

Wykład 4

Gaz doskonały, gaz półdoskonały i gaz rzeczywisty

**Równanie stanu gazu doskonałego
uniwersalna stała gazowa i stała gazowa**

**Odstępstwa gazów rzeczywistych od gazu doskonałego:
stopień ściśliwości Z
ciśnienie i temperatura zredukowana P_r, T_r ;
diagram Lee-Keslera**

Przemiana izotermiczna gazu doskonałego

Praca w przemianie izotermicznej gazu doskonałego

**Praca wykonywana przez gaz doskonały przy stałej objętości i
stałym ciśnieniu**

**Gaz doskonały – model gazu rzeczywistego:
brak oddziaływań między cząsteczkami z wyjątkiem
odpychania w momencie zderzeń (sprężystych),
pomijalne wymiary cząsteczek, ciepło właściwe gazu
doskonałego nie zależy od temperatury**

Gaz półdoskonały

**to gaz doskonały, którego ciepło właściwe zależy od
temperatury**

Gaz rzeczywisty

**to gaz, który jest gazem doskonałym lub półdoskonałym
dla odpowiednio niskiej gęstości, i który wykazuje
odstępstwa od gazu doskonałego lub półdoskonałego dla
większych gęstości (wyższe ciśnienia i niższe
temperatury)**

Gaz doskonały
spełnia równanie stanu gazu doskonałego

$$P \cdot \bar{v} = \bar{R} \cdot T$$

gdzie P to ciśnienie gazu, \bar{v} objętość właściwa molowa gazu, T temperatura gazu, a \bar{R} to uniwersalna stała gazowa

$$\bar{R} \cong 8,3145 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}$$

Równanie stanu gazu doskonałego obowiązuje zarówno dla gazów jednoskładnikowych jak i dla mieszaniny gazów

1 mol danej substancji ma masę M g, gdzie M to masa cząsteczkowa danej substancji (1 kmol będzie miał masę M kg). Wymiarem M będzie g/mol (kg/kmol). Liczba atomów (cząsteczek) danej substancji w jednym molu tej substancji to stała Avogadry, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ (10^{26}) mol⁻¹ (kmol⁻¹)

Liczbę moli (kmoli) danej substancji będziemy oznaczać literą n ,

$$n = \frac{N}{N_A}$$

gdzie N to liczba atomów (cząsteczek) danej substancji

Równoważne sformułowania równania stanu gazu doskonałego:

dla substancji czystej, dzieląc przez M (masę molową substancji w kg/kmol) otrzymamy:

$$P \cdot v = R \cdot T$$

gdzie v to objętość właściwa (1 kg danej substancji czystej), a R to stała gazowa (różna dla różnych gazów czystych, bo różne M , różne dla mieszanin)

$$R \cong \frac{8,3145 \text{ kJ}}{M \text{ kg} \cdot \text{K}}$$

w tym wzorze M ma wymiar kg/kmol

Wartości stałej gazowej R dla różnych gazów czystych i mieszanin (np. powietrza), na ogół dla warunków normalnych, podawane są w tabelach.

Mnożąc odpowiednie równanie stanu gazu doskonałego przez m i n , otrzymamy:

$$PV = n\bar{R}T$$
$$PV = mRT$$

gdzie n to liczba kmoli danej substancji a m to jej masa w kg. Oba równania można także zapisać w następującej postaci:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

równoważnej empirycznym prawom, Boyle'a – Mariotta, $P \sim 1/V$, Gay-Lussaca $P \sim T$ i Charlesa $V \sim T$.

