

Jan Szargut

Katedra Teorii Maszyn Ciepłych

Wykres $(s, \ln T)$ gazów półdoskonałych

Autor wykazuje, że wykres (s, T) gazów półdoskonałych można uprościć przez wprowadzenie podziałki logarytmicznej na osi T . Dla wyznaczenia zmian entropii w dowolnych przemianach oraz zmian parametrów termicznych w przemianach izentropowych wystarczy nakreślić w układzie $(s, \ln T)$ dla każdego gazu jedną krzywą, która zależnie od nachylenia osi T może służyć jako izobara, izochora lub dowolna inna politropa.

W energetycznych urządzeniach przemysłowych ma się bardzo często do czynienia z gazami o stosunkowo wysokiej temperaturze i stosunkowo niskim ciśnieniu (spaliny w kotle parowym, gazy wylotowe różnego rodzaju pieców przemysłowych, czynnik obiegowy w agregatach turbin gazowych itp.). Gazy takie można z bardzo małym błędem traktować w obliczeniach termodynamicznych jako półdoskonałe, tj. można przyjąć, że ich energia wewnętrzna i entalpia zależą tylko od temperatury [1, str. 77].

$$u = F(T) = \int_0^T c_v \cdot dT + u_0 = c_v \Big|_0^T \cdot T + u_0 \text{ kcal/kg}^1 \quad (1)$$

$$i = \Phi(T) = \int_0^T c_p \cdot dT + u_0 = c_p \Big|_0^T \cdot T + u_0 \text{ kcal/kg}, \quad (2)$$

$c_v \Big|_0^T$ kcal/(kg · 1°) — średnie ciepło właściwe w stałej objętości w zakresie temperatur od 0 °K do T °K,

$c_p \Big|_0^T$ kcal/(kg · 1°) — średnie ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem w zakresie temperatur od 0 °K do T °K,

u_0 kcal/kg — wielkość stała, której przy rozpatrywaniu procesów fizycznych można przypisać dowolną wartość.

¹⁾ W artykule niniejszym zastosowano oznaczenia takie same jak w pracy *Ogólne zasady bilansowania energetycznego procesów chemicznych...* (por. zestawienie oznaczeń, str. 81).

Pod względem termicznym gazy półdoskonałe podlegają równaniu Clapeyrona

$$P \cdot v = R \cdot T \text{ kGm/kg.} \quad (3)$$

Entropię gazów półdoskonałych można obliczyć za pomocą wzorów

$$s = \int_{T_0}^T \frac{c_v \cdot dT}{T} + A \cdot R \cdot \ln v + s_0 = \varphi(T) + A \cdot R \cdot \ln v + s_0 \text{ kcal/(kg} \cdot 1^\circ), \quad (4)$$

$$s = \int_{T_0}^T \frac{c_p \cdot dT}{T} - A \cdot R \cdot \ln P + s'_0 = f(T) - A \cdot R \cdot \ln P + s'_0 \text{ kcal/(kg} \cdot 1^\circ), \quad (4a)$$

s_0, s'_0 kcal/(kg $\cdot 1^\circ$) – wielkości stałe, związane z sobą zależnością

$$s'_0 = s_0 + A \cdot R \cdot \ln (R \cdot T_0) \text{ kcal/(kg} \cdot 1^\circ). \quad (5)$$

T_0 °K – temperatura odniesienia przy obliczaniu entropii.

Bezpośrednie posługiwanie się wzorami (1), (2), (4) i (4a) jest utrudnione z powodu zmienności ciepła właściwego c_v i c_p z temperaturą¹⁾. Obliczenia upraszczają się znacznie po zastosowaniu wykresów kalorycznych (i, T) lub (u, T) oraz (s, T). Opisy tych wykresów spotyka się w wielu publikacjach z dziedziny termodynamiki technicznej (np. [3], [4], [5]).

