

2.5. Ciepło właściwe gazów doskonałych

Definicja ciepła właściwego:

Jest to ilość ciepła potrzebna do ogrzania jednostki masy substancji o 1°C.

W odniesieniu do 1 kg – ciepło właściwe kilogramowe; wyraża się w J/(kg·K).

W odniesieniu do 1 kmol – ciepło właściwe kilomolowe; wyraża się w J/(kmol·K).

Z kinetycznej teorii gazów wiadomo, że liczba atomów w cząsteczce wpływa na liczbę jej stopni swobody, tzn. na możliwość wykonywania różnych rodzajów ruchów: postępowego, obrotowego i drgającego. Im większa liczba atomów w cząsteczce, tym większa liczba stopni swobody. Zgodnie z zasadą ekwipartycji (równego podziału) energii w gazie doskonałym, energia rozkłada się równomiernie między poszczególne stopnie swobody.

W kinetycznej teorii gazów udowodniono, że właściwa kilomolowa pojemność cieplna gazów doskonałych przy stałej objętości $c_{\mu\nu} \left[\frac{J}{\text{kmol} \cdot K} \right]$ jest wielkością stałą, proporcjonalną do liczby stopni swobody cząsteczki gazu, i nie zależy od rodzaju gazu – a więc zależy tylko od ilości atomów składających się na cząsteczkę. Na jeden stopień swobody przypada pojemność cieplna $0,5 \cdot \bar{R}$, czyli:

$$c_{\mu\nu} = 0,5 \cdot f \cdot \bar{R} \left[\frac{J}{\text{kmol} \cdot K} \right]$$

gdzie: \bar{R} - uniwersalna stała gazowa,

f – liczba stopni swobody cząsteczki.

Liczba stopni swobody ruchu postępowego cząsteczek nie zależy od rodzaju cząsteczki (liczby atomów w cząsteczce) i wynosi trzy. Cząsteczka może poruszać się w przestrzeni w trzech prostopadłych do siebie kierunkach.

Liczba stopni swobody ruchu obrotowego cząstek zależy od ilości atomów w cząstce. Cząstki jednoatomowe gazu doskonałego nie mają energii kinetycznej ruchu obrotowego, w związku z założeniem nieskończenie małych rozmiarów (moment bezwładności cząsteczki względem dowolnej osi przechodzącej przez nią jest równy zero). Cząsteczki dwuatomowe mają budowę liniową i mogą obracać się dokoła dwóch osi prostopadłych do linii łączącej atomy, przechodzących przez każdy z atomów. Moment bezwładności względem osi przechodzącej przez oba atomy jest równy zero. Cząsteczki dwuatomowe mają więc dwa stopnie swobody ruchu obrotowego. Cząstki trój i więcej atomowe mają trzy stopnie swobody ruchu obrotowego.

Właściwa molowa pojemność cieplna gazów doskonałych przy stałej objętości wynosi więc:

Gazy jednoatomowe:

Liczba stopni swobody f : 3 (ruch postępowy - 3, ruch obrotowy - 0)

$$c_{\mu v} = \frac{1}{2} \cdot f \cdot \bar{R} = \frac{3}{2} \cdot \bar{R} = \frac{3}{2} \cdot 8314,7 = 12,47 \frac{kJ}{kmol \cdot K}$$

Gazy dwuatomowe:

Liczba stopni swobody f : 5 (ruch postępowy - 3, ruch obrotowy - 2)

$$c_{\mu v} = \frac{1}{2} \cdot f \cdot \bar{R} = \frac{5}{2} \cdot \bar{R} = \frac{5}{2} \cdot 8314,7 = 20,787 \frac{kJ}{kmol \cdot K}$$

Gazy trój i wieloatomowe:

Liczba stopni swobody f : 6 (ruch postępowy - 3, ruch obrotowy - 3)

$$c_{\mu v} = \frac{1}{2} \cdot f \cdot \bar{R} = \frac{6}{2} \cdot \bar{R} = \frac{6}{2} \cdot 8314,7 = 24,94 \frac{kJ}{kmol \cdot K}$$

Udowodniono również, że pomiędzy pojemnością cieplną przy stałej objętości $c_{\mu v}$ a pojemnością cieplną przy stałym ciśnieniu $c_{\mu p}$ zachodzi następująca zależność:

$$c_{\mu p} - c_{\mu v} = \bar{R} \quad (2.5.1)$$

zwana **równaniem Mayera**.