Przykład 1

Obliczyć masę powietrza zawartego w pokoju o wymiarach 8x10x3 m, jeśli ciśnienie wynosi 100 kPa a temperatura 25°C. Zakładamy, że powietrze jest gazem doskonałym. Wykorzystaj wartość stałej gazowej powietrza w warunkach normalnych podaną w tablicach parametrów gazu doskonałego dla wybranych gazów (tabela A.5, R.E. Sonntag, C. Borgknakke, G.J. van Wylen, Properties of Various Ideal Gases at 25°C, 100 kPa).

$$m = \frac{PV}{RT} = \frac{100 \text{ kN/m}^2 \times 240 \text{ m}^3}{0,287 \text{ kNm/kgK} \times 298,2 \text{ K}} = 280,5 \text{ kg}$$

Przykład 2

Zbiornik o objętości 0,5 m³ zawiera 10 kg gazu doskonałego o masie cząsteczkowej 24. Temperatura wynosi 25°C. Obliczyć ciśnienie gazu w zbiorniku.

$$P = \frac{mRT}{V} = \frac{\bar{R} mT}{M V} = \frac{8,3145 \text{ kNm/kmolK} \times 10 \text{ kg} \times 298,2 \text{ K}}{24 \text{ kg/kmol} \times 0,5 \text{ m}^3} = 2066 \text{ kPa}$$

Odstępstwa gazów rzeczywistych od gazu doskonałego

Definiujemy stopień ściśliwości Z :

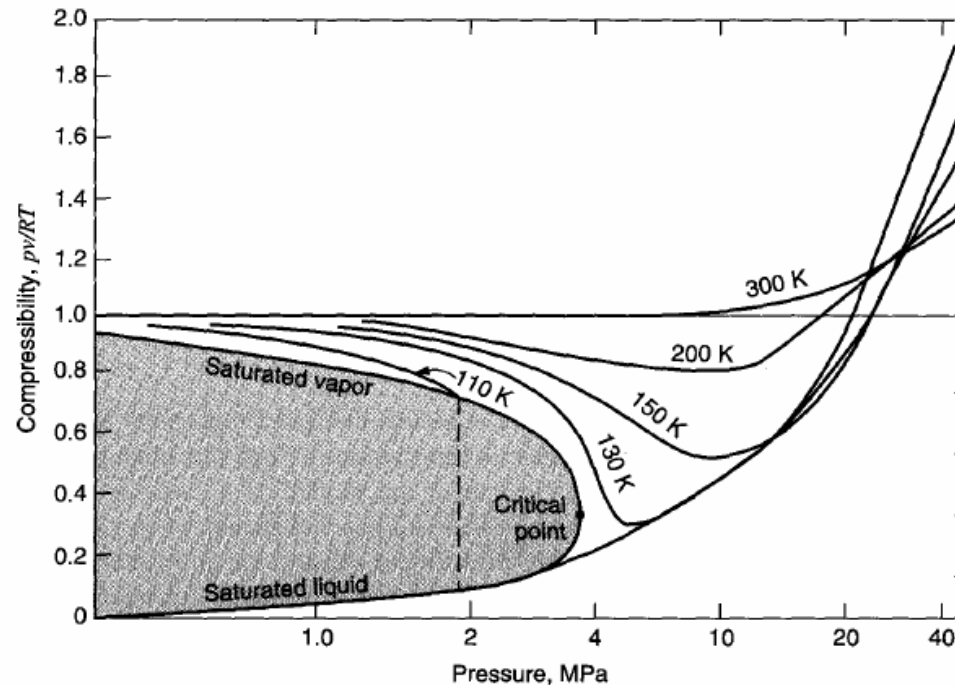
$$Z = \frac{P\bar{v}}{RT}$$

Mamy wówczas:

$$P\bar{v} = Z \cdot RT$$

gdzie parametr Z należałoby dobrać do każdej wartości P i T dla każdego gazu rzeczywistego.

Współczynnik
ściśliwości Z dla
azotu N_2



Copyright Sonntag, Borgnakke, van Wylen, 1998,
John Wiley and Sons, Inc

Okazuje się jednak, że dla zredukowanych wartości P i T:

$$\begin{array}{l} P_r = \frac{P}{P_c} \\ T_r = \frac{T}{T_c} \end{array}$$

gdzie P_c i T_c to ciśnienie i temperatura krytyczna dla danego gazu

wartości parametru Z są dla różnych gazów rzeczywistych bardzo bliskie, szczególnie dla prostych gazów o sferycznych drobinach.

