

Termodynamika w eksperymentach

Wojciech Sobieski

Niniejszy dokument może być dowolnie kopiowany, udostępniany i rozprowadzany w wersji oryginalnej. Autor nie zezwala na zmianę treści dokumentu ani na jego modyfikacje.

Olsztyn, 2015
(+ uzupełnienie 2020)

Recenzenci: Prof. dr hab. inż. Marian Trela
Prof. dr hab. inż. Janusz Badur
mgr inż. Paweł Ziółkowski

Skład: Wojciech Sobieski

© Copyright by:

Wojciech Sobieski

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski

Wydział Nauk Technicznych

Katedra Mechaniki i Podstaw Konstrukcji Maszyn

10-957 Olsztyn, ul. M. Oczapowskiego 11

wojciech.sobieski@uwm.edu.pl

wydanie I

(ostatnia poprawka: 11.01.2023)

11.73 arkusza wydawniczego (liczone bez wzorów i rysunków)

Praca napisana w pakiecie OpenOffice

Spis treści

1 Pomiar temperatury metodami kontaktowymi.....	19
1.1 Wprowadzenie.....	19
1.2 Metody kontaktowego pomiaru temperatur.....	23
1.2.1 Pomiar temperatur termometrem gazowym.....	24
1.2.2 Pomiar temperatur w oparciu o rozszerzalność termiczną cieczy.....	25
1.2.3 Pomiar temperatur w oparciu o rozszerzalność termiczną ciał stałych.....	29
1.2.4 Pomiar temperatur w oparciu o zjawiska termoelektryczne.....	30
1.2.5 Pomiar temperatur termometrem rezystancyjnym.....	32
1.2.6 Pomiar temperatur termometrem półprzewodnikowym (termistorowym).....	33
1.2.7 Pomiar temperatur za pomocą wskaźników temperatury.....	34
2 Pomiar temperatury metodami bezkontaktowymi.....	35
2.1 Wprowadzenie.....	35
2.2 Metody bezkontaktowego pomiaru temperatur.....	39
2.2.1 Pomiar temperatur za pomocą pirometru radiacyjnego całkowitego promieniowania.....	39
2.2.2 Pomiar temperatur za pomocą pirometru radiacyjnego pasmowego.....	40
2.2.3 Pomiar temperatur za pomocą pirometru monochromatycznego.....	40
2.2.4 Pomiar temperatur za pomocą pirometru dwubarwnego.....	40
2.2.5 Pomiar temperatur za pomocą kamery termowizyjnej.....	41
3 Pomiar gęstości.....	43
3.1 Wprowadzenie.....	43
3.2 Metody pomiaru gęstości.....	45
3.2.1 Pomiar gęstości prostą metodą wagową.....	45
3.2.2 Pomiar gęstości metodą piknometryczną.....	45
3.2.3 Pomiar gęstości na podstawie bezpośredniego pomiaru siły wyporu.....	47
3.2.4 Pomiar gęstości metodą areometryczną.....	48
3.2.5 Pomiar gęstości metodą równowagi ciśnień statycznych.....	48
3.2.6 Pomiar gęstości metodą wibracyjną.....	49
3.2.7 Pomiar gęstości metodą akustyczną.....	49
3.2.8 Pomiar gęstości metodą mikrofalową.....	50
3.2.9 Pomiar gęstości metodą ultradźwiękową.....	50
3.2.10 Pomiar gęstości metodą radiometryczną.....	51
3.2.11 Pomiar gęstości metodą Coriolisa.....	51
4 Pomiar lepkości.....	53
4.1 Wprowadzenie.....	53
4.2 Metody pomiaru lepkości.....	57
4.2.1 Pomiar lepkości metodą kapilarną.....	57
4.2.2 Pomiar lepkości na podstawie prawa Hagena-Poiseuille'a.....	59
4.2.3 Pomiar lepkości za pomocą kubka wypływowego.....	59
4.2.4 Pomiar lepkości na podstawie prawa Stokesa.....	60
4.2.5 Pomiar lepkości lepkościomierzem rotacyjnym.....	61
4.2.6 Pomiar lepkości lepkościomierzem tłokowym.....	62
4.2.7 Pomiar lepkości lepkościomierzem wibracyjnym.....	62
4.2.8 Pomiar lepkości lepkościomierzem akustycznym.....	63

5	Pomiar ciśnienia.....	65
5.1	Wprowadzenie.....	65
5.2	Metody pomiaru ciśnienia.....	67
5.2.1	Pomiar ciśnienia za pomocą manometrów cieczowych.....	67
5.2.2	Pomiar ciśnienia za pomocą mikromanometru kompensacyjnego.....	69
5.2.3	Pomiar ciśnienia za pomocą manometrów pierścieniowych.....	70
5.2.4	Pomiar ciśnienia za pomocą manometrów pływakowych i dzwonowych.....	71
5.2.5	Pomiar ciśnienia za pomocą manometrów z elementami sprężystymi.....	71
5.2.6	Pomiar ciśnienia za pomocą czujników elektronicznych.....	72
5.2.7	Kalibracja mierników ciśnienia manometrem obciążnikowo-tłokowym.....	73
6	Pomiar napięcia powierzchniowego.....	75
6.1	Wprowadzenie.....	75
6.2	Metody pomiaru napięcia powierzchniowego.....	79
6.2.1	Pomiar napięcia powierzchniowego metodą wzniosu kapilarnego.....	79
6.2.2	Pomiar napięcia powierzchniowego metodą stalagmometryczną.....	80
6.2.3	Pomiar napięcia powierzchniowego metodą pęcherzykową.....	80
6.2.4	Pomiar napięcia powierzchniowego metodą odrywania.....	82
6.2.5	Pomiar napięcia powierzchniowego metodą stempla.....	83
7	Pomiar wilgotności powietrza.....	85
7.1	Wprowadzenie.....	85
7.2	Metody pomiaru wilgotności.....	87
7.2.1	Pomiar wilgotności metodą wagową.....	88
7.2.2	Pomiar wilgotności metodą chemiczną.....	88
7.2.3	Pomiar wilgotności metodą rejestracji zmian wymiarów liniowych.....	88
7.2.4	Pomiar wilgotności metodą elektrolityczną.....	89
7.2.5	Pomiar wilgotności metodą rezystancyjną.....	90
7.2.6	Pomiar wilgotności metodą termistorową.....	91
7.2.7	Pomiar wilgotności metodą pojemnościową.....	91
7.2.8	Pomiar wilgotności metodą chlorolitową.....	91
7.2.9	Pomiar wilgotności metodą kondensacyjną.....	92
7.2.10	Pomiar wilgotności metodami psychrometrycznymi.....	93
7.2.11	Pomiar wilgotności metodą mikrofalową.....	96
8	Badanie podstawowych praw gazowych.....	103
8.1	Wprowadzenie.....	103
8.2	Prawo Gay-Lussaca.....	108
8.3	Prawo Charlesa.....	109
8.4	Prawo Boyle'a-Mariotte'a.....	110
8.5	Równanie Clapeyrona.....	110
8.6	Równanie van der Waalsa.....	112
8.7	Równanie Poissona.....	112
8.8	Metody sprawdzania podstawowych praw gazowych.....	114
8.8.1	Sprawdzenie prawa Gay-Lussaca.....	114
8.8.2	Sprawdzenie prawa Charlesa.....	115
8.8.3	Sprawdzenie prawa Boyle'a-Mariotte'a.....	115
8.8.4	Sprawdzenie prawa Clapeyrona.....	115
8.8.5	Sprawdzenie prawa Clapeyrona (przypadek szczególny).....	116
8.8.6	Wyznaczenie temperaturowego współczynnika rozszerzalności objętościowej gazów.....	117
8.8.7	Wyznaczenie temperaturowego współczynnika ściśliwości gazów.....	117
8.8.8	Wyznaczenie temperatury zera bezwzględnego.....	117
8.8.9	Pomiar wykładnika adiabaty powietrza.....	118

9	Badanie procesów akumulacji ciepła.....	121
9.1	Wprowadzenie.....	121
9.2	Podstawy kalorymetrii.....	128
9.3	Metody badania cech procesów akumulacji ciepła.....	130
9.3.1	Wyznaczanie ciepła właściwego ciał stałych.....	130
9.3.2	Wyznaczanie ciepła właściwego cieczy.....	131
9.3.3	Wyznaczanie ciepła właściwego ciał na podstawie prawa stygnięcia Newtona.....	132
9.3.4	Sprawdzanie prawa Joule'a-Lenza.....	133
9.3.5	Wyznaczanie mocy grzałki elektrycznej.....	133
9.3.6	Sprawdzanie słuszności Zerowej Zasady Termodynamiki.....	134
10	Badanie procesów przemian fazowych.....	135
10.1	Wprowadzenie.....	135
10.2	Metody badania cech przemian fazowych.....	148
10.2.1	Wyznaczanie ciepła topnienia lodu oraz zmian entropii układu.....	148
10.2.2	Wyznaczanie krzywej zamarzania wody.....	149
10.2.3	Wyznaczanie krzywej sublimacji.....	149
10.2.4	Wyznaczanie ciepła parowania wody w temperaturze wrzenia.....	150
10.2.5	Wyznaczanie krzywej parowania wody.....	151
10.2.6	Pomiar wpływu stężenia roztworu na temperaturę wrzenia.....	151
10.2.7	Pomiar temperatury mieszaniny oziębiającej.....	151
10.2.8	Badanie procesu topnienia ciał krystalicznych i bezpostaciowych.....	151
10.2.9	Badanie stałości temperatury procesu wrzenia.....	152
11	Badanie procesów przekazywania ciepła.....	153
11.1	Wprowadzenie.....	153
11.2	Przenikanie ciepła przez ścianki płaskie.....	156
11.3	Przenikanie ciepła przez ścianki cylindryczne.....	157
11.4	Liczby kryterialne.....	160
11.5	Podstawowe wiadomości o wymiennikach ciepła.....	162
11.6	Metody badania własności procesów wymiany ciepła.....	164
11.6.1	Pomiar współczynnika przewodności cieplnej dobrych przewodników ciepła.....	164
11.6.2	Pomiar współczynnika przewodności cieplnej słabych przewodników ciepła.....	165
11.6.3	Sprawdzanie prawa stygnięcia Newtona.....	166
11.6.4	Wyznaczanie współczynnika przenikania ciepła.....	167
12	Obiegi termodynamiczne.....	171
12.1	Przemiany termodynamiczne.....	171
12.2	Praca przemian termodynamicznych.....	171
12.3	Obiegi termodynamiczne.....	174
12.4	Bilans energii obiegów termodynamicznych.....	176
12.5	Sprawność termiczna obiegów termodynamicznych.....	177
12.6	Czynniki chłodnicze.....	177
12.7	Obieg Lindego.....	179
12.8	Chłodziarka sprężarkowa.....	182
12.9	Klimatyzator sprężarkowy.....	182
12.10	Pompa ciepła.....	183
12.11	Wykreślanie wykresów charakterystycznych obiegu Lindego.....	184
12.11.1	Wykres p-h (metoda prosta).....	184
12.11.2	Wykres p-h (metoda dokładna).....	185
12.11.3	Wykres T-s.....	188
12.11.4	Wyznaczanie wydajności chłodniczej obiegu.....	188

13 Paliwa i ich właściwości.....	197
13.1 Wprowadzenie.....	197
13.2 Paliwa stałe.....	202
13.3 Paliwa ciekłe.....	204
13.4 Paliwa gazowe.....	206
13.5 Oznaczanie zawartości wilgoci paliw stałych.....	208
13.5.1 Oznaczanie zawartości wilgoci paliw stałych metodą suszarkową.....	208
13.5.2 Oznaczanie zawartości wilgoci paliw stałych metodą destylacyjną.....	209
13.5.3 Oznaczanie zawartości wilgoci paliw stałych metodą ekstrakcyjną.....	209
13.5.4 Oznaczanie zawartości wilgoci paliw stałych metodą gazometryczną.....	209
13.5.5 Oznaczanie zawartości wilgoci paliw stałych metodami pośrednimi.....	209
13.5.6 Oznaczanie zawartości popiołu paliw stałych.....	210
13.5.7 Oznaczanie zawartości popiołu metodą powolnego spopielenia.....	210
13.5.8 Wyznaczanie zawartości popiołu metodą szybkiego spopielenia.....	210
13.6 Wyznaczanie ciepła spalania i wartości opałowej paliw.....	210
13.6.1 Wyznaczanie ciepła spalania i wartości opałowej paliw ciekłych i gazowych.....	210
13.6.2 Wyznaczanie ciepła spalania i wartości opałowej paliw stałych.....	213
14 Analiza spalin.....	215
14.1 Wprowadzenie.....	215
14.2 Metody analizy spalin.....	221
14.2.1 Analiza składu spalin absorpcyjną metodą chemiczną.....	221
14.2.2 Analiza składu spalin metodą rejestracji zmian przewodności cieplnej.....	222
14.2.3 Analiza składu spalin metodą rejestracji ciepła reakcji chemicznych.....	223
14.2.4 Analiza składu spalin metodą absorpcji promieniowania podczerwonego.....	223

Wprowadzenie

Niniejsza monografia powstała w konsekwencji tworzenia na Wydziale Nauk Technicznych UWM w Olsztynie nowego laboratorium poświęconego termodynamice. W kilkuletnim procesie powstawania tego laboratorium sprawdzano, testowano i modyfikowano dziesiątki różnych przyrządów i zestawów pomiarowych, najczęściej zaprojektowanych i zbudowanych samodzielnie. Poprzez to opracowanie, Autor pragnie podzielić się z Czytelnikami nabytym w tym okresie doświadczeniem.

Treść książki dedykowana jest Uczniom i Studentom kierunków technicznych, na których prowadzone są zajęcia laboratoryjne z termodynamiki, mechaniki płynów bądź fizyki, a także dydaktykom – na wszystkich stopniach edukacji. Aby materiał zawarty w książce posiadał możliwie uniwersalny charakter, podczas opisu poszczególnych zagadnień skoncentrowano się na ideach, przedstawiając je w postaci zwięzłego sformułowania bądź schematu, a nie na rozwiązaniach konstrukcyjnych konkretnych stanowisk laboratoryjnych. Z tego samego powodu w treści nie zawarto żadnych instrukcji wykonywania ćwiczeń ani tabel do sprawozdań, kwestie organizacji eksperymentów pozostawiając Czytelnikom.