A zatem właściwa molowa pojemność cieplna gazów doskonałych przy stałym ciśnieniu wynosi:

- gazy jednoatomowe:

$$c_{\mu p} = c_{\mu v} + \bar{R} = \frac{5}{2} \bar{R} = 20,8 \frac{kJ}{kmol \cdot K}$$

- gazy dwuatomowe:

$$c_{\mu p} = c_{\mu v} + \bar{R} = \frac{7}{2} \bar{R} = 29,1 \frac{kJ}{kmol \cdot K}$$

- gazy trój i wieloatomowe:

$$c_{\mu p} = c_{\mu v} + \bar{R} = \frac{8}{2} \bar{R} = 33,3 \frac{kJ}{kmol \cdot K}$$

Ciepło właściwe (pojemność cieplna) przy stałym ciśnieniu jest zawsze większe od ciepła właściwego przy stałej objętości, a ich stosunek oznaczony symbolem k :

$$\frac{c_{\mu p}}{c_{\mu v}} = k \quad (2.5.2)$$

jest ważną wielkością w wielu zastosowaniach. Nosi nazwę wykładnika izentropy. I tak dla gazów doskonałych wykładnik izentropy k wynosi:

$$\text{- gazy jednoatomowe : } k = \frac{5}{3} = 1,666\dots$$

$$\text{- gazy dwuatomowe: } k = \frac{7}{5} = 1,4$$

$$\text{- gazy trój i wieloatomowe : } k = \frac{8}{6} = 1,333\dots$$

Znając masę kilomolową danego gazu można z molowego ciepła właściwego obliczyć ciepło właściwe odniesione do 1 kg materii:

$$c_p = \frac{c_{\mu p}}{M_\mu} \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$$

$$c_v = \frac{c_{\mu v}}{M_\mu} \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$$

Ciepło właściwe gazów doskonałych przy stałej objętości i stałym ciśnieniu, wyrażone w $\left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$, wynosi więc:

- gazy jednoatomowe:

$$c_v = \frac{3}{2} \frac{\bar{R}}{M_\mu} = \frac{3}{2} R \frac{J}{kg \cdot K} \quad c_p = \frac{5}{2} R \frac{J}{kg \cdot K} \quad k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1,66\dots$$

-gazy dwuatomowe:

$$c_v = \frac{5}{2} \frac{\bar{R}}{M_\mu} = \frac{5}{2} R \frac{J}{kg \cdot K} \quad c_p = \frac{7}{2} R \frac{J}{kg \cdot K} \quad k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{7}{5} = 1,4$$

-gazy trój i wieloatomowe:

$$c_v = \frac{6}{2} \frac{\bar{R}}{M_\mu} = \frac{6}{2} R \frac{J}{kg \cdot K} \quad c_p = \frac{8}{2} R \frac{J}{kg \cdot K} \quad k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{8}{6} = 1,33\dots$$

Równanie Mayera przyjmuje postać:

$$c_p - c_v = R \quad (2.5.3)$$

gdzie: $R \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$ - indywidualna stała gazowa,

$$a \quad \frac{c_p}{c_v} = k \quad (2.5.4)$$

Zależności (2.5.3) i (2.5.4) pozwalają określić pojemność cieplną przy stałym ciśnieniu i stałej objętości w zależności od k i R :

$$c_v = \frac{R}{k-1}$$

$$c_p = k \cdot c_v = \frac{k}{k-1} R$$

2.5.1. Ciepło właściwe roztworów gazów doskonałych

Ilość ciepła pochłoniętego przez gaz podczas ogrzewania pewnej jego ilości od temperatury T_1 do temperatury T_2 można ogólnie zapisać następująco:

$$Q = M \cdot c \cdot (T_2 - T_1) [J] \quad (2.5.5)$$

gdzie: M [kg] – masa ogrzewanego gazu, c [J/(kg·K)] – ciepło właściwe gazu, lub następująco:

$$Q = n \cdot c_\mu \cdot (T_2 - T_1) [J] \quad (2.5.6)$$

gdzie: n [kmol] – ilość kilomoli gazu, c_μ [J/(kmol·K)] – kilomolowe ciepło właściwe.

