy do pomiaru ciśnienia wyższego od atmosferycznego są nazywane manometrami. Manometry wskazują tzw. nadciśnienie p_m , czyli różnicę ciśnienia między mierzonym ciśnieniem bezwzględnym p (odniesionym do

bezwzględnej próżni) a ciśnieniem bezwzględnym otoczenia (ciśnieniem barometrycznym) p_b . Ciśnienie wskazywane przez manometr jest nazywane często ciśnieniem manometrycznym p_m . Ciśnienie bezwzględne wyższe od atmosferycznego określa wzór:

$$p = p_m + p_b$$

Przyrządy do pomiaru ciśnienia niższego od atmosferycznego są nazywane wakuometrami. Wskazują tzw. podciśnienie, czyli różnicę między ciśnieniem atmosferycznym a mierzonym ciśnieniem bezwzględnym. Ciśnienie bezwzględne niższe od atmosferycznego określa wzór:

$$p = p_b - p_w$$

1.3. Podstawowe określenia

Jednostka masy atomowej:

1/12 masy atomu węgla ^{12}C równa w przybliżeniu $1,6610^{-24}$ g – przyjęta od 1962 roku jako jednostka mas atomowych.

Masa atomowa względna:

Stosunek średniej masy atomu danego pierwiastka do 1/12 masy atomu węgla ^{12}C . Np. dla tlenu masa atomowa względna wynosi 16.

Masa cząsteczkowa względna:

Stosunek średniej masy cząsteczki danego pierwiastka lub związku chemicznego do 1/12 masy atomu węgla ^{12}C , a więc suma mas atomowych względnych wszystkich atomów wchodzących w skład cząsteczki. Np. dla tlenu O_2 : masa cząsteczkowa względna $m_{\text{cw}}=2 \cdot 16=32$, masa cząsteczki tlenu $m_{\text{O}_2}=1,66 \cdot 10^{-24} \cdot 32 = 5,312 \cdot 10^{-23}$ g ; dla dwutlenku węgla CO_2 : masa cząsteczkowa względna $m_{\text{cw}} = 1 \cdot 12 + 2 \cdot 16 = 44$, masa cząsteczki dwutlenku węgla $m_{\text{CO}_2} = 1,66 \cdot 10^{-24} \cdot 44 = 7,304 \cdot 10^{-23}$ g.

Mol:

Jest to ilość substancji układu zawierającego liczbę cząsteczek równą liczbie atomów zawartych w masie 0,012 kg węgla ^{12}C .

Kilomol jest jednostką tysiąc razy większą niż mol. $1 \text{ kmol} = 1000 \text{ mol}$

Liczba (stała) Avogadra:

Liczba cząsteczek zawartych w jednym molu jest dla wszystkich substancji jednakowa i wynosi $6,02283 \cdot 10^{23}$. Jest to tak zwana stała lub liczba Avogadra.

1 mol $\rightarrow 6,02283 \cdot 10^{23}$ cząsteczek – liczba Avogadra w odniesieniu do 1 mol

1 kmol $\rightarrow 6,02283 \cdot 10^{26}$ cząsteczek – liczba Avogadra w odniesieniu do 1 kmol

Masa kilomolowa M_μ [kg/kmol] – masa jednego kilomola gazu:

- wodoru H_2 : 2 kg/kmol

- tlenu O₂: 32 kg/kmol
- azotu N₂: 28 kg/kmol
- węgla C: 12 kg/kmol.

Znając masę kilomolową M_μ [kg/kmol] i liczbę kilomoli gazu n [kmol], można wyznaczyć masę gazu M [kg]:

$$M = n \cdot M_\mu \text{ [kg]}$$

Kilomolowa objętość właściwa:

$$v_\mu = \frac{V}{n} \left[\frac{m^3}{kmol} \right]$$

gdzie: n [kmol] - liczba kilomoli gazu, V [m³] – objętość gazu.

Kilomolową objętość właściwą gazu można również obliczyć następująco:

$$v_\mu = M_\mu \cdot v \left[\frac{m^3}{kmol} \right]$$

gdzie: M_μ [kg/kmol] - masa kilomolowa gazu, v [m³/kg] – objętość właściwa gazu.

Masa cząsteczki:

Masę jednej cząsteczki gazu można obliczyć dzieląc masę molową lub kilomolową przez stosowną liczbę Avogadra :

$$\text{- masa cząstki wodoru H}_2: \frac{2}{6,02283 \cdot 10^{26}} = 3,3207 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\text{- masa cząstki tlenu O}_2: \frac{32}{6,02283 \cdot 10^{26}} = 5,313 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\text{- masa cząstki azotu N}_2: \frac{28}{6,02283 \cdot 10^{26}} = 4,649 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\text{- masa cząstki węgla C: } \frac{12}{6,02283 \cdot 10^{26}} = 1,9924 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

Normalny metr sześcienny:

Normalny metr sześcienny [m_N³] oznacza ilość substancji zawartej w objętości 1m³ w normalnych warunkach fizycznych przy założeniu, że substancja zachowuje się jak gaz doskonały (lub półdoskonały), tj. podlega równaniu Clapeyrona. Jako fizyczne parametry normalne przyjmuje się:

- temperatura – $t_N = 0^\circ\text{C}$ ($T_N = 273 \text{ K}$),
- ciśnienie – $p_N = 101325 \text{ Pa}$.

W normalnych warunkach fizycznych 1 kmol każdego gazu doskonałego zajmuje objętość 22,42 m³, a zatem objętość kilomolowa każdego gazu doskonałego w normalnych warunkach fizycznych wynosi:

$$v_{\mu n} = 22,42 \left[\frac{m^3}{kmol} \right]$$