Należy podkreślić, że monografia nie zawiera wszystkich materiałów wykorzystywanych przez Autora na zajęciach termodynamiki – całość składa się z następujących elementów:

- cyklu wykładów opracowanych w formie prezentacji multimedialnych,
- zbioru zadań przygotowanych na zajęcia rachunkowe,
- niniejszego opracowania pomocnego w przygotowaniu się do zajęć laboratoryjnych,
- instrukcji wykonywania ćwiczeń (dostępnych na zajęciach laboratoryjnych),
- tzw. kart ćwiczeń przeznaczonych do zapisu wyników oraz pomocnych w przygotowaniu sprawozdania (dostępnych na stronie internetowej Autora).

Pierwsza część monografii (Rozdziały 1-7) zawiera przegląd metod umożliwiających pomiar podstawowych parametrów płynów. W części drugiej (Rozdziały 8-14) zebrano wiadomości o najbardziej fundamentalnych prawach i zjawiskach z zakresu zagadnień cieplnych. Autor uważa, że zrozumienie idei oraz sposobu wykonania poszczególnych doświadczeń pomoże Czytelnikom w głębszym zrozumieniu zjawisk i procesów zachodzących w cieczech i gazach. Aby ułatwić rozumienie i analizę poszczególnych eksperymentów, każdy rozdział poprzedzono wstępem teoretycznym, wyraźnie w każdym przypadku podzielonym na najważniejsze, i łatwe do wyszukania, zagadnienia jednostkowe.

Niniejszy dokument stanowi pierwszą wersję obszernego i zawierającego wiele różnorodnych wątków opracowania, przez co nie wyklucza się istnienia – mimo poczynionych ogromnych starań, aby tak nie było – drobnych błędów lub niedopatrzeń. Autor ma nadzieję, że nie wpłyną one negatywnie na odbiór całości.

Czytelnika zachęca się do spojrzenia na monografię z jeszcze innego punktu widzenia. Otóż cały zaprezentowany tu materiał powstał w oparciu o tzw. Wolne Oprogramowanie – pakiet biurowy OpenOffice oraz, do przygotowania kilku wykresów, środowisko graficzne Gnuplot. Monografia, w tym kontekście, stanowi przykład zastosowania „otwartych” rozwiązań i dowód, że tego typu aplikacje mogą być z powodzeniem wykorzystywane do tworzenia dowolnie skomplikowanych dokumentów¹: obszernych, zawierających duże ilości rysunków, tabel i wzorów.

1 Sobieski W.: Prace dyplomowe w pakiecie OpenOffice. Olsztyn 2010.

Od Recenzentów

Monografia stanowi encyklopedyczny autorski wybór zagadnień technik pomiarowych oraz eksperymentów potwierdzających zasady termodynamiki. Wybór nie budzi merytorycznych wątpliwości i jest przeprowadzony z niewątpliwym znanstwem. Dużym sukcesem autora jest uzgodnienie języka prezentacji, dobór oznaczeń, klarowność koniecznych przekształceń oraz, co jest szczególnie ważne dla młodego adepta termodynamiki, stosowna ilość estetycznych i czytelnych rysunków wykonanych jednym sposobem. Wszystko to sprawia, że monografię czyta się z przyjemnością.

Wraz z moim asystentem P. Pawłem Ziółkowskim, który również przeczytał i sprawdził całość tekstu, polecamy monografię prof. Sobieskiego do druku.

Janusz Badur, Paweł Ziółkowski

{...} Skrypt napisany został zwięźle w oparciu o najnowsze informacje dotyczące pomiarów różnych wielkości fizycznych i dlatego polecać go można nie tylko studentom WNT, ale także studentom innych uczelni, gdzie wykładana jest termodynamika techniczna lub technika cieplna. Skrypt wypełnia pewną lukę, która istnieje w piśmiennictwie polskim w zakresie tematycznym jak również pod względem przedstawienia najnowszych metod i urządzeń stosowanych w świecie. Mając na uwadze sposób opracowania tematu oraz powyższe argumenty recenzent daje opinię pozytywną i zaleca skierowanie skryptu do druku. {...}

Marian Trela

Wykaz symboli i oznaczeń

A	<ul style="list-style-type: none"> - powierzchnia [m^2] - stała psychrometru [-] - zawartość popiołu w paliwie stałym [%]
B	<ul style="list-style-type: none"> - błąd [%] - współczynnik rozszerzenia strugi [-]
B_n	<ul style="list-style-type: none"> - błąd naczyniowy [%]
C	<ul style="list-style-type: none"> - czułość termometru rozszerzalnościowego [m/K] - stężenie substancji [mol/m^3] - wartość stała
C_m	<ul style="list-style-type: none"> - stężenie masowe [kg/kg]
C_p	<ul style="list-style-type: none"> - ciepło właściwe molowe przy stałym ciśnieniu [$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$]
C_v	<ul style="list-style-type: none"> - ciepło właściwe molowe przy stałej objętości [$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$]
COP	<ul style="list-style-type: none"> - współczynnik wydajności cieplnej urządzenia chłodniczego lub pompy ciepła [-]
D	<ul style="list-style-type: none"> - średnica [m]
E	<ul style="list-style-type: none"> - energia [J] - lepkość względna Englera [$^\circ\text{E}$] - natężenie promieniowania (emitancja) [W/m^2]
E_k	<ul style="list-style-type: none"> - energia kinetyczna [J]
E_λ	<ul style="list-style-type: none"> - natężenie promieniowania ciała w zakresie jednej długości fali [W/m^3]
$E_{0,\lambda}$	<ul style="list-style-type: none"> - natężenie promieniowania ciała doskonale czarnego w zakresie jednej długości fali [W/m^3]
F	<ul style="list-style-type: none"> - siła [N]
G	<ul style="list-style-type: none"> - ciężar [N] - entalpia swobodna (energia Gibbsa) [J]
Gr	<ul style="list-style-type: none"> - liczba Grashofa [-]
H	<ul style="list-style-type: none"> - entalpia [J]
I	<ul style="list-style-type: none"> - natężenie prądu elektrycznego [A]
K	<ul style="list-style-type: none"> - stała wiskozymetru [m^2/s^2] - wskaźnik toksyczności gazów spalinowych [-]
L	<ul style="list-style-type: none"> - praca, praca bezwzględna [J]
L_{ob}	<ul style="list-style-type: none"> - praca obiegu termodynamicznego [J]
L_r	<ul style="list-style-type: none"> - rzeczywista ilość powietrza doprowadzonego do spalania [m^3/m^3]
L_t	<ul style="list-style-type: none"> - praca techniczna [J] - teoretyczna ilość powietrza potrzebnego do spalania [m^3/m^3]
L_u	<ul style="list-style-type: none"> - praca użyteczna [J]

M	<ul style="list-style-type: none"> - masa molowa $[\text{kg/mol}]$ - moment siły $[\text{N}\cdot\text{m}]$
N	<ul style="list-style-type: none"> - liczba cząstek materii $[-]$ - moc $[\text{W}]$
N_A	<ul style="list-style-type: none"> - stała Avogadra $[-]$
Nu	<ul style="list-style-type: none"> - liczba Nusselta $[-]$
O_r	<ul style="list-style-type: none"> - rzeczywista ilość tlenu doprowadzonego do spalania $[\text{m}^3/\text{m}^3]$
O_t	<ul style="list-style-type: none"> - teoretyczna ilość tlenu potrzebnego do spalania $[\text{m}^3/\text{m}^3]$
Q	<ul style="list-style-type: none"> - ciepło $[\text{J}]$
Q_s	<ul style="list-style-type: none"> - ciepło spalania $[\text{J}/\text{m}^3]$, $[\text{J}/\text{kg}]$
\dot{Q}	<ul style="list-style-type: none"> - strumień ciepła $[\text{W}]$ - wydajność cieplna lub chłodnicza $[\text{W}]$
Pr	<ul style="list-style-type: none"> - liczba Prandtla $[-]$
R	<ul style="list-style-type: none"> - objętościowe ciepło właściwe termometru $[\text{J}/(\text{m}^3\cdot\text{K})]$ - opór termiczny $[(\text{m}^2\cdot\text{K})/\text{W}]$ - rezystancja $[\Omega]$
R_i	<ul style="list-style-type: none"> - indywidualna stała gazowa $[\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$
R_u	<ul style="list-style-type: none"> - uniwersalna stała gazowa $[\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$
Re	<ul style="list-style-type: none"> - liczba Reynoldsa $[-]$
S	<ul style="list-style-type: none"> - entropia $[\text{J}/\text{K}]$ - przewodność elektryczna $[1/\Omega]$ - siła Stokes'a $[\text{N}]$ - strata niezupełnego spalania $[\%]$ - współczynnik Seebecka $[\mu\text{V}/\text{K}]$
T	<ul style="list-style-type: none"> - temperatura, temperatura bezwzględna $[\text{K}, \text{°R}]$ - okres drgań $[\text{s}]$
U	<ul style="list-style-type: none"> - energia wewnętrzna $[\text{J}]$ - napięcie elektryczne $[\text{V}]$
V	<ul style="list-style-type: none"> - objętość $[\text{m}^3]$
\dot{V}	<ul style="list-style-type: none"> - objętościowe natężenie przepływu $[\text{m}^3/\text{s}]$
V_m	<ul style="list-style-type: none"> - objętość molowa $[\text{m}^3/\text{mol}]$
V_N	<ul style="list-style-type: none"> - objętość w warunkach normalnych $[\text{m}^3]$
W	<ul style="list-style-type: none"> - liczba mikrostanów układu termodynamicznego $[-]$ - siła wyporu $[\text{N}]$ - wartość opalowa $[\text{J}/\text{m}^3]$, $[\text{J}/\text{kg}]$ - zawartość wilgoci w paliwie stałym $[\%]$
Wob	<ul style="list-style-type: none"> - liczba Wobbego $[\text{MJ}/\text{m}^3]$, $[\text{MJ}/\text{kg}]$, $[\text{MJ}/\text{mol}]$
X	<ul style="list-style-type: none"> - udział masowy $[-]$
Y	<ul style="list-style-type: none"> - udział objętościowy $[-]$

a	<ul style="list-style-type: none"> - całkowity współczynnik absorpcji [-] - stała charakterystyczna w równaniu van der Waalsa $[(N \cdot m^4)/mol^2]$
a_λ	<ul style="list-style-type: none"> - monochromatyczny współczynnik absorpcji [-]
b	<ul style="list-style-type: none"> - stała charakterystyczna w równaniu van der Waalsa $[m^3/mol]$ - stała Wiena $[m \cdot K]$
c	<ul style="list-style-type: none"> - ciepło właściwe $[J/(kg \cdot K)]$ - prędkość światła w próżni $[m/s]$ - prędkość średnia $[m/s]$
c_p	<ul style="list-style-type: none"> - ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu $[J/(kg \cdot K)]$
c_v	<ul style="list-style-type: none"> - ciepło właściwe przy stałej objętości $[J/(kg \cdot K)]$
d	<ul style="list-style-type: none"> - średnica $[m]$ - gęstość względna [-] - grubość $[m]$
f	<ul style="list-style-type: none"> - częstotliwość $[Hz]$ - ugięcie $[m]$
g	<ul style="list-style-type: none"> - przyspieszenie ziemskie $[m/s^2]$
h	<ul style="list-style-type: none"> - entalpia właściwa $[J/kg]$ - stała charakteryzująca powierzchnię stygnącego ciała $[J/s]$ - odległość między płytami płytowego wymiennika ciepła $[m]$ - stała Plancka $[J \cdot s]$ - wysokość rozporządzalna $[m]$
k	<ul style="list-style-type: none"> - stała Boltzmannna $[J/K]$ - stała stygnięcia $[1/s]$ - ugięcie właściwe $[J/K]$ - współczynnik przenikania ciepła $[W/(m^2 \cdot K)]$ - współczynnik sprężystości $[N/m]$
k_E	<ul style="list-style-type: none"> - stała wiskozymetru Englera $[s]$ - stała Eötvösa $[J/(K \cdot mol^{-\frac{2}{3}})]$
l	<ul style="list-style-type: none"> - długość $[m]$ - wymiar charakterystyczny $[m]$
m	<ul style="list-style-type: none"> - masa $[kg]$
\dot{m}	<ul style="list-style-type: none"> - masowe natężenie przepływu $[kg/s]$
n	<ul style="list-style-type: none"> - liczba warstw, z których składa się ścianka [-] - licznosc materii $[mol]$ - nadmiar powietrza $[\%]$ - stała pirometru [-]
n_s	<ul style="list-style-type: none"> - liczba składników [-]
p	<ul style="list-style-type: none"> - ciśnienie $[Pa]$ - pęd $[N \cdot s]$ - współczynnik przenikania [-]
q	<ul style="list-style-type: none"> - gęstość strumienia ciepła $[W/m^3]$, $[W/m^2]$, $[W/m]$ - jednostkowa wydajność cieplna lub chłodnicza $[J/kg]$

r	<ul style="list-style-type: none"> - promień [m] - współczynnik refleksji [-] - ciepło przemiany fazowej (ciepło topnienia lub parowania) [J/kg]
s	<ul style="list-style-type: none"> - entropia właściwa [J/kg] - liczba stopni swobody układu wielofazowego [-]
t	<ul style="list-style-type: none"> - czas [s] - temperatura względna [°C, °F]
t_s	<ul style="list-style-type: none"> - stała czasowa czujnika termometrycznego [s]
v	<ul style="list-style-type: none"> - objętość właściwa [m³/kg] - prędkość [m/s]
x	<ul style="list-style-type: none"> - stopień suchości pary [-] - współrzędna [m] - zawartość wilgoci [kg/kg]
y	<ul style="list-style-type: none"> - współrzędna [m]
Γ	<ul style="list-style-type: none"> - nadmiar powierzchniowy [mol/m²]
Π	<ul style="list-style-type: none"> - stosunek sprężania (spręż) [-]
Φ	<ul style="list-style-type: none"> - ilościowy udział promieniowania [-]
α	<ul style="list-style-type: none"> - kąt płaski [rad] - liczba niezależnych składników układu wielofazowego [-] - temperaturowy współczynnik zmian rezystancji [1/K] - temperaturowy współczynnik rozszerzalności (objętościowej i liniowej) [1/K] - współczynnik przejmowania ciepła [W/(m²·K)]
β	<ul style="list-style-type: none"> - liczba faz układu wielofazowego [-] - kąt skręcenia [rad] - moduł ściśliwości [1/Pa] - stała materiałowa termistora [K] - temperaturowy współczynnik ściśliwości (współczynnik prężności) [1/K]
β_t	<ul style="list-style-type: none"> - współczynnik wymuszonej burzliwości strumienia w kanale [-]
γ	<ul style="list-style-type: none"> - ciężar właściwy [N/m³]
$\dot{\gamma}$	<ul style="list-style-type: none"> - prędkość ścinania [1/s]
δ	<ul style="list-style-type: none"> - grubość [m] - współczynnik poprawkowy formuły Eötvösa [K]
ϵ	<ul style="list-style-type: none"> - całkowity współczynnik emisji [-]
ϵ_λ	<ul style="list-style-type: none"> - monochromatyczny współczynnik emisji [-]
η	<ul style="list-style-type: none"> - sprawność [-]
θ	<ul style="list-style-type: none"> - kąt zwilżania [rad]
κ	<ul style="list-style-type: none"> - wykładnik adiabaty [-]
	<ul style="list-style-type: none"> - długość fali promieniowania elektromagnetycznego [m]