Jeśli ogrzewanie gazu odbywa się przy stałej objętości, to ciepło właściwe c w zależności (2.5.5) przyjmie wartość c_v a ciepło c_μ w zależności (2.5.6) przyjmie wartość $c_{\mu v}$. Jeśli ogrzewanie gazu odbywa się przy stałym ciśnieniu, to ciepło właściwe c w zależności (2.5.5) przyjmie wartość c_p a ciepło c_μ w zależności (2.5.6) przyjmie wartość $c_{\mu p}$.

Ilość ciepła pochłoniętą przez mieszaninę składającą się z gazu A, B, i C podczas ogrzewania od temperatury T_1 do temperatury T_2 można obliczyć jako sumę ciepł pochłoniętych przez te gazy:

$$Q_m = Q_A + Q_B + Q_C$$

Załóżmy, że pochłanianie ciepła odbywa się **przy stałej objętości**. Zapiszemy to następująco:

$$Q_{vm} = Q_{vA} + Q_{vB} + Q_{vC} = M_A \cdot c_{vA} \cdot (T_2 - T_1) + M_B \cdot c_{vB} \cdot (T_2 - T_1) + M_C \cdot c_{vC} \cdot (T_2 - T_1) = (M_A \cdot c_{vA} + M_B \cdot c_{vB} + M_C \cdot c_{vC}) \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.5.7)$$

Ciepło pochłonięte przez mieszaninę gazów można zapisać, wykorzystując równanie (2.5.5), następująco:

$$Q_{vm} = M_m \cdot c_{vm} \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.5.8)$$

gdzie: M_m – masa mieszaniny, c_{vm} – ciepło właściwe mieszaniny przy stałej objętości.

Porównując prawe strony równań (2.5.7) i (2.5.8) otrzymamy:

$$M_m \cdot c_{vm} \cdot (T_2 - T_1) = (M_A \cdot c_{vA} + M_B \cdot c_{vB} + M_C \cdot c_{vC}) \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.5.9)$$

Równanie (2.5.9) można przekształcić do następującej postaci:

$$c_{vm} = \frac{M_A}{M_m} \cdot c_{vA} + \frac{M_B}{M_m} \cdot c_{vB} + \frac{M_C}{M_m} \cdot c_{vC} = g_A \cdot c_{vA} + g_B \cdot c_{vB} + g_C \cdot c_{vC}$$

A zatem, ciepło właściwe mieszaniny przy stałej objętości wynosi:

$$c_{vm} = g_A \cdot c_{vA} + g_B \cdot c_{vB} + g_C \cdot c_{vC} \quad \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] \quad (2.5.10)$$

Zakładając, że pochłanianie ciepła odbywa się przy **stałym ciśnieniu** i dokonując takich samych przekształceń otrzymuje się zależność na ciepło właściwe mieszaniny przy stałym ciśnieniu:

$$c_{pm} = g_A \cdot c_{pA} + g_B \cdot c_{pB} + g_C \cdot c_{pC} \quad \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] \quad (2.5.11)$$

Stosując zapis molowy ciepła pochłanianego przy **stałej objętości**:

$$Q_{vm} = Q_{vA} + Q_{vB} + Q_{vC} = n_A \cdot c_{\mu vA} \cdot (T_2 - T_1) + n_B \cdot c_{\mu vB} \cdot (T_2 - T_1) + n_C \cdot c_{\mu vC} \cdot (T_2 - T_1) = (n_A \cdot c_{\mu vA} + n_B \cdot c_{\mu vB} + n_C \cdot c_{\mu vC}) \cdot (T_2 - T_1)$$

$$Q_{vm} = n_m \cdot c_{\mu vm} \cdot (T_2 - T_1)$$

i dokonując przekształceń otrzymuje się następującą zależność na kilomolowe ciepło właściwe mieszaniny przy stałej objętości:

$$c_{\mu vm} = z_A \cdot c_{\mu vA} + z_B \cdot c_{\mu vB} + z_C \cdot c_{\mu vC} \quad \left[\frac{J}{kmol \cdot K} \right] \quad (2.5.12)$$

W przypadku pochłaniania ciepła przy **stałym ciśnieniu** zależność na kilomolowe ciepło właściwe mieszaniny przy stałym ciśnieniu jest następująca:

$$c_{\mu pm} = z_A \cdot c_{\mu pA} + z_B \cdot c_{\mu pB} + z_C \cdot c_{\mu pC} \quad \left[\frac{J}{kmol \cdot K} \right] \quad (2.5.13)$$

