

Dwa zaizolowane zbiorniki połączone są przewodem zaopatrzonym w zawór odcinający. W zbiorniku pierwszym o objętości $V_1 = 2,5 \text{ m}^3$ znajduje się $n_1 = 0,8 \text{ kmol}$ helu He o ciśnieniu $p_1 = 7,5 \text{ bar}$. W drugim zbiorniku o objętości $V_2 = 2 \text{ m}^3$ znajduje się azot N_2 o temperaturze $t_2 = 47^\circ\text{C}$ i ciśnieniu $p_2 = 2,5 \text{ bar}$. Obliczyć ciśnienie roztworu po otworzeniu zaworu, wymieszaniu się gazów i wyrównaniu temperatury. Ile wynosi ciśnienie cząstkowe helu w roztworze?

ROZWIĄZANIE

Ciśnienie roztworu po wymieszaniu się gazów i wyrównaniu temperatury wyznaczmy z termicznego równania stanu

$$p = \frac{n(MR)T_k}{V} \quad (1)$$

gdzie

$$n = n_1 + n_2 \quad (2)$$

$$V = V_1 + V_2 = 2,5 + 2 = 4,5 \text{ [m}^3\text{]}$$

$$(MR) = 8314 \left[\frac{\text{J}}{\text{kmol K}} \right]$$

Liczbę kilomoli azotu n_2 obliczymy również z termicznego równania stanu

$$n_2 = \frac{p_2 V_2}{(MR)T_2} = \frac{2,5 \cdot 10^5 \cdot 2}{8314 \cdot 320} = 0,188 \text{ [kmol]}$$

gdzie

$$T_2 = t_2 + 273 = 47 + 273 = 320 \text{ K}$$

Po podstawieniu do (2) wartości liczbowych otrzymujemy

$$n = 0,8 + 0,188 = 0,988 \text{ [kmol]}$$

Końcową temperaturę roztworu gazów T_k wyznaczmy z równania bilansu energetycznego układu przy założeniu, że układem termodynamicznym jest gaz w zbiornikach. Ogólne równanie bilansu energetycznego ma postać

$$E_d = \Delta E_u + E_w$$

W rozważanym przypadku nie ma wymiany energii z otoczeniem, stąd

$$E_d = E_w = 0$$

oraz

$$\Delta E_u = E_{II} - E_I = 0 \quad (3)$$

Energia układu w stanie początkowym jest równa sumie energii wewnętrznych gazów przed zmieszaniem

$$E_I = U_1 + U_2 = n_1 (Mc_v)_1 T_1 + n_2 (Mc_v)_2 T_2 \quad (4)$$

Energia układu w stanie końcowym jest równa energii wewnętrznej roztworu

$$E_{II} = U_r = n (Mc_v)_r T_k = n_1 (Mc_v)_1 T_k + n_2 (Mc_v)_2 T_k \quad (5)$$

gdzie

$$(Mc_v)_r = z_1 (Mc_v)_1 + z_2 (Mc_v)_2$$

jest zastępczym ciepłem właściwym przy stałej objętości roztworu. Po podstawieniu prawych stron równań (4) i (5) do równania (3) i po wykonaniu odpowiednich przekształceń otrzymujemy

$$T_k = \frac{n_1 (Mc_v)_1 T_1 + n_2 (Mc_v)_2 T_2}{n_1 (Mc_v)_1 + n_2 (Mc_v)_2} \quad (6)$$

Molowe ciepło właściwe przy stałej objętości wyznaczymy z prawa ekwipartycji energii

$$(Mc_v) = \frac{1}{2} f(MR) \quad (7)$$

gdzie liczba stopni swobody wynosi $f_{He} = 3$ dla jednoatomowego helu oraz $f_{N_2} = 5$ dla dwuatomowego azotu. Po podstawieniu do (7) wartości liczbowych otrzymujemy:

- dla helu

$$(Mc_v)_1 = \frac{1}{2} \cdot 3 \cdot 8314 = 12471 \left[\frac{\text{J}}{\text{kmol K}} \right]$$

- i dla azotu

$$(Mc_v)_2 = \frac{1}{2} \cdot 5 \cdot 8314 = 20785 \left[\frac{\text{J}}{\text{kmol K}} \right]$$

Początkową temperaturę helu wyznaczymy z termicznego równania stanu

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{n_1 (MR)} = \frac{7,5 \cdot 10^5 \cdot 2,5}{0,8 \cdot 8314} = 281,9 \text{ [K]}$$

Obliczymy teraz końcową temperaturę roztworu z równania (6)

$$T_k = \frac{0,8 \cdot 12471 \cdot 281,9 + 0,188 \cdot 20785 \cdot 320}{0,8 \cdot 12471 + 0,188 \cdot 20785} = 292,6 \text{ [K]}$$

oraz końcowe ciśnienie roztworu z zależności (1)

$$p = \frac{0,988 \cdot 8314 \cdot 292,6}{4,5} = 5,341 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 5,341 \text{ bar}$$

Ciśnienie cząstkowe helu w roztworze jest równe

$$p_1 = z_1 p$$

gdzie udział molowy helu wynosi

$$z_1 = \frac{n_1}{n} = \frac{0,8}{0,988} = 0,8097$$

Stąd

$$p_1 = 0,8097 \cdot 5,341 = 4,325 \text{ bar.}$$