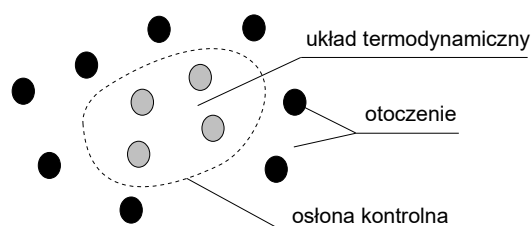
λ	<ul style="list-style-type: none">- współczynnik nadmiaru powietrza [-]- współczynnik przewodzenia ciepła [W/(m·K)]
λ_{max}	<ul style="list-style-type: none">- długość fali o maksymalnej mocy promieniowania [m]
μ	<ul style="list-style-type: none">- współczynnik lepkości dynamicznej [Pa·s]
ν	<ul style="list-style-type: none">- kinematyczny współczynnik lepkości [m²/s]
ρ	<ul style="list-style-type: none">- gęstość [kg/m³]- oporność właściwa (rezystywność) [W·m]- wilgotność bezwzględna powietrza [kg/m³]
$\bar{\rho}$	<ul style="list-style-type: none">- gęstość ważona [kg/m³]
σ	<ul style="list-style-type: none">- napięcie powierzchniowe [N/m]- przewodność właściwa (konduktywność) [1/(W·m)]
σ_0	<ul style="list-style-type: none">- stała Stefana-Boltzmana [W/(m²·K⁴)]
σ_0'	<ul style="list-style-type: none">- techniczna stała promieniowania ciała doskonale czarnego [W/(m²·K⁴)]
τ	<ul style="list-style-type: none">- naprężenia styczne [Pa]
φ	<ul style="list-style-type: none">- wilgotność względna powietrza [%]- współczynnik ekwiwalencji [-]
ψ	<ul style="list-style-type: none">- stopień nasycenia [kg/kg]
ω	<ul style="list-style-type: none">- prędkość kątowna [rad/s]

Część A
Termodynamiczne podstawy pomiarów

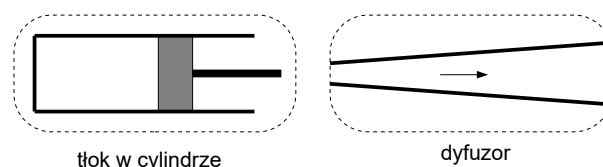
1 Pomiar temperatury metodami kontaktowymi

1.1 Wprowadzenie

Układ termodynamiczny – dowolnie wybrana część wszechświata (Rys. 1.1), której zachowanie analizowane jest na podstawie zasad termodynamiki. Dzięki ograniczeniu danego zjawiska do układu (poprzez granicę widoczną lub myślową) można osobno rozpatrywać procesy wewnątrz układu jak i procesy wymiany energii i masy między układem a otoczeniem.



Rys. 1.1 Układ termodynamiczny



Rys. 1.2 Przykład układ termodynamicznego zamkniętego (po lewej) i otwartego (po prawej)

Układy termodynamiczne (Rys. 1.2) mogą być otwarte (układ wymienia z otoczeniem energię i masę), zamknięte (układ wymienia z otoczeniem energię, nie wymienia masy) oraz izolowane (układ nie wymienia z otoczeniem ani energii ani masy). Ścianki i ograniczenia (osłona kontrolna) mogą być adiabatyczne (bez wymiany ciepła z otoczeniem), diatermiczne (możliwa wymiana ciepła z otoczeniem), półprzepuszczalne (w przypadku mieszanin płynów, jeden płyn może przemieszczać się przez ściankę) oraz sztywne lub elastyczne.

Parametry stanu – wielkości fizyczne opisujące stan **czynnika termodynamicznego** (czynnika znajdującego się w układzie termodynamicznym, najczęściej płynu), takie jak: temperatura, ciśnienie, objętość czy ilości (np. stężenia) poszczególnych substancji. Wielkości, które nie zależą od ilości substancji w układzie to tzw. parametry intensywne (np. temperatura, ciśnienie), natomiast wielkości zależące od ilości substancji to parametry ekstensywne (np. masa, objętość, entropia). Parametry stanu zawsze występują parami. Najczęściej spotykane pary to ciśnienie – objętość właściwa oraz temperatura – entropia. Zależności między tymi parametrami kreślone są odpowiednio na wykresach $p-v$ i $T-s$. Wykresy te należą do najważniejszych elementów termodynamiki klasycznej gdyż najprzystępniej opisują konwersję energii: pracy w ciepło i ciepła w pracę.

Warunki standardowe – ściśle określona temperatura i ciśnienie otoczenia (parametry standardowe), które stanowią rodzaj punktu odniesienia do rozmaitych obliczeń fizykochemicznych. Wartości parametrów standardowych wynoszą odpowiednio 25 [°C] oraz 100 000 [Pa] (1 [bar]).

Warunki normalne – ściśle określona temperatura i ciśnienie otoczenia (parametry normalne), które stanowią rodzaj punktu odniesienia do rozmaitych obliczeń fizykochemicznych, najczęściej obliczeń dotyczących przemian zachodzących w fazie gazowej. Wartości parametrów normalnych wynoszą 0 [°C] oraz 101 325 [Pa] (1 [atm]).

Równowaga termodynamiczna – stan, w którym makroskopowe parametry układu, takie jak ciśnienie, objętość i wszystkie funkcje stanu, są stałe w czasie. Na równowagę termodynamiczną składają się: równowaga chemiczna (brak makroskopowego przepływu cząstek i reakcji chemicznych), mechaniczna (nie występują nierównoważone siły) i termiczna (nie występuje przepływ energii). Energia układu będącego w stanie równowagi osiąga ekstremum. W zależności od rodzaju ekstremum równowaga może być chwiejna (gdy niewielka zmiana wyprowadza układ ze stanu równowagi), obojętna (gdy niewielka zmiana powoduje niewielką zmianę stanu układu) oraz trwała (gdy po dokonaniu niewielkiej zmiany układ powraca do stanu początkowego). Przy równowadze trwałej układ osiąga minimalną energię i maksymalną entropię. Wszystkie procesy w przyrodzie przebiegają w kierunku osiągnięcia stanów równowagowych. Czas po jakim układ osiąga stan równowagi nazywa się czasem relaksacji. Zjawisko równowagi termodynamicznej opisuje zerowa zasada termodynamiki (patrz Rozdział 9).

Temperatura – miara średniej energii kinetycznej ruchu cieplnego atomów lub cząsteczek. Ruch ten może być postępowy i drgający w przypadku atomów lub dodatkowo obrotowy oraz wynikający z drgań wewnętrznych (zmiana odległości między atomami w cząsteczce) w przypadku cząsteczek. Wzrost temperatury powoduje wzrost średniej energii kinetycznej każdego z rodzajów ruchu. Dlatego np. dwuatomowy gaz z większą liczbą stopni swobody wymaga większego wkładu energii do zmiany temperatury niż gaz jednoatomowy, co oznacza, że gaz dwuatomowy posiada większą pojemność cieplną.

Temperatura może być również rozumiana jako stan cieplny ciała rozpatrywany w odniesieniu do jego zdolności przekazywania ciepła innym ciałom – jeśli dwa ciała mają tę samą temperaturę, to w bezpośrednim kontakcie nie przekazują sobie ciepła, gdy zaś mają różną temperaturę, to następuje przekazywanie ciepła z ciała o wyższej temperaturze do ciała o niższej, aż do wyrównania się temperatur obu ciał. Proces ochładzania związany jest z oddawaniem energii z układu. Jeśli nie ma już więcej energii do oddania, to układ osiąga na termodynamicznej skali temperatur tzw. temperaturę **zera bezwzględnego** (absolutnego). W temperaturze tej atomy i cząsteczki mają najmniejszą z możliwych energię kinetyczną ruchu. Według mechaniki klasycznej pozostają w spoczynku, według mechaniki kwantowej poruszają się z najmniejszą możliwą prędkością. Temperatura zera bezwzględnego zaproponowana została w roku 1848 przez Lorda Kelvina, który wyznaczył ją na podstawie rozważań teoretycznych dotyczących materii, w której ustaly wszelkie drgania tworzących je atomów i cząsteczek.

Trzecia zasada termodynamiki (zasada Nernsta) – nie można za pomocą skończonej liczby kroków uzyskać temperatury zera bezwzględnego, jeżeli za punkt wyjścia obierze się niezerową temperaturę bezwzględną.

Skala temperatury – skala pozwalająca mierzyć i porównywać temperatury dowolnych układów termodynamicznych. Rozróżnia się skale względne (np. Celsjusza, Fahrenheita) oraz bezwzględne (np. Kelvina, Rankine'a). Skale względne oparte są na temperaturach charakterystycznych zjawiskach fizycznych, skale bezwzględne rozpoczynają się w temperaturze zera bezwzględnego. Porównanie punktów charakterystycznych w różnych skalach temperatur zestawiono w Tabeli 1.1.

Skala Celsjusza – względna skala termometryczna, w której stopień skali zdefiniowany jest jako jedna setna różnicy temperatur topnienia lodu i wrzenia wody przy ciśnieniu normalnym. Zero na skali Celsjusza przyporządkowano temperaturze topnienia lodu. Temperaturze wrzenia wody odpowiada sto stopni Celsjusza. Wzór przeliczeniowy stopni Celsjusza na kelwiny ma postać

$$T_{\text{Kelvin}} = 273.15 + T_{\text{Celsjusz}} \quad (1.1)$$

Skala Kelvina – bezwzględna skala termometryczna, w której zero równe jest zeru bezwzględnemu, a jeden kelwin równy jest jednemu stopniowi w skali Celsjusza. Warto uzupełnić, że w przeciwieństwie do skali Celsjusza, w skali Kelvina nie używa się pojęcia „stopień”, tj. temperatura 100 stopni Celsjusza to inaczej temperatura 373.15 kelwinów. Niepoprawne obecnie określenie „stopień kelwina” zostało zastąpione nazwą „kelwin” na mocy trzeciej rezolucji XIII Generalnej Konferencji Miar i Wag. Kelwin jest podstawową jednostką temperatury w układzie SI, równą $1/273.15$ temperatury termodynamicznej punktu potrójnego wody.

Tabela 1.1: Porównanie temperatur w różnych skalach

Zjawisko	Kelvin	Celsjusz	Fahrenheit	Rankine	Delisle	Newton	Réaumur	Rømer
Zero absolutne	0	- 273.15	- 459.67	0	559.725	- 90.14	- 218.52	- 135.90
Zero Fahrenheita	255.37	- 17.78	0	459.67	176.67	- 5.87	- 14.22	- 1.83
Zamarzanie wody	273.15	0	32	491.67	150	0	0	7.5
Średnia temperatura ciała człowieka	310.0	36.6	98.2	557.9	94.5	12.21	29.6	26.925
Wrzenie wody	373.15	100	212	671.67	0	33	80	60
Topnienie tytanu	1941	1668	3034	3494	- 2352	550	1334	883
Temperatura efektywna powierzchni Słońca	5800	5526	9980	10440	- 8140	1823	4421	2909

Skala Fahrenheita – względna skala termometryczna, w której zero stopni odpowiada najniższej temperaturze zanotowanej w Gdańsku, rodzinnym mieście Fahrenheita, w zimie 1708-1709, zaś sto stopni odpowiada średniej temperaturze ciała ludzkiego. Na skutek błędów (stanu podgorączkowego) skala się pierwotnie przesunęła i 100 [°F] oznaczało 37.8 [°C]. W 1724 definicję zmieniono: za zero stopni Fahrenheita przyjęto temperaturę

zamarzania mieszaniny wody i lodu z salkiem lub solą, zaś za 32 stopnie, temperaturę mieszaniny wody i lodu. Skala Fahrenheita jest stosowana do dziś w niektórych krajach anglosaskich. Stopnie Fahrenheita przelicza się na kelwiny wg wzoru

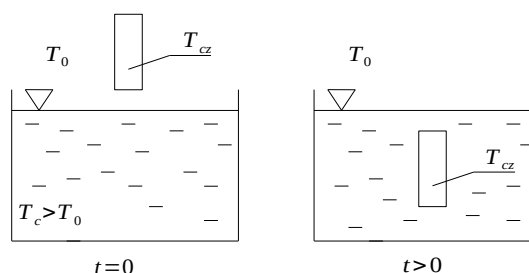
$$T_{Kelvin} = \frac{5}{9} \cdot (T_{Fahrenheit} - 32) + 273.15 \quad . \quad (1.2)$$

Skala Rankine'a – bezwzględna skala termometryczna, w której zero równe jest zeru bezwzględnemu. Jest odpowiednikiem skali Kelvina dla stopni Fahrenheita: jeden stopień w skali Rankine'a równy jest jednemu stopniowi w skali Fahrenheita. Wzór przeliczeniowy stopni Rankine'a na kelwiny ma postać

$$T_{Kelvin} = \frac{5}{9} \cdot (T_{Rankine}) \quad . \quad (1.3)$$

Charakterystyka dynamiczna czujnika termometrycznego – krzywa przedstawiająca szybkość reakcji czujnika na skokową zmianę temperatury.

