

Obliczanie energii wewnętrznej i entalpii

1. Energia wewnętrzna substancji prostej

Właściwa energia wewnętrzna, u [J/kg] jest funkcją stanu. Stąd dla substancji prostej jest ona funkcją dwóch niezależnych intensywnych parametrów stanu, np. temperatury T oraz objętości właściwej v

$$u = u(T, v) \quad (1.1)$$

Zajmiemy się wyznaczeniem funkcji $u(T, v)$ dla wybranych substancji prostych (gazów doskonałych, gazów półdoskonałych i modelowych nieściśliwych ciał stałych i cieczy). Różniczka zupełna właściwej energii wewnętrznej jest równa

$$du = \frac{\partial u}{\partial T} dT + \frac{\partial u}{\partial v} dv \quad (1.2)$$

Pierwsza zasada termodynamiki w formie różniczkowej ma postać

$$dq = du + pdv \quad (1.3)$$

Podstawimy prawą stronę równania (1.2) do równania (1.3) w miejsce du . Po wyciągnięciu dv przed nawias dostajemy

$$dq = \frac{\partial u}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} + p \right) dv \quad (1.4)$$

Definicja ciepła właściwego przy stałej objętości ($v = idem$)

$$\boxed{c_v(T, v) \stackrel{def}{=} \frac{dq_v}{dT}} \quad (1.5)$$

Dla $v = idem$ jest $dv = 0$. Stąd w przypadku przemiany izochorycznej równanie (1.4) redukuje się do

$$dq_v = \frac{\partial u}{\partial T} dT \quad (1.6)$$

Prawą stronę (1.6) podstawiamy do (1.5)

$$c_v(T, v) = \frac{\frac{\partial u}{\partial T} dT}{dT} \quad (1.7)$$

czyli

$$\boxed{c_v(T, v) = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v} \quad (1.8)$$

Po wprowadzeniu (1.8) do (1.2) otrzymujemy

$$du = c_v(T, v)dT + \frac{\partial u}{\partial v} dv \quad (1.9)$$

Niech energia wewnętrzna właściwa będzie tylko funkcją temperatury

$$u = u(T) \quad (1.10)$$

Wówczas

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0 \quad (1.11)$$

a ciepło właściwe przy stałej objętości, na mocy równania (1.8) może być co najwyżej funkcją temperatury (w szczególności może być stałe)

$$c_v = c_v(T) \quad (1.12)$$

Równanie (1.9) upraszcza się w tym przypadku do

$$du = c_v(T)dT \quad (1.13)$$

Z równania (1.13) można wyznaczyć funkcję właściwej energii wewnętrznej dla:

- gazów doskonałych,
- gazów pođdoskonałych,
- modelowych substancji nieściśliwych ($v = const$) stałych i ciekłych

2. Energia wewnętrzna gazu doskonałego

Dla gazu doskonałego jest

$$c_v(T, v) = c_v = const \quad (2.1)$$

oraz

$$\boxed{du = c_v dT} \quad (2.2)$$

Założymy, że dla $T = 0$ jest $u = 0$ i scałkujemy równanie (2.2) stronami

$$\int_0^u du = \int_0^T c_v dT \quad (2.3)$$

Stąd

$$\boxed{u = c_v T} \quad (2.4)$$

3. Energia wewnętrzna gazu półdoskonałego

Dla gazu półdoskonałego jest

$$du = c_v(T) dT \quad (3.1)$$

Po założeniu, że dla $T = 0$ jest $u = 0$ i scałkowaniu równania (3.1) stronami otrzymujemy

$$\int_0^u du = \int_0^T c_v(T) dT = \frac{T}{T} \int_0^T c_v(T) dT = \frac{\int_0^T c_v(T) dT}{T - 0} \cdot T \quad (3.2)$$

czyli

$$\boxed{u = c_v \Big|_0^T T} \quad (3.3)$$

4. Entalpia gazu doskonałego i półdoskonałego

Równanie definicyjne entalpii

$$i = u + pv \quad (4.1)$$

Termiczne równanie stanu

$$pv = RT \quad (4.2)$$

Po podstawieniu (4.2) do (4.1) otrzymujemy

$$i = u + RT \quad (4.3)$$

Na mocy równania (4.3) entalpia gazu doskonałego lub półdoskonałego zależy tylko od temperatury. Po zróżniczkowaniu równania (4.3) stronami dostajemy

$$di = du + RdT = (c_v + R)dT \quad (4.4)$$

Pierwsza zasada termodynamiki

$$dq = di - v dp \quad (4.5)$$

Dla przemiany izobarycznej ($p = \text{idem}$, $dp = 0$) pierwsza zasada termodynamiki redukuje się do