Zależności (2.5.10) i (2.5.11) zapisuje się ogólnie następująco:

$$c_{vm} = \sum_{i=1}^k g_i \cdot c_{vi} \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$$

$$c_{pm} = \sum_{i=1}^k g_i \cdot c_{pi} \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] \quad (2.5.14)$$

a zależności (2.5.12) i (2.5.13) następująco:

$$c_{\mu vm} = \sum_{i=1}^k z_i \cdot c_{\mu vi} \left[\frac{J}{kmol \cdot K} \right] \quad c_{\mu pm} = \sum_{i=1}^k z_i \cdot c_{\mu pi} \left[\frac{J}{kmol \cdot K} \right] \quad (2.5.15)$$

2.6. Gazy półdoskonałe i ich ciepło właściwe

W zakresie ciśnień i temperatur występujących w wielu zagadnieniach technicznych, niektóre czynniki termodynamiczne spełniają dobrze równania gazu doskonałego, ale ich ciepło właściwe jest zmienne i zależy wyraźnie od temperatury. Tę grupę czynników nazwano gazami półdoskonałymi. Energia wewnętrzna gazu półdoskonałego jest większa niż gazu doskonałego o energię oscylacji (drżania atomów w cząsteczkach) i energię stanów elektronowych. Pełne wykorzystanie wzorów wyprowadzonych przy założeniach obowiązujących w przypadku gazu doskonałego następuje przez wprowadzenie pojęcia średniego ciepła właściwego dla tej grupy czynników termodynamicznych. Elementarny wkład ciepła można zapisać w postaci:

$$dq = c \cdot dT.$$

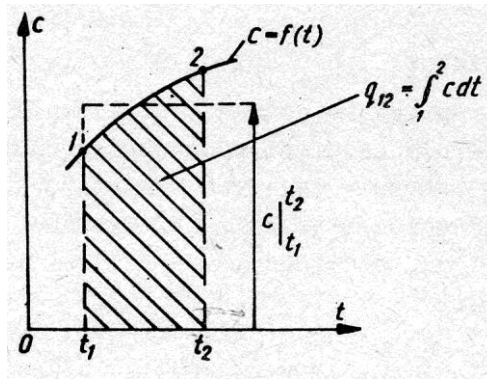
Wtedy współczynnik proporcjonalności c nazywa się rzeczywistym ciepłem właściwym:

$$c = \frac{dq}{dT} = \frac{dq}{dt},$$

ponieważ $dT = d(t + 273) = dt$.

W zagadnieniach technicznych używa się średniego ciepła właściwego obliczonego zgodnie ze wzorem

$$c \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{q_{12}}{t_2 - t_1} = \frac{\int_1^2 c \cdot dt}{t_2 - t_1} \quad (2.5.16)$$



Rys. 2.6.1. Sposób wyznaczania średniego ciepła właściwego

Na rys 2.6.1 podano sposób wyznaczania średniego ciepła właściwego. Wykres przedstawia zmianę rzeczywistego ciepła właściwego w funkcji temperatury. Zaznaczono na nim pole równe q_{12} . Nieregularną figurę przedstawiającą ciepło q_{12} można zamienić na prostokąt o tym samym polu i tej samej podstawie. Wysokość tego prostokąta przedstawia średnią pojemność cieplną właściwą (średnie ciepło właściwe) $c \Big|_{t_1}^{t_2}$ w przedziale temperatur od t_1 do t_2 . Przy sporządzaniu tablic średniej właściwej pojemności cieplnej zazwyczaj przyjmuje się $t_1 = 0^\circ\text{C}$. Tablice podają więc średnią pojemność cieplną właściwą $c \Big|_0^t$. Przy zastosowaniu wielkości $c \Big|_0^t$ do obliczenia ciepła pochłoniętego przez ciało w zakresie temperatur od t_1 do t_2 zakłada się, że 1 kg ciała o temperaturze t_1 °C został najpierw ochłodzony do 0°C , a następnie ogrzany do $t_2^\circ\text{C}$. W pierwszym etapie rozważane ciało oddało ciepło $c \Big|_0^{t_1} \cdot t_1$, w drugim etapie zaś pochłonęło ciepło $c \Big|_0^{t_2} \cdot t_2$. Wypadkowe ciepło pochłonięte przez 1 kg ciała wynosi więc

$$q_{12} = c \Big|_0^{t_2} \cdot t_2 - c \Big|_0^{t_1} \cdot t_1$$

Z równania (2.5.16) wynika

$$c \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{c \Big|_0^{t_2} \cdot t_2 - c \Big|_0^{t_1} \cdot t_1}{t_2 - t_1}$$

Jest to zależność wykorzystywana do oznaczania średniego ciepła właściwego w zakresie temperatur t_1 i t_2 .