Celem wyznaczenia zmian entalpii i energii wewnętrznej gazów półdoskonałych wystarczy dla każdego gazu nakreślić w układzie (i, T) lub (u, T) jedną krzywą. Zależność pomiędzy entalpią a energią wewnętrzną gazu półdoskonałego można bowiem wyrazić wzorem

$$i = u + A \cdot P \cdot v = u + A \cdot R \cdot T \text{ kcal/kg.} \quad (6)$$

Krzywa przedstawiająca zależność entalpii od temperatury może więc służyć równocześnie do wyznaczania zmian energii wewnętrznej (lub na odwrót). W tym celu wystarczy jako oś T przyjąć prostą o odchyleniu od osi pionowej, wynoszącym

$$\frac{di}{dT} = A \cdot R \text{ kcal/(kg} \cdot 1^\circ). \quad (7)$$

Szkic wykresu służącego do odczytywania zmian energii wewnętrznej lub entalpii podano na rys. 1.

Entalpię i energię wewnętrzną gazów półdoskonałych dogodnie jest odnieść do masy 1 kmol. Wówczas prosta określona równaniem (7) przebiega dla wszystkich gazów jednakowo [$M \cdot A \cdot R = 1,986 \text{ kcal/(kmol} \cdot 1^\circ)$].

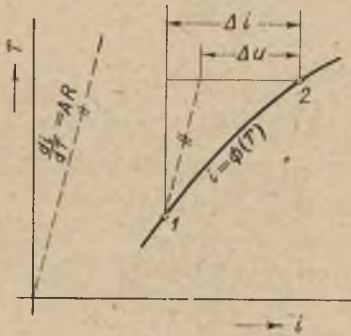
¹⁾ Zależności ciepła właściwego od temperatury można nie uwzględniać, jeżeli temperatura gazu jest w rozważanym procesie niezbyt wysoka lub jeżeli zmienia się ona w niewielkim zakresie. Gaz o stałym cieple właściwym nosi nazwę gazu doskonałego.

Do wyznaczania zmian entropii w dowolnych przemianach oraz zmian parametrów termicznych w przemianach izentropowych służy wykres (s, T) . Na wykresie tym dla każdego gazu półdoskonałego kreśli się 2 krzywe: izobarę oraz izochorę. Wszystkie izobary gazu półdoskonałego mają bowiem jednakowy kształt i są jedynie przesunięte względem siebie w kierunku osi s o odcinek

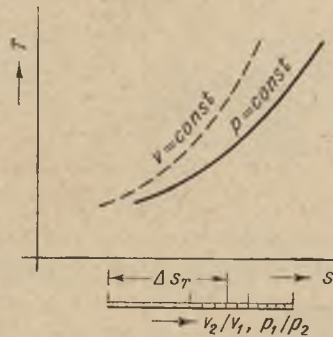
$$\Delta s_T = A \cdot R \cdot \ln(p_1/p_2) \text{ kcal}/(\text{kg} \cdot 1^\circ). \quad (8)$$

To samo dotyczy izochor. Mierzona w kierunku osi s odległość pomiędzy izochorami wynosi

$$\Delta s_T = A \cdot R \cdot \ln(v_2/v_1) \text{ kcal}/(\text{kg} \cdot 1^\circ). \quad (9)$$



Rys. 1. Wykres (i, T) gazów półdoskonałych



Rys. 2. Wykres (s, T) gazów półdoskonałych

Szkic wykresu (s, T) gazów półdoskonałych przedstawiono na rys. 2. Obok wykresu umieszcza się podziałkę, która podaje zmianę entropii podczas przemiany izotermicznej w zależności od stosunku ciśnień lub objętości (należy zwrócić uwagę, że w przemianie izotermicznej gazu półdoskonałego $v_2/v_1 = p_1/p_2$).

Podziałka izotermicznych zmian entropii pozwala wykonywać na wykresie (s, T) różne operacje, mimo że ma się do dyspozycji nie całą siatkę izobar i izochor, lecz tylko 2 krzywe (operacje te omówiono dalej).