Wykres Z w funkcji ciśnienia zredukowanego P_r z temperaturą zredukowaną T_r jako parametrem, nazywamy uogólnionym wykresem współczynnika ściśliwości. Jeśli do obliczeń wykorzystano uogólnione równanie stanu Lee-Keslera, można go nazywać diagramem Lee-Keslera.

Diagram Lee-Keslera dla prostych płynów

Uogólniony wykres
współczynnika ściśliwości Z
wyliczony z równania stanu
Lee-Keslera

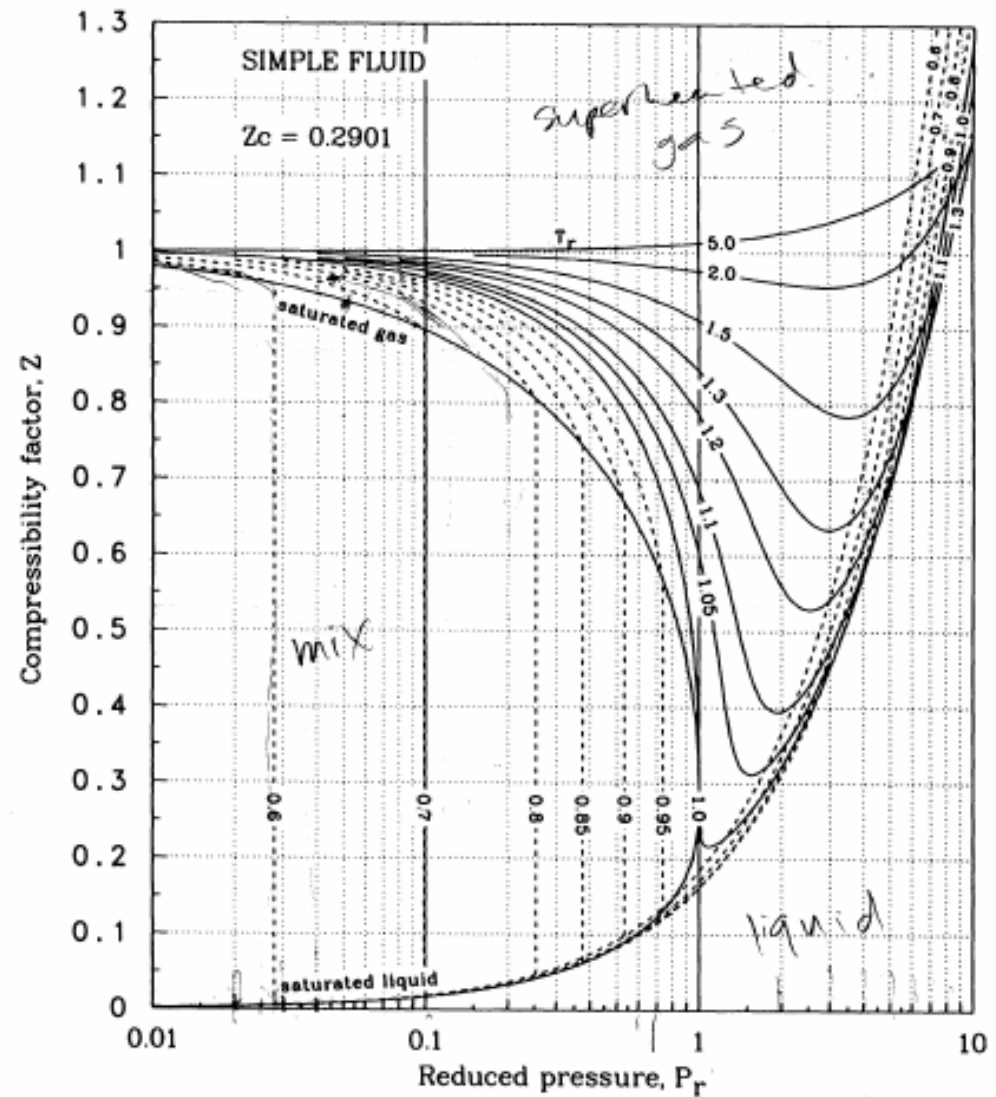
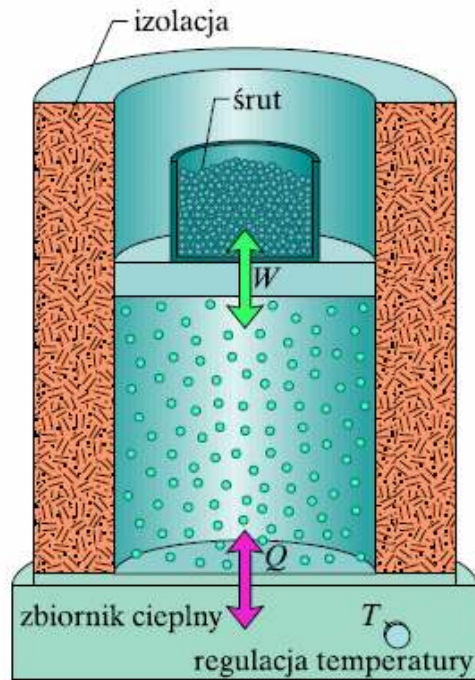