Rys. 1.3 Ilustracja do wyprowadzenia wzoru na temperaturę czujnika idealnego po skokowym jego zanurzeniu w cieczy o temperaturze wyższej od temperatury otoczenia



Charakterystykę czujnika idealnego – jednorodnego walca z materiału o nieskończeni dużej przewodności cieplnej, masie m i powierzchni wymiany ciepła z otoczeniem A – wyznacza się na podstawie bilansu ciepła w układzie jak na Rys. 1.3. Ciepło przekazane czujnikowi przez otoczenie w czasie dt , zgodnie z prawem stygnięcia Newtona (patrz Rozdział 9), wynosi

$$dQ = \alpha \cdot A \cdot (\Delta T_c - \Delta T_{cz}) \cdot dt \quad , \quad (1.4)$$

gdzie: α - współczynnik przejmowania ciepła między czujnikiem a cieczą [$W/(m^2 \cdot K)$], ΔT_c i ΔT_{cz} - przyrosty temperatur cieczy i czujnika ponad temperaturę otoczenia T_0 [K], definiowane następująco:

$$\Delta T_c = T_c - T_0 \quad (1.5)$$

oraz

$$\Delta T_{cz} = T_{cz} - T_0 \quad . \quad (1.6)$$

Z drugiej strony (patrz wzór 9.15), ciepło zgromadzone przez czujnik

$$dQ = m \cdot c \cdot d(\Delta T_{cz}) \quad , \quad (1.7)$$

gdzie c oznacza ciepło właściwe materiału czujnika [$J/(kg \cdot K)$], zaś $d(\Delta T_{cz})$ zmianę przyrostu temperatury czujnika ponad temperaturę otoczenia (przyrosty ΔT_{cz} są różne w różnych chwilach czasowych).

W przypadku przepływu ciepła bez strat, wzory (1.4) oraz (1.7) można ze sobą porównać, wówczas

$$\alpha \cdot A \cdot (\Delta T_c - \Delta T_{cz}) \cdot dt = m \cdot c \cdot d(\Delta T_{cz}) \quad (1.8)$$

lub

$$\frac{m \cdot c}{\alpha \cdot A} \cdot \frac{d(\Delta T_{cz})}{dt} = \Delta T_c - \Delta T_{cz} \quad . \quad (1.9)$$

Dla uproszczenia zapisu, stałe występujące w powyższym wzorze można zastąpić jednym symbolem

$$t_s = \frac{m \cdot c}{\alpha \cdot A} , \quad (1.10)$$

zwaną stałą czasową czujnika [s], wówczas

$$t_s \cdot \frac{d(\Delta T_{cz})}{dt} = \Delta T_c - \Delta T_{cz} , \quad (1.11)$$

lub po rozdzieleniu zmiennych

$$\frac{d(\Delta T_{cz})}{\Delta T_c - \Delta T_{cz}} = \frac{dt}{t_s} . \quad (1.12)$$

Po scalkowaniu i przekształceniu otrzymuje się wzór opisujący zmianę temperatury czujnika (Rys. 1.4)

$$\Delta T_{cz} = \Delta T_c \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{t_s}}\right) . \quad (1.13)$$

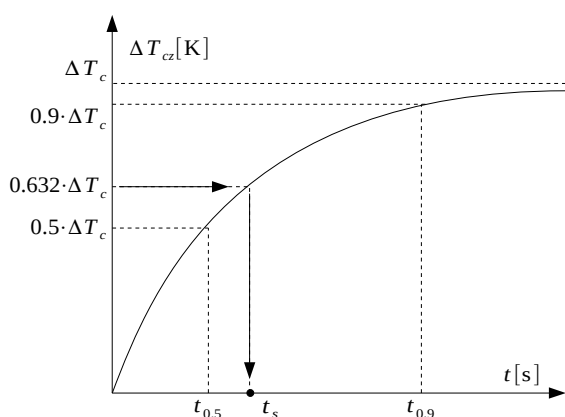
Uwzględniając formuły (1.5) i (1.6) otrzymana się ostateczny wzór na temperaturę czujnika

$$T_{cz} = (T_c - T_0) \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{t_s}}\right) + T_0 . \quad (1.14)$$

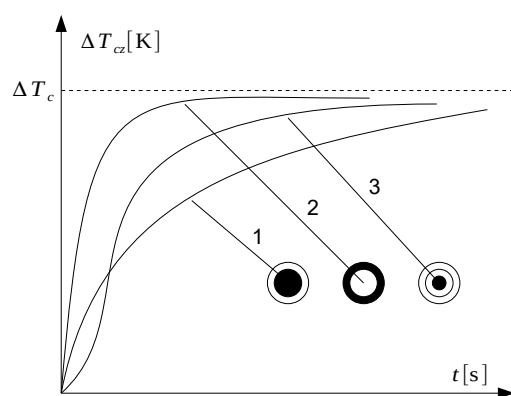
Z równania (1.13) można wyliczyć przyrost temperatury czujnika po czasie równym stałej czasowej

$$\Delta T_{cz} = \Delta T_c \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{t_s}}\right) = \Delta T_c \cdot \left(1 - \frac{1}{e}\right) = 0.632 \cdot \Delta T_c , \quad (1.15)$$

co na podstawie Rys. 1.4 umożliwia proste określenie wartości t_s .



Rys. 1.4 Charakterystyka dynamiczna idealnego czujnika termometrycznego (odpowieź czujnika idealnego na wymuszenie skokowe)



Rys. 1.5 Charakterystyki dynamiczne czujników rzeczywistych: 1 – działania objętościowego, 2 – działania powierzchniowego, 3 – działania środkowego

Wartość stałej czasowej można wyznaczyć przez pomiar czasu wartości połowicznej $t_{0.5}$ (jest to czas po którym czujnik uzyska temperaturę równą połowie ΔT_c)

$$t_s = \frac{t_{0.5}}{\ln 2} = \frac{t_{0.5}}{0.693} , \quad (1.16)$$

lub poprzez pomiar czasu $t_{0,9}$ (definicja jak wyżej, z tym, że czujnik musi osiągnąć temperaturę $0.9 \cdot \Delta T_c$), biorąc pod uwagę, że $t_{0,9} = 3.14 \cdot t_{0,5}$.

Charakterystyki dynamiczne czujników rzeczywistych odbiegają od sytuacji idealnej rozważanej wyżej. W układach rzeczywistych pojawia się wpływ osłony czujnika, wpływ zmian współczynnika przejmowania ciepła między czujnikiem a cieczą, wpływ rodzaju cieczy, wpływ sposobu rozchodzenia się ciepła w czujniku oraz wpływ innych czynników. Ponieważ trudno jest to wszystko uwzględnić, najlepszą metodą określania właściwości dynamicznych czujników temperatury jest ich badanie w warunkach zbliżonych do tych, w których czujnik będzie użytkowany. Czujniki rzeczywiste dzielą się na (Rys. 1.5):

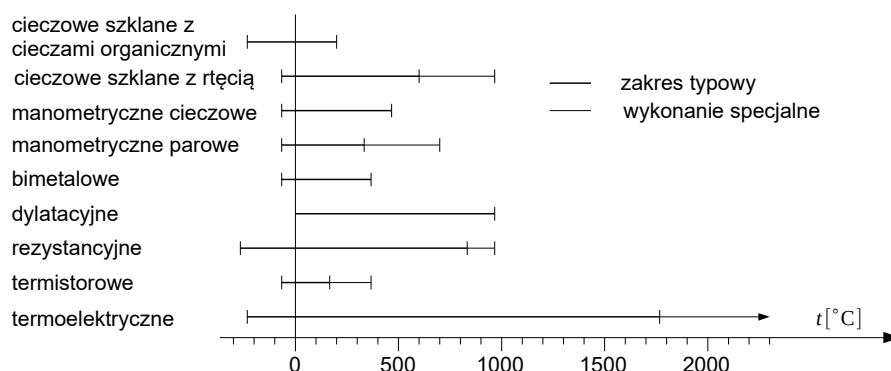
- czujniki działania objętościowego $\left(\frac{t_{0,9}}{t_{0,5}} \approx 3.34\right)$ – w których aktywną część stanowi cała masa czujnika (np. termometr rtęciowy z warstwą szkła o niewielkiej grubości);
- czujniki działania powierzchniowego $\left(\frac{t_{0,9}}{t_{0,5}} > 3.34\right)$ – w których aktywną część stanowi powierzchnia (np. nie osłonięte uzwojenie termometru rezystancyjnego, termometr dylatacyjny);
- czujniki działania środkowego $\left(\frac{t_{0,9}}{t_{0,5}} < 3.34\right)$ – w których aktywną część stanowi środek przekroju (np. termoelement w osłonie).

1.2 Metody kontaktowego pomiaru temperatur

Główny podział kontaktowych metod pomiaru temperatury:

- metody nieelektryczne:
 - wykorzystujące pomiar zmian objętości:
 - termometry gazowe i parowe,
 - termometry rozszerzalnościowe:
 - z czynnikiem w postaci cieczy,
 - z czynnikiem w postaci ciała stałego:
 - dylatacyjne,
 - bimetalowe,
 - wykorzystujące pomiar zmian ciśnienia:
 - termometry gazowe i parowe,
 - termometry manometryczne,
 - metody wskaźnikowe.
 - metody elektryczne:
 - termoelektryczne,
 - rezystancyjne,
 - termistorowe,
 - inne.

Orientacyjne zakresy stosowania przyrządów do pomiaru temperatury przedstawia Rys. 1.6. Ze względu na ogromną liczbę producentów oraz modeli termometrów, zakresy te mogą nie pokrywać się dokładnie z danymi podawanymi w katalogach.



Rys. 1.6 Zakresy stosowania przyrządów do pomiaru temperatury metodami kontaktowymi

Istotne jest, że termometry zazwyczaj nie mierzą temperatury bezwzględnej a jedynie różne efekty cieplne wynikłe z jej zmian.

1.2.1 Pomiar temperatur termometrem gazowym

Istotą metody jest pomiar zmian objętości gazu przy przemianie izobarycznej lub pomiar zmian ciśnienia przy przemianie izochorycznej. W przemianie izobarycznej, zgodnej z prawem Gay-Lussaca

$$\frac{V}{T} = \text{const} \quad . \quad (1.17)$$

Przyrost objętości spowodowany zmianą temperatury

$$\Delta V = V_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad , \quad (1.18)$$

gdzie: V_0 - objętość początkowa gazu [m^3], α - temperaturowy współczynnik rozszerzalności objętościowej [$1/\text{K}$], ΔT - mierzony wzrost lub spadek temperatury [K].

Po przemianie gaz doskonały zajmie objętość

$$V = V_0 + V_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) \quad . \quad (1.19)$$

W przemianie izochorycznej, opisanej prawem Charlesa

$$\frac{p}{T} = \text{const} \quad , \quad (1.20)$$

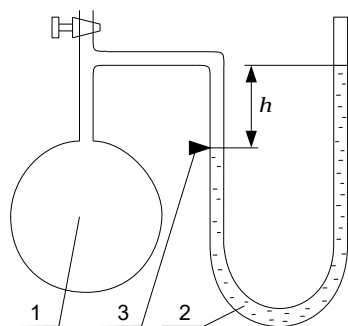
przyrost ciśnienia spowodowany zmianą temperatury

$$\Delta p = p_0 \cdot \beta \cdot \Delta T \quad , \quad (1.21)$$

gdzie: p_0 - ciśnienie gazu doskonałego przed przemianą [Pa], β - temperaturowy współczynnik ściśliwości (współczynnik prężności) [$1/\text{K}$], ΔT - mierzony wzrost lub spadek temperatury [K].

Ciśnienie gazu doskonałego po przemianie

$$p = p_0 + p_0 \cdot \beta \cdot \Delta T = p_0 \cdot (1 + \beta \cdot \Delta T) \quad . \quad (1.22)$$



Rys. 1.7 Schemat termometru gazowego:
1 – naczynie z gazem, 2 – U-rurka, 3 – znacznik

Istotę działania termometru gazowego bazującego na prawie Charlesa przedstawia Rys. 1.7. Czujnikiem jest w tym układzie gaz znajdujący się w naczyniu: jeżeli zmieni się jego temperatura, zmianie ulegnie również ciśnienie. Ciśnienie gazu mierzone jest za pomocą U-rurki. W pomiarze istotne jest, aby wysokość słupa cieczy manometrycznej w lewym ramieniu U-rurki zawsze była taka sama – w innym przypadku nie będzie to przemiana izochoryczna – oraz, aby objętość naczynia była wielokrotnie większa od objętości przewodów połączeniowych.

Za pomocą termometrów gazowych można wyliczyć temperaturowy współczynnik ściśliwości gazu

$$\beta_0 = \frac{p_{100} - p_0}{p_0 \cdot T_{100}} \quad , \quad (1.23)$$

gdzie: p_0 , p_{100} - ciśnienia w temperaturze 0 oraz 100 [°C], T_{100} - temperatura punktu stałego (tu 100 [°C]). Temperaturę gazu można wyliczyć ze wzoru

$$T = \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0} \cdot T_{100} \quad , \quad (1.24)$$

gdzie: p - ciśnienie zmierzone dla badanej temperatury [Pa].

Prawa Gay-Lussaca i Charlesa przeznaczone są dla gazów doskonałych. Z tego też względu metody pomiarowe wykorzystujące te prawa, a stosowane dla gazów rzeczywistych, obarczone są pewnymi błędami. Błędy te maleją gdy ciśnienie gazu dąży do zera. Termometry gazowe stosuje się tylko w niektórych pomiarach laboratoryjnych.

1.2.2 Pomiar temperatur w oparciu o rozszerzalność termiczną cieczy

Zjawisko rozszerzalności termicznej cieczy może być wykorzystane do budowy termometrów rozszerzalnościowych oraz do budowy termometrów manometrycznych.

Istotą działania termometrów rozszerzalnościowych jest pomiar zmiany objętości cieczy termometrycznej wynikłej ze zmiany temperatury. Przyjmując, że objętość cieczy zawartej w kapilarze (cienkiej rurce) jest pomijalnie mała (dla najniższego możliwego poziomu), przyrost objętości ΔV wywołany zmianą temperatury wynosi (Rys. 1.8)

$$\Delta V = V_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad , \quad (1.25)$$

gdzie V_0 - objętość zbiornika termometru [m³], α - średni pozorny temperaturowy współczynnik rozszerzalności objętościowej cieczy termometrycznej w danym szkle [1/K], ΔT - przyrost temperatury [K].