Wykres (s, T) gazów półdoskonałych można uprościć przez wprowadzenie podziałki logarytmicznej na osi T . Na wykresie takim wystarczy dla każdego gazu półdoskonałego nakreślić jedną krzywą, która zależnie od nachylenia osi T może służyć jako izochora, izobara lub dowolna inna politropa.

Aby udowodnić to twierdzenie, weźmy pod uwagę wzór (4) oraz równanie politropy w układzie (s, T) .

Kształt izobary w układzie (s, T) zależy tylko od wartości funkcji $f(T)$ występującej w równaniu (4a)

$$s_p = f(T) + b \text{ kcal}/(\text{kg} \cdot 1^\circ), \quad (5a)$$

gdzie b oznacza pewną wielkość stałą.

Rzeczywiste ciepło właściwe gazu półdoskonałego podczas przemiany politropowej można wyrazić wzorem [1, str. 112]

$$c = c_p - \frac{m}{m-1} \cdot A R \text{ kcal}/(\text{kg} \cdot 1^\circ), \quad (10)$$

m — wykładnik politropy.

Wobec tego równanie politropy w układzie (s, T) ma postać następującą

$$s_m = f(T) - \frac{m}{m-1} \cdot A \cdot R \cdot \ln T + d \text{ kcal}/(\text{kg} \cdot 1^\circ), \quad (11)$$

gdzie d oznacza pewną wielkość stałą.

Mierzona w kierunku osi s odległość pomiędzy politropą a izobara wynosi więc

$$s_p - s_m = \frac{m}{m-1} \cdot A R \cdot \ln T + b - d \text{ kcal}/(\text{kg} \cdot 1^\circ). \quad (12)$$

Odległość ta narasta liniowo, jeżeli na osi T zastosuje się podziałkę logarytmiczną.

Wobec tego izobara nakerślona w prostokątnym układzie $(s, \ln T)$ staje się politropą o wykładniku m , w układzie ukośnokątnym o odchyleniu osi temperatury

$$\frac{ds}{d \ln T} = \frac{m}{m-1} \cdot A \cdot R \text{ kcal}/(\text{kg} \cdot 1^\circ). \quad (13)$$

(Zmienna s występująca w tym równaniu odnosi się do układu prostokątnego).

Izochora jest politropą o wykładniku $m = \infty$.

Izobara nakerślona w układzie $(s, \ln T)$ można więc traktować jak izochorę, jeżeli zastosuje się oś temperatur o odchyleniu od pionowej, wynoszącym:

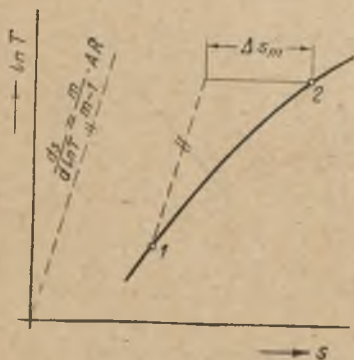
$$\frac{ds}{d \ln T} = A \cdot R \text{ kcal}/(\text{kg} \cdot 1^\circ). \quad (13a)$$

Wzór (13a) jest analogiczny do równania (7).

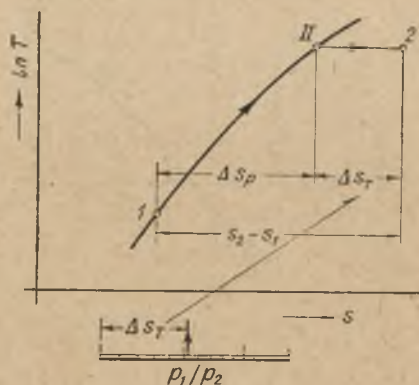
Przy sporządzaniu wykresu $(s, \ln T)$, podobnie jak dla wykresu (i, T) , dogodnie jest odnieść entropię do masy 1 kmol gazu. Wówczas kierunek określony równaniem (13) lub (13a) jest jednakowy dla wszystkich gazów.