Figure D.1 Lee-Kesler Simple Fluid Compressibility Factor.

Przemiana izotermiczna gazu doskonałego



© Wydawnictwo Naukowe PWN SA

Jeśli podczas przemiany utrzymujemy stałą temperaturę to przemianę taką nazywamy przemianą izotermiczną; sprężaniem (lub rozprężaniem) izotermicznym

$$P = \frac{1}{V} \cdot n\bar{R}T$$

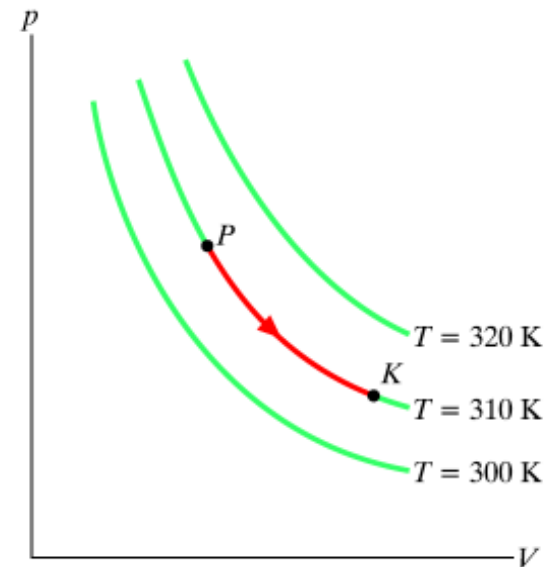
Czerwony odcinek na środkowej izotermie opisuje rozprężanie izotermiczne ze stanu początkowego p do stanu końcowego k

Dla gazu rzeczywistego:

$$P = Z \frac{1}{V} \cdot n\bar{R}T$$

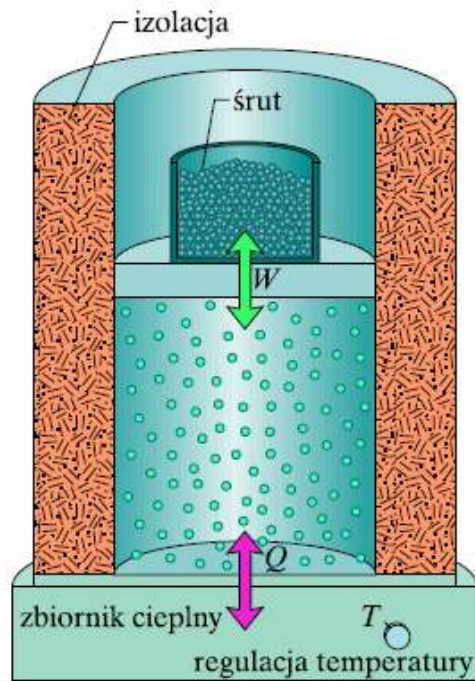
gdzie Z jest współczynnikiem ściśliwości. $Z = 1$ dla gazu doskonałego

hiperbola



© Wydawnictwo Naukowe PWN SA

Praca w przemianie izotermicznej gazu doskonałego



© Wydawnictwo Naukowe PWN SA

Podczas rozprężania izotermicznego gazu doskonałego jego stan przesuwa się wzdłuż hiperboli, a gaz wykonuje pracę:

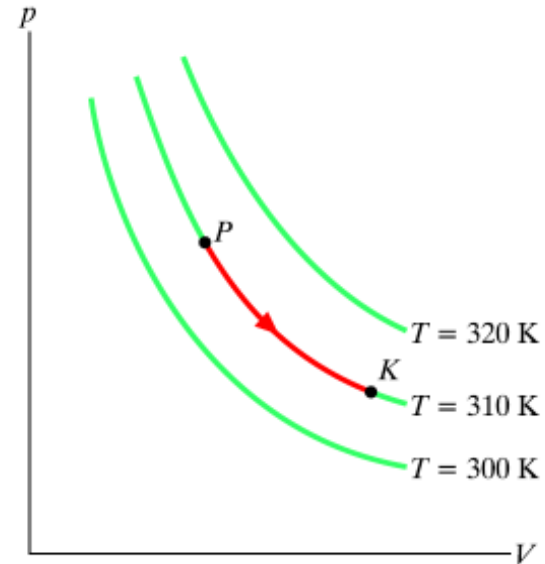
$$\Delta W = \int_{V_p}^{V_k} P dV$$

$$PV = n\bar{R}T$$

$$\Delta W = n\bar{R}T \int_{V_p}^{V_k} \frac{dV}{V} =$$

$$= n\bar{R}T \ln \frac{V_k}{V_p}$$

Dla rozprężania $\Delta W > 0$, dla sprężania $\Delta W < 0$.



© Wydawnictwo Naukowe PWN SA

Dla gazu rzeczywistego, przy założeniu, że Z , współczynnik ściśliwości, nie zmienia się w trakcie przemiany:

$$\Delta W = nZ\bar{R}T \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Pomimo, że dostarczamy ciepło, temperatura układu nie zmienia się. Energia wewnętrzna jest stała, a dostarczone ciepło bilansuje się z wykonywaną przez gaz doskonałą pracą:

$$dU = \delta Q - \delta W = 0$$

$$\delta Q = \delta W$$

**Praca wykonywana przez gaz doskonały
przy stałej objętości i przy stałym ciśnieniu**

$$\Delta W = \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

$$\Delta W = P \int_{V_i}^{V_f} dV = P(V_f - V_i) = P\Delta V$$

Dla przemiany izobarycznej (przy stałym ciśnieniu) przed całką można wynieść P. Dla przemiany izochorycznej (przy stałej objętości):

$$\Delta W = \int_{V_i}^{V_f} P dV = 0$$

Sprawdzian

Gaz doskonały, którego początkowe ciśnienie wynosi 3 jednostki ciśnienia, zajmuje objętość równą 4 jednostkom objętości. W tabeli podano wartości ciśnienia i objętości gazu (w tych samych jednostkach) na zakończenie pięciu różnych procesów. Dla którego z procesów punkty odpowiadające stanowi początkowemu i końcowemu leżą na tej samej izotermie?

	a	b	c	d	e
p	12	6	5	4	1
V	1	2	7	3	12

Zadanie

W cylindrze znajduje się 12 l tlenu o temperaturze 20°C pod ciśnieniem 15 atm. Gaz ogrzewamy do temperatury 35°C i sprężamy do objętości 8,5 l. Jakie jest końcowe ciśnienie gazu wyrażone w atmosferach? Użyj równania stanu gazu doskonałego. Zweryfikuj obliczenia używając modelu gazu rzeczywistego Lee-Keslera. Skorzystaj z programu TEST.