Współczynnik α uwzględnia niewielkie zmiany objętości zbiornika termometru w funkcji temperatury mierzonej i jest różnicą odpowiednich współczynników rozszerzalności objętościowej cieczy termometrycznej α_c i szkła α_s

$$\alpha = \alpha_c - \alpha_s \quad . \quad (1.26)$$

Przyjmując, że kapilara ma średnicę d , oraz że zmianie temperatury mierzonej o wartość ΔT odpowiada przesunięcie słupka cieczy termometrycznej o długość Δl , czułość termometru C można opisać zależnością

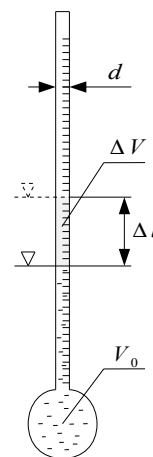
$$C = \frac{\Delta l}{\Delta T} = \frac{4 \cdot \Delta V}{\pi \cdot d^2 \cdot \Delta T} = \frac{4 \cdot V_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T}{\pi \cdot d^2 \cdot \Delta T} = \frac{4 \cdot V_0 \cdot \alpha}{\pi \cdot d^2} \quad , \quad (1.27)$$

a ostatecznie

$$C = \frac{4 \cdot V_0}{\pi \cdot d^2} \cdot (\alpha_c - \alpha_s) \quad . \quad (1.28)$$

Czułość termometru szklanego jest tym większa, im większa jest objętość zbiornika V_0 , im większa jest wartość współczynnika α oraz im mniejsza jest średnica kapilary d .

W praktyce objętość zbiornika nie może być zbyt duża (ze względu na wzrost pojemności cieplnej oraz wzrastający czas trwania pomiaru) a średnica kapilary zbyt mała (ze względu na możliwość przerywania się słupa cieczy podczas obniżania temperatury). Stosunek objętości zbiornika do objętości kapilary dobiera się eksperymentalnie – przykładowo dla rtęci wynosi on około 6000.



Rys. 1.8 Istota działania termometru rozszerzalnościowego

Najprostszym przyrządem demonstrującym związek między temperaturą a objętością cieczy jest termoskop.

Tabela 1.2: Właściwości termometrów szklanych

Ciecz termometryczna	Rodzaj szkła	Rodzaj gazu nad powierzchnią cieczy	α [1/K]	Zakres stosowania
Izopentan	Jenajskie	Gaz obojętny	0.000800	- 195 ÷ 35
Pentan	Jenajskie	Gaz obojętny	0.000800	- 195 ÷ 35
Eter naftowy	Jenajskie	Gaz obojętny	0.001400	- 120 ÷ 20
Alkohol etylowy	Jenajskie	Gaz obojętny	0.001300	- 110 ÷ 50
Toluen	Jenajskie	Gaz obojętny	0.000800	- 90 ÷ 100
Anilina	Jenajskie	Gaz obojętny	0.000085	- 50 ÷ 160
Kreozot – alkohol etylowy	Jenajskie	Gaz obojętny	0.001000	- 10 ÷ 200
Nafta	Jenajskie	Gaz obojętny	0.00093	0 ÷ 300
Rtęć - Tal	Jenajskie	Próżnia	0.00016	- 58 ÷ 30
Rtęć	Jenajskie	Próżnia	0.00016	- 38 ÷ 280
Rtęć	Jenajskie	Gaz obojętny	0.00016	- 38 ÷ 500
Rtęć	Supremax	Gaz obojętny	0.00016	- 38 ÷ 600
Rtęć	Kwarcowe	Gaz obojętny	0.00016	- 38 ÷ 800
Rtęć - Gal	Kwarcowe	Gaz obojętny	0.00016	0 ÷ 1000

Do budowy termometrów powinno wykorzystywać się szkło posiadające możliwie małą rozszerzalność objętościową i histerezę cieplną. Na zbiorniki najczęściej stosowane jest szkło jenajskie 16 (do 300 [°C]), jenajskie 59 (do 510 [°C]) i jenajskie 1565 – tzw. szkło supremax (do 625 [°C]). Na kapilary i trzony termometrów wykorzystuje się szkło francuskie zielone. Obydwa gatunki szkła zostały zatwierdzone do stosowania przez Międzynarodowe Biuro Miar i Wąg. Do wytwarzania termometrów przeznaczonych do pomiaru temperatur powyżej 650 [°C] stosuje się szkło kwarcowe, odznaczające się bardzo dobrą stabilnością termiczną.

Dobra ciecz termometryczna powinna cechować się stałym, w możliwie szerokim przedziale temperatur, współczynnikiem rozszerzalności, wyraźnym meniskiem, brakiem zwilżania ścianek, niską temperaturą zamarzania i wysoką temperaturą wrzenia. Najlepsza jest rtęć, jednak w roku 2007 Parlament Europejski przyjął dyrektywę zabraniającą jej stosowania w termometrach i manometrach przeznaczonych do otwartej sprzedaży (rtęć i jej związki są silnie toksyczne, szczególnie dimetylortęć, zanieczyszczają środowisko i są trudne w utylizacji). W termometrach laboratoryjnych nadal stosuje się rtęć, a ponadto różne cieczy organiczne. Właściwości cieczy termometrycznych oraz zakresy ich stosowania zestawiono w Tabeli 1.2.

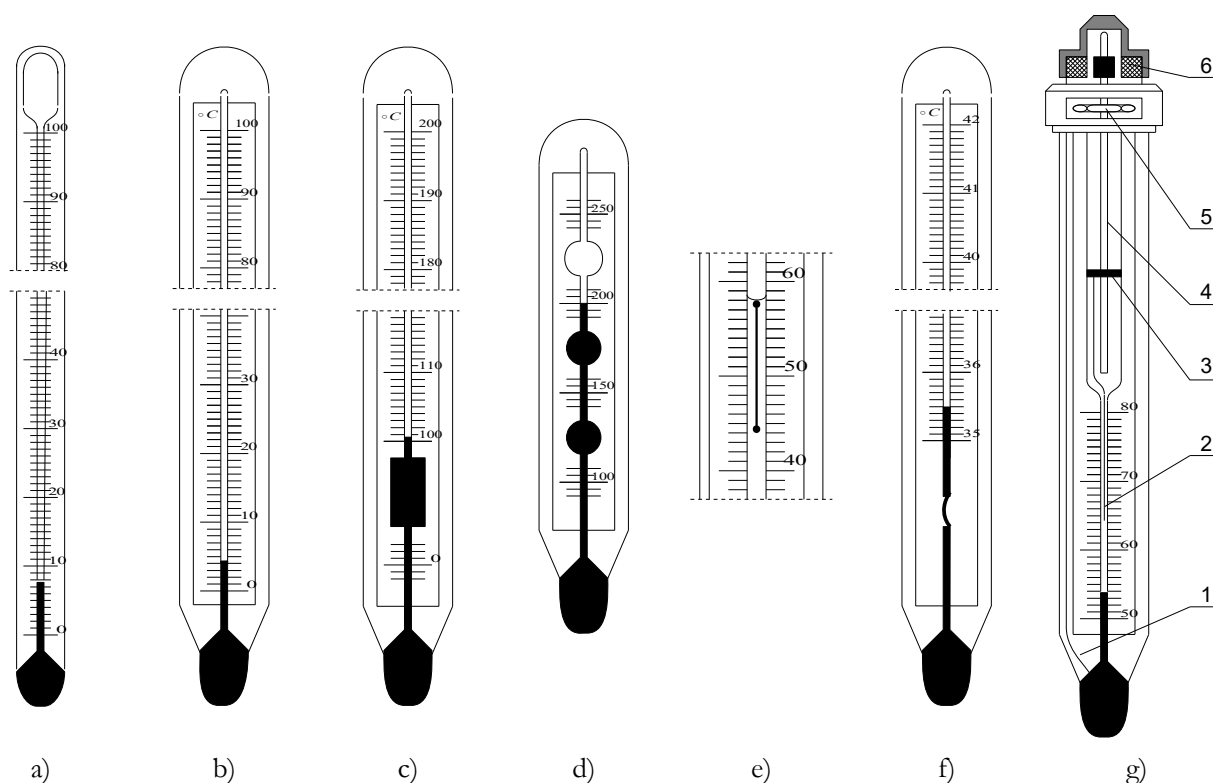
Istotną wadą rtęci jest niewystarczający do potrzeb zakres jej występowania w stanie ciekłym. Temperatury zamarzania i wrzenia wynoszą dla rtęci odpowiednio -38.87 oraz +356.73 [°C]. Dodatkowo, rtęć silnie paruje nawet przy niższych temperaturach. Aby rozszerzyć zakres, wykorzystuje się właściwość rtęci do rozpuszczania większości metali – powstają wówczas tzw. amalgamaty rtęci. Amalgamaty rtęci pozwalają na pomiar w zakresie od -58 do około 1000 [°C]. Termometry rtęciowe próżniowe stosowane są do około 200 [°C], powyżej stosuje się termometry rtęciowe gazowane. Przestrzeń nad rtęcią wypełnia się wówczas gazem (np. argonem, azotem, wodorem, dwutlenkiem węgla), przy czym im większe jest ciśnienie gazu, tym wyższy jest górny zakres pomiarowy (ciśnienia przekraczają nawet 7 [MPa]).

Wadami cieczy organicznych (alkohol, toluen i pentan) są:

- zwilżające właściwości w stosunku do szkła, co powoduje wklęsły menisk cieczy (i w konsekwencji trudności w ustaleniu poziomu cieczy w kapilarze) oraz pozostawanie cieczy na ściance kapilary, powodujące obniżenie poziomu słupka cieczy, zwłaszcza przy szybkim ochładzaniu. Ujemny wpływ adhezji jest częściowo ograniczany przez wypełnianie kapilary gazem (azot, wodór);
- bezbarwność, co stwarza konieczność ich zabarwienia (najczęściej na kolor niebieski lub czerwony). Stosowane barwniki starzeją się i osadzają na dnie zbiornika, powodując odbarwienie cieczy oraz zmianę temperaturowego współczynnika rozszerzalności objętościowej;
- parowanie cieczy przy grzaniu, co stwarza możliwość skraplania par w chłodniejszych obszarach;
- złe przewodnictwo cieplne, co wpływa na zwiększenie bezwładności wskazań termometru.

Termometry rozszerzalnościowe cieczowe można podzielić na termometry (Rys. 1.9):

- paleczkowe (bagietkowe) – składające się wyłącznie z grubościennej kapilary (o średnicy zewnętrznej od 4 do 6 [mm]), z naciętą lub naniesioną na zewnętrznej powierzchni skalą;
- rurkowe zwykłe – składają się z cienkościennej kapilary ze zbiorniczkiem oraz zewnętrznej szklanej obudowy; skalę umieszcza się wewnątrz obudowy;
- rurkowe z przesuniętym punktem zerowym – posiadają dodatkowy zbiorniczek, którego napełnienie wymaga dość znacznej zmiany temperatury; dopiero po jej osiągnięciu ciecz termometryczna zaczyna dalej wypełniać kapilarę;
- rurkowe ze skróconą kapilarą (służą do mało dokładnego pomiaru w dużym zakresie temperatur) – posiadają kapilarę w postaci krótkich odcinków połączonych niewielkimi zbiorniczkami;
- rurkowe maksymalne (służą do zanotowania największej temperatury jaka wystąpiła w okresie wykonywania pomiaru) – posiadają w dolnej części kapilary specjalne przewężenie, na którym słup cieczy manometrycznej zostaje przerwany jeśli tylko temperatura zaczyna spadać. Przykładem termometru maksymalnego jest termometr lekarski;
- rurkowe minimalne (służą do zanotowania najniższej temperatury jaka wystąpiła w okresie wykonywania pomiaru) – posiadają wewnątrz kapilary dodatkowy, poruszający się z pewnym tarcie przęcik szklany. Podczas spadku temperatury menisk cieczy ściąga wskaźnik w stronę zbiorniczka. Przy wzroście temperatury ciecz opływa wskaźnik nie zmieniając jego położenia. Koniec wskaźnika od strony menisku wskazuje najniższą wartość temperatury jaka wystąpiła w okresie od poprzedniego pomiaru;
- rurkowe kontaktowe (służą do automatycznej regulacji temperatury) – posiadają wewnątrz kapilary dodatkowy drucik, który zamyka zewnętrzny obwód elektryczny jeśli tylko rtęć (musi to być ciecz przewodząca prąd) do niego dotrze. Położenie drucika, a zatem i temperaturę, przy której obwód się zamknie, można regulować poprzez dodatkowe pokrętło. Termometry tego typu wyparte zostały przez układy elektroniczne bazujące na termoelementach.

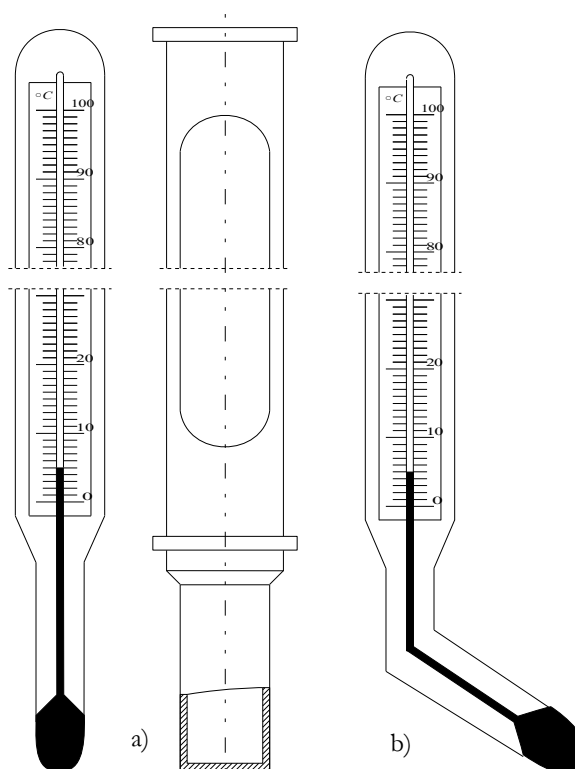


Rys. 1.9 Rodzaje termometrów: a) paleczkowy (bagietkowy), b) rurkowy, c) rurkowy z przesuniętym punktem zerowym, d) rurkowy ze skróconą kapilarą, e) rurkowy minimalny (fragment z przęcikiem w kapilarze), f) rurkowy maksymalny, g) rurkowy kontaktowy (1, 2 – druciki, 3 – nakrętka, 4 – śruba, 5 – gniazdo, 6 – sprężko magnetyczne)

Według obszarów stosowalności termometry szklane dzielą się na:

- termometry laboratoryjne – termometry o dużej dokładności wskazań (nawet do 0.01 [K]) i wysokiej klasie dokładności, potwierdzonej certyfikatem.
- termometry przemysłowe – termometry o niższej klasie dokładności z błędem na poziomie ± 1 [K] dla zakresu pomiarowego od 273 do 323 [K]; ± 1.5 [K] dla zakresu od 323 do 373 [K]; ± 2 [K] dla zakresu od 373 do 473 [K] i ± 3 [K] dla zakresu od 473 do 573 [K]. Termometry przemysłowe montowane są często w specjalnych, znormalizowanych osłonach, wykonanych z metali dobrze przewodzących ciepło. Termometry przemysłowe mogą być proste lub kątowe (Rys. 1.10).
- termometry domowe (do stosowania wewnątrz i na zewnątrz budynków).