$$dq_p = di - v dp = di - v \cdot 0 = di \quad (4.6)$$

Różniczka ciepła przemiany izobarycznej jest równa

$$dq_p = c_p dT \quad (4.7)$$

Do (4.6) podstawiamy teraz prawą stronę (4.7) oraz prawą stronę (4.4)

$$c_p dT = (c_v + R)dT \quad (4.8)$$

Pomiędzy c_p a c_v zachodzi zależność

$$\boxed{c_p = c_v + R} \quad (4.9)$$

Równanie (4.4) można przepisać w formie

$$\boxed{di = c_p dT} \quad (4.10)$$

Dla gazu doskonałego $c_v = const$, stąd dla tego gazu

$$c_p = c_v + R = const \quad (4.11)$$

Dla gazu półdoskonałego $c_v = c_v(T)$, stąd dla tego gazu

$$c_p(T) = c_v(T) + R \quad (4.12)$$

Ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu jest w przypadku gazu półdoskonałego funkcją temperatury. Po scałkowaniu (4.12) w zakresie od 0 do T i podzieleniu wyniku stronami przez T dostajemy

$$c_p \Big|_0^T = c_v \Big|_0^T + R \quad (4.13)$$

Entalpia właściwa gazu doskonałego

$$i = u + RT = c_v T + RT = (c_v + R)T = c_p T \quad (4.14)$$

$$\boxed{i = c_p T} \quad (4.15)$$

Entalpia właściwa gazu półdoskonałego

$$i = u + RT = c_v \Big|_0^T T + RT = (c_v \Big|_0^T + R)T = c_p \Big|_0^T T \quad (4.16)$$

$$\boxed{i = c_p \Big|_0^T T} \quad (4.17)$$

5. Energia wewnętrzna i entalpia substancji nieściśliwych

5.1 Energia wewnętrzna

Różniczka energii wewnętrznej właściwej substancji prostej

$$du = c_v(T, v)dT + \frac{\partial u}{\partial v} dv \quad (5.1)$$

Dla substancji nieściśliwej jest

$$v = const \quad (5.2)$$

Na mocy (5.2) równanie (5.1) upraszcza się do postaci

$$du = c_v(T, v)dT \quad (5.3)$$

Dla ciał stałych i cieczy można przyjąć, że

$$c_v(T, v) = c_v(T) \quad (5.4)$$

lub

$$c_v(T, v) = c_v = \text{const} \quad (5.5)$$

oraz że

$$c_p(T) = c_v(T) = c(T) \quad (5.6)$$

$$c_p = c_v = c \quad (5.7)$$

Po uwzględnieniu (5.4) równanie (5.3) sprowadza się do postaci

$$du = c(T)dT \quad (5.8)$$

natomiast po uwzględnieniu (5.5) równanie (5.3) przybiera formę

$$du = cdT \quad (5.9)$$

Dla temperatury wyrażonej w °C równania (5.8) i (5.9) przechodzą odpowiednio w

$$du = c(t)dt \quad (5.10)$$

$$du = cdt \quad (5.11)$$

Założymy, że dla $t = 0$ jest $u = 0$ i scałkujemy równania (5.10) i (5.11) stronami. Dla przypadku ciepła właściwego zależnego od temperatury jest

$$\int_0^u du = \int_0^t c(t)dt = \frac{t}{t} \int_0^t c(t)dt = \frac{0}{t-0} \cdot t \quad (5.12)$$

czyli

$$\boxed{u = c \Big|_0^t t} \quad (5.13)$$

Dla stałego ciepła właściwego otrzymujemy

$$\int_0^u du = \int_0^t cdt \quad (5.14)$$

Stąd

$$\boxed{u = ct} \quad (5.15)$$

5.2. Entalpia

Do obliczania entalpii wykorzystuje się zależność pomiędzy entalpią właściwą a energią wewnętrzną właściwą

$$i = u + pv \quad (5.16)$$

Przyrost entalpii

$$\Delta i_{1-2} = i_2 - i_1 = u_2 - u_1 + (p_2 - p_1)v \quad (5.17)$$

Dla procesów izobarycznych i takich, w których zmiana ciśnienia jest niewielka można przyjmować

$$\Delta i_{1-2} \cong \Delta u_{1-2} \quad (5.18)$$

Dla urządzeń przepływowych takich jak nagrzewnice i wymienniki ciepła można przyjmować, że

$$i \cong u \quad (5.19)$$