Na wykresie $(s, \ln T)$ można przeprowadzać podobne operacje jak na wykresie (s, T) . Należy przy tym również korzystać z umieszczonej obok wykresu podziałki izotermicznych zmian entropii. Poszczególne operacje naszkicowano na rysunkach 3, 4, 5, 6.

a) Wyznaczenie zmiany entropii gazu półdoskonałego w przemianie politropowej, jeżeli znane są skrajne temperatury gazu i wykładnik m politropy, pokazano na rys. 3.



Rys. 3. Wyznaczenie przyrostu entropii w przemianie politropowej. Dane T_1 , T_2 , m



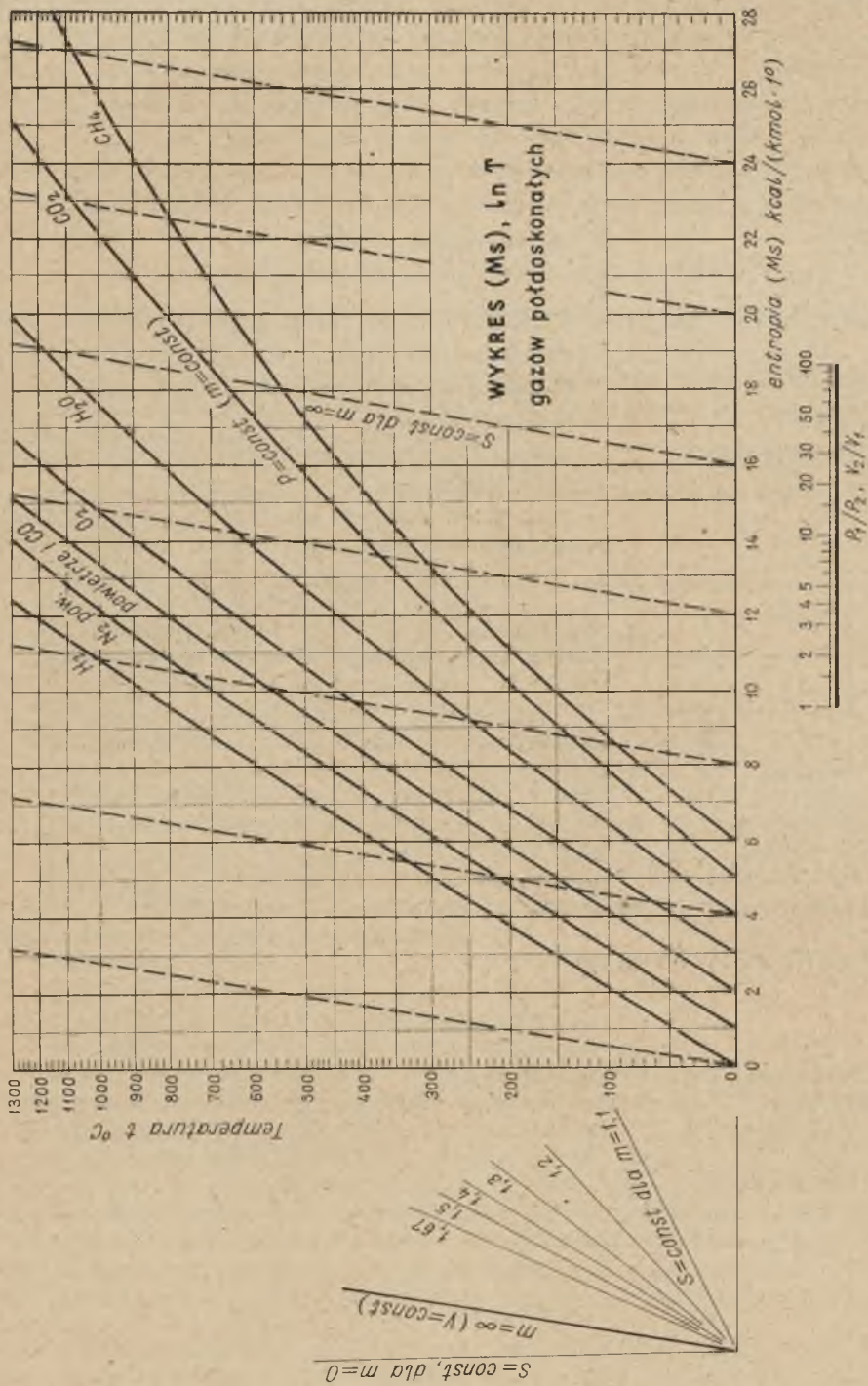
Rys. 4. Wyznaczenie przyrostu entropii w dowolnej przemianie. Dane T_1 , T_2 , p_1/p_2