GAZ DOSKONAŁY

$$p_{\text{pocz}} V_{\text{pocz}} = nRT_{\text{pocz}}$$

$$p_{\text{konc}} V_{\text{konc}} = nRT_{\text{konc}}$$

$$\frac{p_{\text{konc}} V_{\text{konc}}}{p_{\text{pocz}} V_{\text{pocz}}} = \frac{T_{\text{konc}}}{T_{\text{pocz}}}$$

$$p_{\text{konc}} = p_{\text{pocz}} \frac{V_{\text{pocz}}}{V_{\text{konc}}} \frac{T_{\text{konc}}}{T_{\text{pocz}}}$$

$$p_{\text{konc}} = 15 \frac{12}{8,5} \frac{(273 + 35)}{(273 + 20)} = 15 \cdot 1,411 \cdot 1,05 = 22,26 \text{ atm}$$

GAZ RZECZYWISTY

z programu TEST

$$Z1 = 0.9892$$

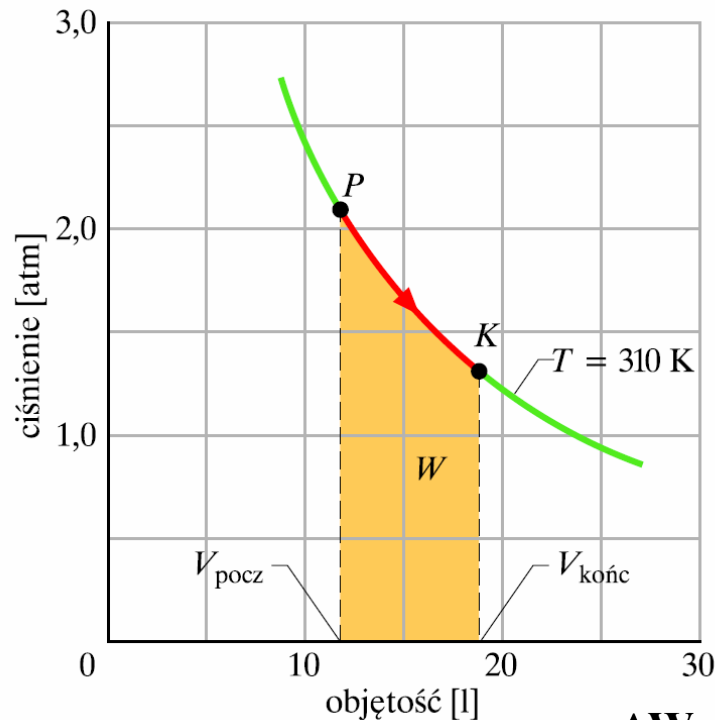
$$m = 0.24202 \text{ kg}$$

$$Z2 = 0.9876$$

$$P2 = 22.219 \text{ atm}$$

Zadanie

Jeden mol tlenu jest rozprężany izotermicznie w temperaturze 310 K od objętości początkowej $V_{\text{pocz}} = 12 \text{ l}$ do objętości końcowej $V_{\text{konc}} = 19 \text{ l}$. Jaką pracę wykona gaz podczas rozprężania? Wykonaj obliczenia dla gazu doskonałego, zweryfikuj dla gazu rzeczywistego używając programu TEST.



© Wydawnictwo Naukowe PWN SA

$$\Delta W = \int_{V_p}^{V_k} P dV = n \bar{R} T \int_{V_p}^{V_k} \frac{dV}{V} =$$

$$n \bar{R} T \ln \frac{V_k}{V_p} =$$

$$1 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 310 \text{ K} \cdot \ln \frac{19 \text{ l}}{12 \text{ l}} =$$

$$2576 \cdot 0,460 = 1184 \text{ J}$$

Dla gazu rzeczywistego:

$$\Delta W = Z_{\text{sr}} \cdot 1184 \text{ J} = \frac{1}{2} (0,99872 + 0,99903) \cdot 1184 \text{ J} = 1182,7 \text{ J}$$

Dla obu stanów, początkowego i końcowego, współczynnik ściśliwości jest bardzo bliski 1. Wykonana praca będzie, dla rzeczywistego gazu, niższa o ok. 1,3 J. 14