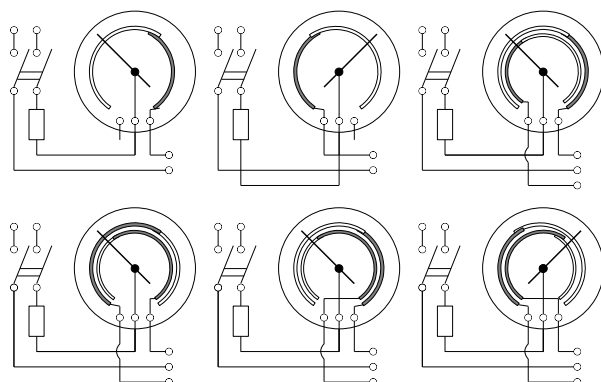
Rys. 1.10 Rodzaje termometrów przemysłowych:
a) prosty (obok obudowa), b) kątowy



Rozszerzalność termiczną płynów wykorzystują również tzw. termometry manometryczne. Istotą ich działania jest pomiar zmian ciśnienia płynu zamkniętego w stałej objętości, pod wpływem zmian temperatury. Miarą temperatury jest w tych przyrządach przyrost ciśnienia. Temperatura mierzona jest z dokładnością rzędu $1 \div 2\%$. Termometry manometryczne dzielą się na:

- cieczowe, wypełnione rtęcią lub cieczami organicznymi; stosowane w zakresie od -35 do 600 [°C];
- parowe, wypełnione w $2/3$ objętości cieczą a w $1/3$ parą nasyconą; zakres stosowania zależy w tego typu termometrach od rodzaju płynu: dla dwutlenku węgla wynosi on od -70 do 30 [°C], dla eteru od 50 do 180 [°C], a dla rtęci od 360 do 650 [°C];
- gazowe, wypełnione najczęściej azotem lub helmem; stosowane w zakresie od -200 do 500 [°C].

Termometry manometryczne posiadają budowę bardzo zbliżoną do manometrów z rurką sprężystą. Główne różnice polegają na tym, że układ pomiarowy jest zamknięty i jest podłączony do niewielkiego zbiorniczka – stanowiącego czujnik temperatury – oraz, że element sprężysty wykonany jest z rurki kapilarnej, najczęściej o średnicy kapilary od 0.08 do 0.5 [mm]. Istotne jest, aby pojemność zbiorniczka była wielokrotnie większa od pojemności kapilary.



Rys. 1.11 Przykłady termometrów manometrycznych z układami dźwigniowo-stykowymi (pola szare oznaczają zakresy, dla których obwód elektryczny jest zamknięty)

Termometry manometryczne wyposażone są w układ dźwigniowy przenoszący odkształcenia kapilary na

wychylenie wskazówki. W niektórych wykonaniach, termometry manometryczne wyposaża się w dodatkowe układy stykowe (jeden lub dwa), umożliwiające wykorzystanie urządzenia w automatyce (Rys. 1.11).

1.2.3 Pomiar temperatur w oparciu o rozszerzalność termiczną ciał stałych

Termometry wykorzystujące rozszerzalność ciał stałych dzielą się na dylatacyjne i bimetalowe.

W termometrach dylatacyjnych (Rys. 1.12) stosuje się parę elementów (czynny i bierny) wykonaną z materiałów o dużej różnicy rozszerzalności cieplnej. Przy zmianach temperatury oba elementy wydłużają się lub skracają o inną wartość, wskutek czego wypadkowa odległość między ich końcami się zmienia:

$$\Delta l = \Delta l_r - \Delta l_p = (l \cdot \alpha_r \cdot \Delta T) - (l \cdot \alpha_p \cdot \Delta T) = l \cdot (\alpha_r - \alpha_p) \cdot \Delta T \quad , \quad (1.29)$$

gdzie: l - długość pomiarowa czujnika [m], α - temperaturowy współczynnik rozszerzalności liniowej [1/K], ΔT - zmiana temperatury [K]. Indeksy r i p oznaczają odpowiednio rurkę i pręt.

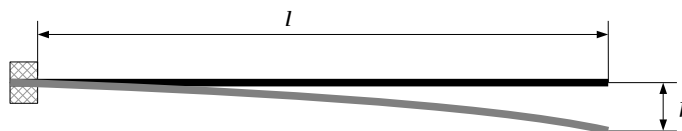
Jako materiały czynne stosuje się aluminium, mosiądz, nikiel, chromonikielinę, jako materiały biernie porcelanę, inwar lub kwarc. Najczęściej buduje się termometry dylatacyjne, w których parami są mosiądz z inwarem lub mosiądz z porcelaną.



Rys. 1.12 Istota działania termometru dylatacyjnego:
1 – element czynny (rurka),
2 – element bierny (pręt)

Zaletą termometrów dylatacyjnych jest występowanie w nich znacznych sił mechanicznych, pozwalających na łatwe przełożenie wydłużenia na mechanizm wskazujący wartość temperatury. Wadą jest konieczność stosowania dość długich czujników, wskazywanie średniej wartości temperatury na długości czujnika, mała dokładność (nawet do 5%) i duża bezwładność wskazań (duża stała czasowa). Termometry dylatacyjne pozwalają na pomiary w zakresie od -100 do 1000 [°C].

W termometrach bimetalowych stosuje się tzw. bimetal, czyli sprasowaną taśmę wykonaną z dwóch metali o różnej rozszerzalności cieplnej. Ten, który ma rozszerzalność większą nazywa się elementem czynnym, drugi zaś, elementem biernym. Ponieważ dla takich samych zmian temperatury jednostkowe przyrosty długości obu metali są różne, wraz ze zmianą temperatury taśma ulega odkształceniom. Miarą temperatury jest wielkość tego odkształcenia. Termometry bimetalowe mogą być płaskie (Rys. 1.13), w kształcie litery U oraz spiralne (walcowe i płaskie).



Rys. 1.13 Istota działania termometru bimetalowego z taśmą płaską

W przypadku elementów z taśmą płaską, ugięcie końca taśmy można wyliczyć ze wzoru

$$f = k \cdot \frac{l^2 \cdot \Delta T}{\delta \cdot 10^4} \quad , \quad (1.30)$$

gdzie: k - ugięcie właściwe [1/K] (stała zależna od rodzaju bimetalu), l - długość taśmy [m], ΔT - zmiana temperatury [K], δ - grubość taśmy [m]. Ugięcie właściwe jest to ugięcie bimetalu o kształcie taśmy płaskiej o długości 100 [mm] i grubości 1 [mm] przy wzroście temperatury o 1 [K].

Analogiczne wzory można podać dla taśmy w kształcie litery U

$$f = k \cdot \frac{l^2 \cdot \Delta T}{2 \cdot \delta \cdot 10^4} \quad (1.31)$$

oraz dla taśmy skręconej spiralnie

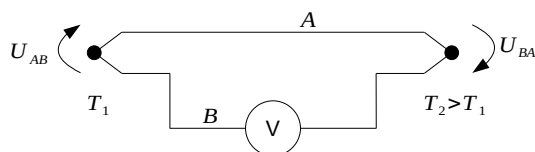
$$\beta = k \cdot \frac{2 \cdot l \cdot \Delta T}{\delta \cdot 10^4}, \quad (1.32)$$

gdzie: β - kąt skręcenia [rad].

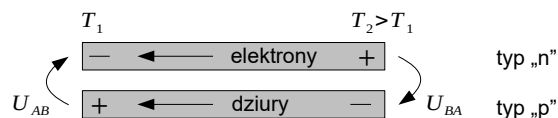
1.2.4 Pomiar temperatur w oparciu o zjawiska termoelektryczne

Istota metody polega na wykorzystaniu zjawiska Seebecka.

Zjawisko Seebecka – zjawisko termoelektryczne polegające na powstawaniu siły elektromotorycznej w obwodzie zawierającym dwa metale lub półprzewodniki, w przypadku gdy miejsca ich styków (złącza) znajdują się w różnych temperaturach (Rys. 1.14). Miarą wartości różnicy temperatur $\Delta T = T_2 - T_1$ jest mierzona siła elektromotoryczna.



Rys. 1.14 Ilustracja do zjawiska Seebecka



Rys. 1.15 Przepływ nośników w półprzewodnikach

Aby wyjaśnić zjawisko Seebecka trzeba odwołać się do elektronowej budowy metali. Metal składa się z jonów dodatnich tworzących sieć krystaliczną i swobodnych elektronów poruszających się pomiędzy jonami. Koncentracja elektronów swobodnych (liczba elektronów w jednostce objętości) jest różna w różnych metalach i zależy od temperatury. Na styku dwóch metali elektrony dyfundują z metalu o większej koncentracji do metalu o mniejszej koncentracji, wskutek czego jeden z metali ładuje się dodatnio, a drugi ujemnie. Powstające pole elektryczne przeciwdziała dalszemu przepływowi elektronów i ustala się stan równowagi dynamicznej. Różnica potencjałów powstająca na styku metali nazywana jest kontaktową różnicą potencjałów, a jej wartość zależy od rodzaju stykających się metali oraz od temperatury złącza. W przypadku obwodu zamkniętego złożonego z dwóch różnych metali, w których temperatury złącz są jednakowe, napięcie U_{AB} powstające na jednym ze złącz jest kompensowane przez napięcie U_{BA} na drugim złączu. W obwodzie prąd nie płynie. Jeżeli jednak temperatury złącz T_1 i T_2 są różne (Rys. 1.15), to U_{AB} jest różne od U_{BA} i w obwodzie pojawi się siła termoelektryczna $U = U_{BA} - U_{AB}$ a zimniejszy koniec będzie miał w stosunku do cieplejszego potencjał ujemny. Analogiczna sytuacja występuje w metalach, w których nośnikami ładunku są dziury (półprzewodniki typu „p”). Różnica jest taka, że zimniejszy koniec będzie miał w stosunku do cieplejszego potencjał dodatni.

Wartość napięcia w obwodzie jak na Rys. 1.14 określona jest wzorem

$$U = (S_A - S_B) \cdot \Delta T, \quad (1.33)$$

gdzie: S_A i S_B to współczynniki Seebecka [$\mu\text{V}/\text{K}$] zależne od rodzaju metalu.

Powstające napięcie jest rzędu kilku lub kilkudziesięciu mikrowoltów na kelwin (stopień Celsjusza).

Zjawisko Peltiera – zjawisko ogrzewania lub oziębiania się styków w obwodzie zawierającym dwa metale lub półprzewodniki, w przypadku gdy przez obwód przepływa prąd elektryczny. To, który styk się ogrzewa a który chłodzi, zależy od kierunku przepływu prądu. Zjawisko Peltiera jest niejako odwrotnością zjawiska Seebecka.

Zjawisko Thomsona – przesunięcie rozkładu temperatur wzdłuż przewodnika wywołane przepływem prądu elektrycznego (jest to coś innego niż ciepło Joule'a). Jeżeli np. sztabkę metalową ogrzeje się w środku, utrzymując jej końce stale w niższej temperaturze, to okaże się, że przepływowi prądu elektrycznego przez sztabkę towarzyszy przesunięcie się spadku temperatur, tak jak gdyby prądowi elektrycznemu towarzyszył prąd ciepła – u jednych metali zgodny, w innych przeciwny kierunkowi prądu elektrycznego.

Termopara (termoogniwo, termoelement, ogniwo termoelektryczne) – czujnik temperatury wykorzystujący zjawisko Seebecka. Termopara składa się z dwóch przewodów, wykonanych z różnych metali lub półprzewodników, spojenych ze sobą na końcach – rozróżnia się spoinę pomiarową oraz spoinę odniesienia. Termopary odznaczają się dużą niezawodnością, dokładnością i elastycznością konstrukcji. Do budowy termopar wykorzystuje się materiały szlachetne: antymon i bizmut, platynę i platynorod, wolfram i molibden, oraz nieszlachetne, np.: żelazo i miedź-nikiel, miedź i miedź-nikiel, nikiel-chrom i nikiel-aluminium.

Prawo trzeciego metalu – wprowadzenie do obwodu metali A i B trzeciego metalu C nie wpływa na wartość wypadkowej siły termoelektrycznej pod warunkiem, że oba końce przewodu z metalu C znajdują się w takiej samej temperaturze.

Materiały wykorzystywane do budowy termoelementów powinny w miarę możliwości posiadać:

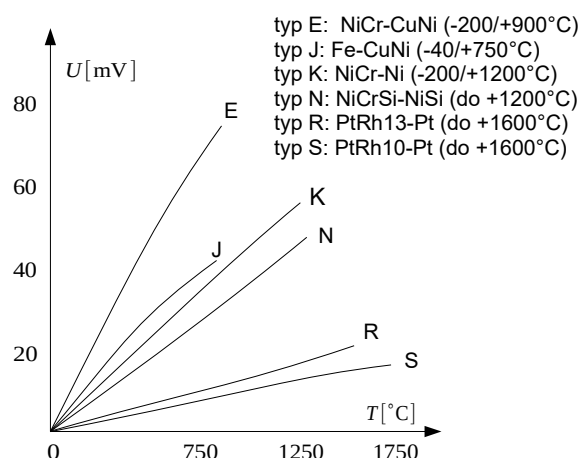
- możliwie szeroki zakres stosowania,
- znaczną zmienność siły termoelektrycznej w funkcji zmian temperatury,
- ciągłą i liniową zależność siły termoelektrycznej od temperatury,
- wysoką temperaturę topnienia,
- wysoką temperaturę pracy ciąglej,
- dużą odporność na czynniki zewnętrzne,
- małą rezystywność,
- mały współczynnik cieplny rezystancji,
- niezmiennosc parametrów w czasie,
- dużą powtarzalność właściwości przy produkcji.