Dla danej wartości wykładnika m kreśli się odpowiedni kierunek osi temperatur i posługując się tą osią jak linią stałej entropii odczytuje się różnicę entropii Δs_m pomiędzy stanami 1 i 2.

b) Wyznaczanie średniej wartości K_m wykładnika adiabaty polega na tym, że dla danego zakresu temperatur należy ustalić pochylenie krzywej w układzie $s, \ln T$, a następnie za pomocą podziałki kierunkowej umieszczonej obok wykresu (rys. 7) wyznacza się dla tego pochylenia wartość wykładnika (Operacje a) i b) nie dadzą się wykonać na wykresie s, T).

c) Wyznaczanie zmiany entropii w dowolnej przemianie, jeżeli znane są parametry początkowe i końcowe gazu, przedstawiono na rys. 4.

Od stanu początkowego do końcowego przechodzi się po izobarze i izotermie lub po izochorze i izotermie. Pierwszy wariant tej alternatywy stosuje się, gdy znane są skrajne temperatury i ciśnienia; drugi — gdy znane są skrajne temperatury i objętości właściwe gazu. Izobaryczny przyrost entropii Δs_p dla danych temperatur skrajnych (lub przyrost izochoryczny Δs_v) odczytuje się wprost z wykresu. Przyrost izotermiczny Δs_T dla danego stosunku ciśnień (lub objętości) wyznacza się za pomocą podziałki umieszczonej obok wykresu.



Rys. 7. Wykres (Ms), ln, T gazów półdoskonalnych

Przyrosty entropii tlenku węgla są niemal takie same jak powietrza, w związku z czym dla CO nie nakerślono osobnej krzywej. Nie nakerślono też oddzielnej krzywej dla czystego azotu, gdyż w technice ma się najczęściej do czynienia z tzw. azotem powietrznym, a przyrosty entropii dla azotu i azotu powietrznego są niemal takie same.

Za pomocą krzywych przedstawionych na rys. 7 można też wyznaczać bezwzględną wartość entropii gazów. W tym celu należy posłużyć się wzorem

$$(Ms) = (Ms)_w - 1,986 \cdot \ln p + A \text{ kcal}/(\text{kmol} \cdot 1^\circ), \quad (14)$$

$(Ms)_w$ kcal/(kmol · 1°) — wartość entropii odczytana z wykresu (dla danej temperatury), przy ustalonym na wykresie położeniu krzywych indywidualnych,

p at — ciśnienie gazu,

A kcal/(kmol · 1°) — stała, której wartość należy odczytać z podanej niżej tabelki.

Wartość stałej A w równaniu (14)

Gaz	A kcal/(kmol · 1°)	Gaz	A kcal/(kmol · 1°)
H ₂	30,63	O ₂	45,40
N ₂	43,121	H ₂ O	40,395
N ₂ pow.	43,92	CO ₂	45,256
powietrze	43,65	CH ₄	37,76
CO	44,573		

Otrzymano 12 stycznia 1955 r.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ochęduszko St., *Teoria maszyn cieplnych*, cz. I, Warszawa 1953.
- [2] Вукалович М. П., Кириллин В. А. и другие, *Термодинамические свойства газов*, Москва 1953.
- [3] Schülle W., *Technische Thermodynamik*, t. I, 1, Berlin 1930, str. 155.
- [4] Stodola A., *Dampf- und Gasturbinen*, Berlin 1924, str. 995.
- [5] Литвин М. А. *Техническая Термодинамика*, Москва-Ленинград 1947.