W przypadku potrzeby obliczenia ciepła właściwego mieszaniny należy najpierw wyznaczyć ciepło właściwe składników w zakresie żądanych temperatur a następnie wyznaczyć ciepło właściwe mieszaniny według wzorów:

$$c_{\mu m} \Big|_{t_1}^{t_2} = \sum_{i=1}^k z_i \cdot c_{\mu i} \Big|_{t_1}^{t_2} \left[\frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right]$$

$$c_m \Big|_{t_1}^{t_2} = \sum_{i=1}^k g_i \cdot c_i \Big|_{t_1}^{t_2} \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

Przykład

Obliczyć średnie ciepło właściwe c_p i c_v tlenku węgla CO w zakresie temperatur 100°C i 1500°C , jeśli znane są wartości ciepła właściwego od 0°C do 100°C i od 0°C do 1500°C . Z tablic cieplnych odczytano:

$$c_p \Big|_0^{100} = 1,042 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad c_v \Big|_0^{100} = 0,745 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$c_p \Big|_0^{1500} = 1,173 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad c_v \Big|_0^{1500} = 0,876 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

stąd

$$c_p \Big|_{100}^{1500} = \frac{c_p \Big|_0^{1500} \cdot 1500 - c_p \Big|_0^{100} \cdot 100}{1500 - 100} = \frac{1,173 \cdot 1500 - 1,042 \cdot 100}{1500 - 100} = 1,178 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$c_v \Big|_{100}^{1500} = \frac{c_v \Big|_0^{1500} \cdot 1500 - c_v \Big|_0^{100} \cdot 100}{1500 - 100} = \frac{0,876 \cdot 1500 - 0,745 \cdot 100}{1500 - 100} = 0,885 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

ZADANIA

- Obliczyć ciepło właściwe izochoryczne i izobaryczne azotu N_2 .
Odp.: $c_p = 1050 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, $c_v = 750 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
- Podczas pewnej przemiany gaz doskonały został ogrzany od 100°C do 200°C , pobierając 130 kJ ciepła. Obliczyć ciepło właściwe gazu podczas tej przemiany, jeśli wiadomo, że ilość gazu wynosi $1,5 \text{ kg}$.
Odp.: $c = 867 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
- W pewnej przemianie 1 kg gazu oddał do otoczenia $Q = 37 \text{ kJ}$ ciepła. Wiadomo, że cały proces odbywał się przy stałym cieple właściwym $c = 650 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$. Obliczyć spadek temperatury gazu.
Odp.: $\Delta T = 57 \text{ K}$.
- Obliczyć ciepło właściwe jednoatomowego gazu doskonałego w przemianie politropowej o wykładniku $n = 2,1$. Stała gazowa $R = 208 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.
Odp.: $c = 122,9 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
- Ile ciepła wymienia z otoczeniem wodór w przemianie politropowej o wykładniku $m = 1,7$ realizowanej w zakresie temperatur od 300K do 500K . Potraktować wodór jako gaz doskonały.
Odp.: $q = 890,8 \text{ kJ/kg}$

6. Obliczyć ciepło właściwe tlenu przy stałym ciśnieniu i przy stałej objętości oraz przy przemianie politropowej o wykładniku 2. Potraktować tlen jako gaz doskonały.

Odp.: $c_p = 918,8 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$, $c_v = 656,3 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$, $c = 393,8 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$

7. Wyznaczyć ciepło właściwe izochoryczne jednoatomowego gazu doskonałego o masie kilomolowej $M_\mu = 40 \text{ kg/kmol}$. Na podstawie wyznaczonej wartości ciepła właściwego obliczyć stałą gazową tego gazu.

Odp.: $c_v = 315 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$, $R = 210 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$