Zastosowanie termopar pozwala na wykonywanie pomiarów temperatury w szerokim zakresie sięgającym od 4 do 2000 [K]. Złącze pomiarowe termopary może być wykonane z cienkich drucików, posiada wtedy znikomą pojemność cieplną i krótki czas reakcji na zmianę temperatury. Wygodnym sposobem pomiaru niewielkich napięć termoelektrycznych (rzędu kilku [mV]) jest zastosowanie woltomierza cyfrowego. Wadą termopary jest konieczność utrzymywania złącza odniesienia w stałej temperaturze. W zakresie 77÷600 [K] najczęściej stosowana jest termopara miedź-konstantan, charakteryzująca się stosunkowo dużą wartością napięcia termoelektrycznego. Dla zakresu 4÷77 [K] stosuje się specjalne stopy, gdyż zwykle termopary posiadają zbyt małą czułość. Dla wysokich temperatur stosuje się układy metali trudno topliwych i odpornych na utlenienie. Przykładowo, termopara Pt-Pt_{0,90}Rh_{0,10} umożliwia pomiary do 1800 [K].

Charakterystyka termometryczna termoelementu –

jest to zależność między wartością różnicy temperatur na spoinach a siłą termoelektryczną (Rys. 1.16). Charakterystyki termoelementów są przedmiotem standaryzacji, a wartości siły termoelektrycznej dla poszczególnych materiałów oraz dopuszczalne odchyłki zawarte są w międzynarodowej normie PN-EN 60584 oraz ITS 90.

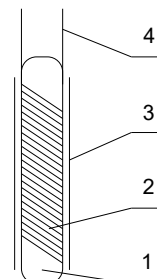
Rys. 1.16 Charakterystyki termoelektryczne wybranych typów termoelementów (temperaturą odniesienia jest 0 [°C])



1.2.5 Pomiar temperatur termometrem rezystancyjnym

Istotą metody jest pomiar zmian rezystancji opornika w zależności od zmian temperatury. Układ pomiarowy składa się ze źródła zasilania, czujnika (opornika) wykonanego ze specjalnego materiału oraz z omomierza. Jako czujniki stosuje się najczęściej druciki platynowe lub niklowe, nawinięte na szklany rdzeń i zamknięte w szklanej lub ceramicznej osłonie (Rys. 1.17). Całość umieszcza się w specjalnej obudowie, zabezpieczającej czujnik przed uszkodzeniem oraz umożliwiającej łatwe jego podłączenie do układu pomiarowego. Materiały stosowane na rezystory termometryczne powinny posiadać następujące własności:

- możliwie duży cieplny współczynnik zmiany rezystancji, co zapewnia duże przyrosty rezystancji opornika wraz z temperaturą;
- możliwie dużą rezystywność, co umożliwi wykonywanie rezystorów o małych wymiarach;
- możliwie wysoką temperaturę topnienia;
- stałość własności fizycznych w wykorzystywanym zakresie temperatur;
- odporność na korozję;
- łatwą odtwarzalność metalu o identycznych własnościach, co zapewnia wymienialność rezystorów termometrycznych;
- ciągłość zależności rezystancji od temperatury bez występowania histerezy;
- dostateczną ciągliwość i wytrzymałość.



Rys. 1.17 Czujnik:
1 – szklany rdzeń,
2 – uzwojenie pomiarowe,
3 – osłona szklana,
4 – przewody przyłączeniowe

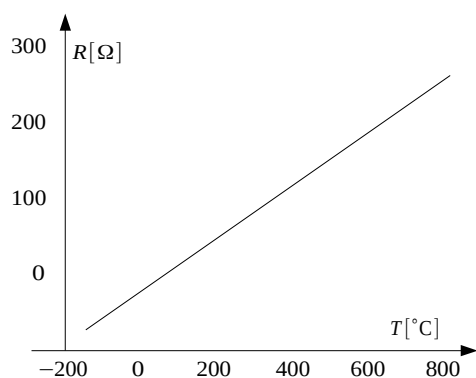
Ze względu na wymaganie łatwej odtwarzalności metalu, na rezystory termometryczne stosuje się prawie wyłącznie czyste metale. Metalem, który najlepiej łączy w sobie wyszczególnione wyżej własności jest platyna. Ponadto do wykonywania rezystorów termometrycznych stosuje się również nikiel i miedź, a niekiedy żelazo. Najczęściej stosowane czujniki to:

- Pt100 – opornik platynowy o wartości pomiarowej 100 [Ω] w 0 [°C],
- Pt500 – opornik platynowy o wartości pomiarowej 500 [Ω] w 0 [°C],
- Pt1000 – opornik platynowy o wartości pomiarowej 1000 [Ω] w 0 [°C],
- Ni100 – opornik niklowy o wartości pomiarowej 100 [Ω] w 0 [°C].

Zmiany rezystancji, dla ograniczonego zakresu temperatur, można opisać wzorem (przykład na Rys. 1.18)

$$R_T = R_0 \cdot [1 + \alpha \cdot (T - T_0)] \quad , \quad (1.34)$$

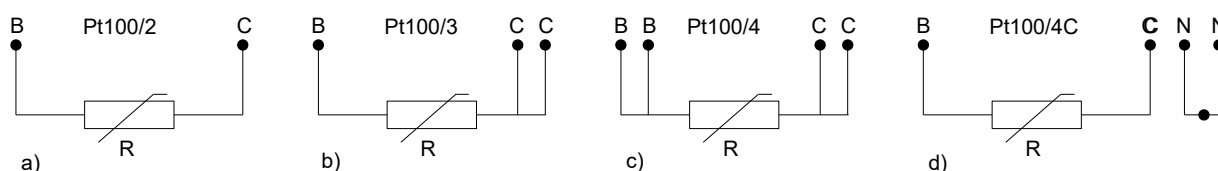
gdzie: R_T - rezystancja czujnika w temperaturze T [Ω], R_0 - rezystancja czujnika w temperaturze odniesienia T_0 (np. 273.15 [K]) [Ω], α - temperaturowy współczynnik zmian rezystancji [1/K].



Rys. 1.18 Charakterystyka czujnika Pt100

W układach z rezystorami termometrycznymi, w zależności od typu instalacji i wymaganej dokładności pomiaru, wykorzystuje się różne rodzaje połączeń (Rys. 1.19):

- dwu-przewodowe, w których pomijany jest wpływ zmian rezystancji przewodów przyłączeniowych, układ przeznaczony do pomiarów o małej dokładności;
- trój-przewodowe, w których uwzględnia się rezystancję przewodów przyłączeniowych jak również zmiany tej rezystancji w trakcie pomiarów, układ najczęściej spotykany w praktyce;
- cztero-przewodowe, rzadko spotykane, pozwalają na całkowitą eliminację wpływu rezystancji przewodów przyłączeniowych.



Rys. 1.19 Warianty połączeń czujników:

a) dwu-przewodowe, b) trój-przewodowe, c) cztero-przewodowe, d) cztero-przewodowe (z dodatkową pętlą pomiarową)

W pomiarach termometrami rezystancyjnymi stosuje się małe prądy, tak aby uniknąć wydzielania się ciepła Joule'a i dodatkowego błędu pomiaru (tzw. błędu samogrzania). Zwykle przyjmuje się, że maksymalna wartość prądu płynącego przez czujnik powinna wynosić $10 \div 15$ [mA], co może wywołać przyrost wskazań temperatury do 0.5 [°C].

1.2.6 Pomiar temperatur termometrem półprzewodnikowym (termistorowym)

Istota pomiaru temperatury za pomocą termistora jest zasadniczo taka sama jak w przypadku termometrów rezystancyjnych. Różnica polega na tym, że termistory posiadają kilkanaście razy większy współczynnik zmian rezystancji w funkcji temperatury oraz, że zależność między rezystancją a temperaturą nie musi być liniowa. Rozróżnia się trzy rodzaje termistorów (Rys. 1.20):

- NTC (Negative Temperature Coefficient) – o ujemnym temperaturowym współczynniku zmian rezystancji,
- PTC (Positive Temperature Coefficient) – o dodatnim temperaturowym współczynniku zmian rezystancji,
- CTR (Critical Temperature Resistor) – o skokowej zmianie rezystancji.

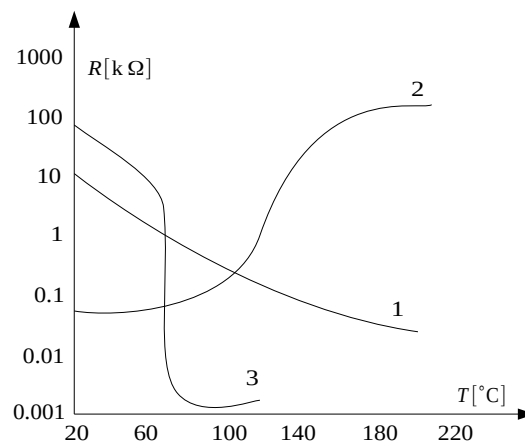
Jako czujniki wykorzystuje się głównie termistory NTC. Są one wykonywane z mieszaniny tlenków różnych metali (miedzi, niklu, żelaza, tytanu, cynku, kobaltu, litu, manganu i innych). Materiał formuje się zwykle w rdzeń, koralik lub płytkę, a następnie spieka wraz z elektrodami odprowadzającymi (zwykle w postaci drutu o średnicy 50 [μm]). Rozmiary termistorów są bardzo małe i często nie przekraczają 2 [mm], co skutkuje ich małą bezwładnością cieplną. Zakres pomiarowy termometrów termistorowych wynosi od -100 do 300 [°C]. W specjalnych wykonaniach zakres ten można rozszerzyć w górę nawet do 1200 [°C]. Dokładność termistorów dochodzi do 0.001 [K].

W termistorach NTC zmiana rezystancji w funkcji temperatury opisana jest wzorem

$$R_T = R_0 \cdot e^{\beta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}, \quad (1.35)$$

gdzie: R_T - rezystancja czujnika w temperaturze T [Ω], R_0 - rezystancja czujnika w temperaturze odniesienia T_0 (najczęściej 298.15 [K]) [Ω], β - stała materiałowa [K].

Wartości R_0 wynoszą od kilku omów do 10 [MΩ], przy czym niskoomowe termistory służą do pomiaru temperatur niskich, wysokoomowe do pomiaru temperatur wysokich. Stała materiałowa β ma wartość od 1500 do 6000 [K] (najczęściej ok. 4000 [K]). Termistory PTC mają istotnie różną zależność oporności od temperatury w porównaniu z termistorami NTC. Dla czujnika w postaci kryształu krzemu jest ona prawie liniowa – do opisu zmian rezystancji można wówczas wykorzystać wzór (1.34). Zakres pomiarowy czujników PTC jest niewielki, od około -45 do około 180 [°C]. Termistory PTC wytwarza się z domieszkowanego tytanianu boru. Termistory CTR odznaczają się tym, że po przekroczeniu pewnej temperatury ich rezystancja gwałtownie maleje. Wykonuje się je najczęściej z tlenku wanadu.



Rys. 1.20 Zależność rezystancji termistorów od temperatury: 1 – typ NTC, 2 – typ PTC, 3 – typ CTR

Wadą termistorów są duże tolerancje wykonania dla tego samego typu termistora. W przypadku rezystancji R_0 wynoszą one $20\div 30\%$, a stałej β , $5\div 10\%$. Wymaga to indywidualnego wzorcowania układów pomiarowych, co ogranicza ich użycie w pomiarach technicznych.

1.2.7 Pomiar temperatur za pomocą wskaźników temperatury

Wskaźniki temperatury służą do określania czy temperatura badanego ciała przekroczyła pewien zadany próg. Poniżej przedstawiono pokrótce kilka najważniejszych metod wskaźnikowych.

Stożki pirometryczne (stożki Segera) – trójścienne ostrosłupy ścięte, o tak dobranych wymiarach i materiale, że przy ogrzaniu do określonej temperatury ulegają ugięciu. Stopniowane są co $15\div 40$ [°C]. Zakres stosowania stożków pirometrycznych waha się od 600 do 2000 [°C]. Błąd pomiaru wynosi $\pm 10\div 15$ [°C].

Walce pirometryczne (walce Watkina) – walce o wysokości około 10 [mm] i średnicy około 6.5 [mm]. Wykonane są z tych samych materiałów i wskazują te same temperatury co stożki Segera, mają tylko odmienne oznaczenia. Numerowane są kolejnymi liczbami od 1 (temperatura 600 [°C]) do 59 (temperatura 2000 [°C]).

Krażki pirometryczne – krażki wykonane z materiału o dużym współczynniku rozszerzalności cieplnej. Określanie temperatury polega na pomiarze średnicy krażka i przeliczeniu jej na temperaturę przy pomocy tabel wzorcowych. Pomiaru średnicy krażka dokonuje się mikrometrami cyfrowymi lub numerycznymi. Zakres stosowania krażków pirometrycznych waha się od 970 do 1750 [°C].

Farby termometryczne – rodzaj farb zmieniających barwę na skutek zmian temperatury. Farby mogą zmieniać barwę jednokrotnie lub kilkukrotnie, w kilku temperaturach. Ponadto istnieją farby odwracalne lub nieodwracalne. Czas konieczny do ustalenia się barwy w temperaturze przemiany wynosi około 30 minut. Zakres pomiarowy wynosi najczęściej od 120 do 400 [°C]. Błąd pomiaru jest rzędu ± 5 [°C].

Kredki termometryczne – rodzaj wskaźników działających na podobnej zasadzie jak farby termometryczne, przy czym zmiana barwy kredki w temperaturze przemiany następuje po około $1\div 2$ sekundach. Zakres stopniowania kredek wynosi od 10 do 100 [°C]. Zakres pomiarowy wynosi od 65 do 670 [°C].

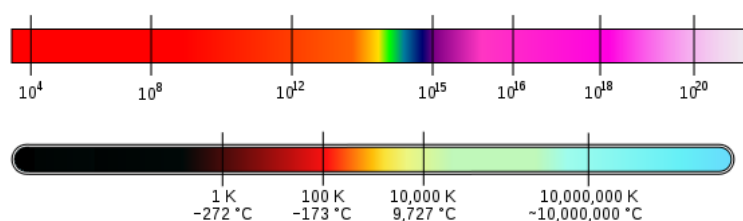
Wskaźniki naklejane – wskaźniki, dla których następuje skokowa zmiana barwy, na barwę czarną, po przekroczeniu pewnej określonej temperatury. Zakres ich stosowania wynosi od 30 do 260 [°C] a stopniowane są co $3\div 10$ [°C]. Błąd pomiaru wynosi $\pm 1\%$.

2 Pomiar temperatury metodami bezkontaktowymi

2.1 Wprowadzenie

Promieniowanie ciepłe (termiczne) – promieniowanie elektromagnetyczne emitowane przez każde ciało mające temperaturę wyższą od temperatury zera bezwzględnego. Promieniowanie ciepłe ma ciągły zakres długości fal, jednak do temperatury około 500 [°C] prawie cała energia promieniowania przypada na podczerwień. Gdy temperatura ciała wzrasta, rośnie ilość wypromieniowanej energii, a zakres emitowanego widma się rozszerza. Przy wyższych temperaturach ciała zaczynają emitować światło widzialne (Rys. 2.1).

Podczerwień (promieniowanie podczerwone) – promieniowanie elektromagnetyczne o długości fal λ pomiędzy światłem widzialnym a falami radiowymi. Rozróżnia się bliską podczerwień (λ od 0.7 do 5 [μm]), średnią podczerwień (λ od 5 do 30 [μm]) oraz daleką podczerwień (λ od 30 do 1000 [μm]). Przedstawione tu zakresy długości fal poszczególnych pasm podczerwieni mają charakter umowny – w literaturze spotyka się w tej kwestii znaczne różnice.



Rys. 2.1 Częstotliwości promieniowania elektromagnetycznego (u góry) oraz temperatura ciała, którego maksimum leży w danej długości fali (u dołu)

Barwa żarzenia – kolor ciała, którego maksimum częstotliwości promieniowania elektromagnetycznego przypada na widzialną część widma. Barwy żarzenia wykorzystuje się między innymi w kowalstwie i hutnictwie do szacunkowego określenia temperatury stali (Rys. 2.2).

T [°C]	Kolor stali
520 - 580	brązowo-czerwony
580 - 650	ciemno-czerwony
650 - 750	wiśniowy
750 - 800	czerwony
800 - 830	jasno-czerwony
830 - 880	ciemno-pomarańczowy
880 - 1050	pomarańczowy
1050 - 1150	ciemno-żółty
1150 - 1250	jasno-żółty
1250 - 1350	oślepiąco biały

Rys. 2.2 Barwy żarzenia stali

Absorpcja – pochłanianie energii i zamiana jej na ciepło podwyższające temperaturę ciała. Ciało całkowicie pochłaniające padające na nie promieniowanie nazywane jest ciałem doskonale czarnym – pozostałe ciała nazywane są ciałami szarymi lub rzeczywistymi. Największą absorpcję, na poziomie $0.9 \div 0.96$, osiąga sadza naftowa. Zjawisko mierzone jest tzw. współczynnikiem absorpcji

$$a = \frac{\Phi_a}{\Phi} \quad , \quad (2.1)$$

gdzie: Φ_a - część promieniowania absorbowanego przez ciało, Φ - całkowita ilość promieniowania padająca na ciało.

Refleksja – odbicie promieniowania od powierzchni i struktur wewnętrznych ciała w taki sposób, że promieniowanie zmienia kierunek i rozprasza się w otoczeniu. Ciało całkowicie odbijające padające na nie promieniowanie nazywane jest ciałem doskonale białym. Niektóre polerowane metale osiągają refleksję rzędu $0.95 \div 0.97$. Zjawisko mierzone jest tzw. współczynnikiem refleksji

$$r = \frac{\Phi_r}{\Phi} \quad , \quad (2.2)$$

gdzie: Φ_r - część promieniowania rozproszonego przez ciało.

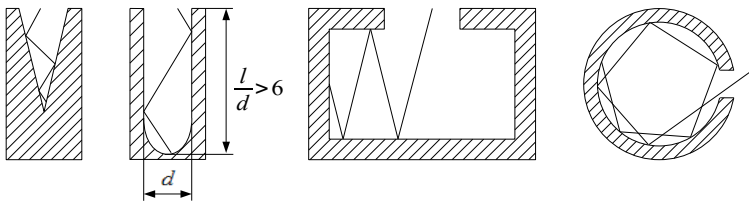
Przenikanie – przejście promieniowania przez ciało bez żadnych zmian. Ciało, które całkowicie nie oddziałuje z padającym na nie promieniowaniem nazywane jest ciałem doskonale przezroczystym (lub diatermicznym). Czyste

powietrze jest praktycznie całkowicie przezroczyste. Szkło okienne przepuszcza światło widzialne w dużym stopniu, a jest prawie nieprzezroczyste dla ultrafioletu i podczerwieni. Kwarc jest przezroczysty dla światła widzialnego i ultrafioletu, a nie przepuszcza podczerwieni. Współczynnik przenikania

$$p = \frac{\Phi_p}{\Phi} \quad , \quad (2.3)$$

gdzie: Φ_p - część promieniowania przechodzącego przez ciało bez zmian.

Ciało doskonale czarne – hipotetyczne ciało całkowicie pochłaniające padające na nie promieniowanie elektromagnetyczne, niezależnie od temperatury tego ciała, kąta padania i widma padającego promieniowania. Współczynnik pochłaniania ciała doskonale czarnego jest równy jedności dla dowolnej długości fali. Dobrym modelem ciała doskonale czarnego jest wnęka pokryta od wewnątrz czarną substancją, np. sadzą (Rys. 2.3). Promieniowanie wpadające do wnęki odbija się wielokrotnie od jej ścian i jest niemal całkowicie pochłaniane, natomiast parametry promieniowania wychodzącego z jej wnętrza zależą tylko od temperatury wewnątrz wnęki.



Rys. 2.3 Przykładowe modele ciała doskonale czarnego

Natężenie promieniowania (emitancja) – miara ilości energii wypromieniowanej przez ciało

$$E = \frac{dN}{dA} \quad , \quad (2.4)$$

gdzie: N - moc promieniowania [W], A - powierzchnia emitująca promieniowanie [m²].

Monochromatyczne natężenie promieniowania – miara ilości energii wypromieniowanej przez ciało w zakresie jednej długości fali

$$E_\lambda = \frac{dE}{d\lambda} \quad , \quad (2.5)$$

gdzie: λ - długość fali promieniowania [m].

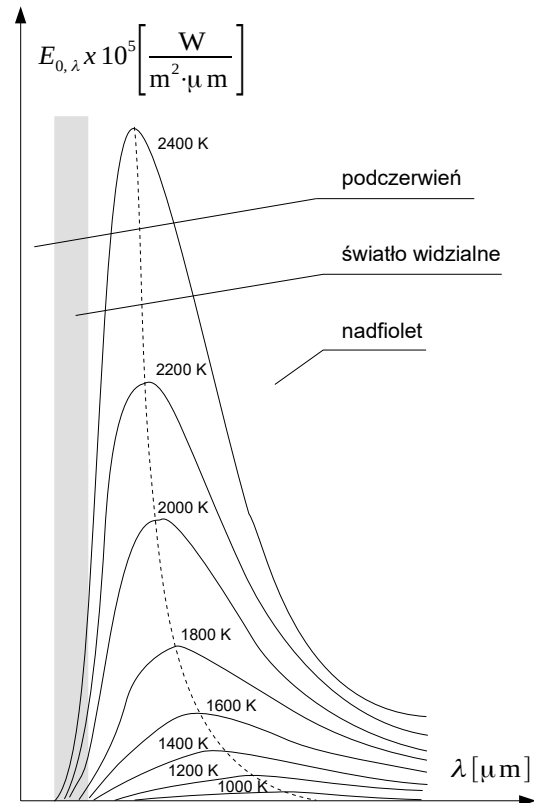
Prawo Plancka – prawo opisujące rozkład monochromatycznego natężenia promieniowania ciała doskonale czarnego

$$E_{0,\lambda} = \frac{C_1 \cdot \lambda^{-5}}{\exp \frac{C_2}{\lambda \cdot T} - 1} \quad , \quad (2.6)$$

gdzie: $E_{0,\lambda}$ - natężenie promieniowania w zakresie jednej długości fali [W/m³], T - temperatura bezwzględna ciała [K]. Stałe C_1 [W/m²] i C_2 wynoszą [m·K]

$$C_1 = 2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2 = 3.7415 \cdot 10^{-16} \quad , \quad (2.7)$$

$$C_2 = \frac{h \cdot c^2}{k} = 1.4388 \cdot 10^{-2} \quad , \quad (2.8)$$



Rys. 2.4 Zależność monochromatycznego natężenia promieniowania w funkcji długości fali

gdzie: c - prędkość światła w próżni [m/s], h - stała Plancka [J·s], k - stała Boltzmanna [J/K]. Wielkości dotyczące ciała doskonale czarnego oznaczane są dolnym indeksem 0.

Prawo Wiena – uproszczona postać prawa Plancka, dla małego iloczynu $\lambda \cdot T$:

$$E_{0,\lambda} = \frac{C_1 \cdot \lambda^{-5}}{\exp \frac{C_2}{\lambda \cdot T}} \quad (2.9)$$

Zależność monochromatycznego natężenia promieniowania w funkcji długości fali według prawa Plancka przedstawia Rys. 2.4. Widać na nim, że maksimum energii monochromatycznego natężenia promieniowania przesuwa się przy wzroście temperatury w kierunku fal krótszych (patrz linia kreskowana na rysunku) – zjawisko to opisuje prawo przesunięć Wiena. Pole pod krzywą odpowiada – zgodnie z prawem Stefana-Boltzmann – całkowitej energii promieniowania dla $A=1$ [m²] i $t=1$ [s] dla całego widma.

Prawo Stefana-Boltzmann – prawo opisujące całkowitą moc wypromieniowywaną przez ciało doskonale czarne w danej temperaturze

$$N_0 = \sigma_0 \cdot T^4 \quad (2.10)$$

lub

$$N_0 = \sigma_0' \cdot \left(\frac{T}{100} \right)^4 \quad (2.11)$$

gdzie: $\sigma_0 = 5.6697 \cdot 10^{-8}$ - stała Stefana-Boltzmann [W/(m²·K⁴)], T - bezwzględna temperatura ciała doskonale czarnego [K], $\sigma_0' = \sigma_0 \cdot 10^8 = 5.6697$ - techniczna stała promieniowania ciała doskonale czarnego [W/(m²·K⁴)]. Całkowita moc wypromieniowana może być obliczona dla wszystkich długości fali jako całka z równania (2.6).

Prawo przesunięć Wiena – prawo pozwalające obliczyć, dla jakiej długości fali przypada w widmie maksymalne natężenie energii

$$\lambda_{max} = \frac{b}{T} \quad (2.12)$$

gdzie: λ_{max} - długość fali o maksymalnej mocy promieniowania [m], T - bezwzględna temperatura ciała doskonale czarnego [K], $b = 2.8977685 \cdot 10^{-3}$ - stała Wiena [m·K].

Emisyjność – stosunek natężenia promieniowania ciała szarego do natężenia promieniowania ciała doskonale czarnego w danej temperaturze (patrz Tabela 2.1)

$$\varepsilon = \frac{E}{E_0} \quad (2.13)$$

Emisyjność monochromatyczna – stosunek natężenia promieniowania ciała szarego przy długości fali λ do natężenia promieniowania ciała doskonale czarnego przy tej samej długości fali

$$\varepsilon_\lambda = \frac{E_\lambda}{E_{0,\lambda}} \quad (2.14)$$

Prawo Kirchhoffa – prawo stanowiące, że w stanie równowagi termicznej emisyjność i współczynnik absorpcji są dla danego ciała (szarego lub czarnego) jednakowe

$$\varepsilon = a \quad , \quad (2.15)$$

lub

$$\varepsilon_\lambda = a_\lambda \quad , \quad (2.16)$$

gdzie: ε - całkowity współczynnik emisji [-], a - całkowity współczynnik absorpcji [-], ε_λ - monochromatyczny współczynnik emisji [-], a_λ - monochromatyczny współczynnik absorpcji [-]. Wszystkie współczynniki przyjmują wartości od 0 do 1 (przy czym 1 oznacza 100% emisyjności lub absorpcji).

Tabela 2.1: Współczynniki emisyjności wybranych materiałów

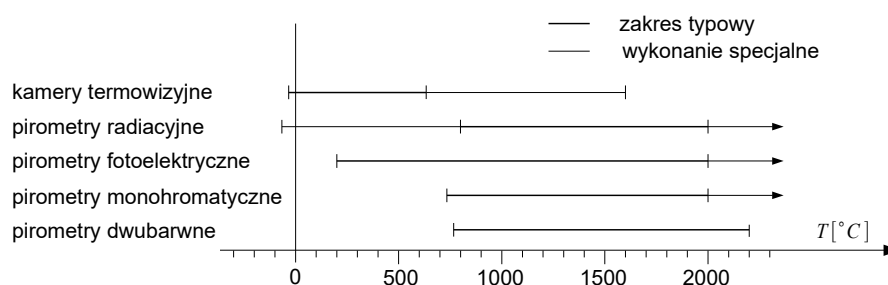
Materiał	ε	Materiał	ε	Materiał	ε	Materiał	ε
	[-]		[-]		[-]		[-]
Aluminium, polerowane	0.05	Gлина, wypalona	0.91	Żelazo, zgrzewane, polerowane	0.28	Porcelana, glazurowa	0.92
Aluminium, niepolerowane	0.07	Cement	0.54	Lakier, bakelitowy	0.93	Kwarc	0.93
Aluminium, silnie utlenione	0.25	Miedź, polerowana	0.01	Lakier, czarny, matowy	0.97	Guma	0.93
Płyta azbestowa	0.96	Miedź, oczyszczona, polerowana	0.07	Lakier, czarny, błyszczący	0.87	Szelak, czarny, matowy	0.91
Włókno azbestowe	0.78	Miedź, utleniona	0.65	Lakier, biały	0.87	Szelak, czarny, błyszczący	0.82
Papier azbestowy	0.94	Miedź, utleniona szczerńiała	0.88	Sadza	0.96	Śnieg	0.8
Łupek azbestowy	0.96	Taśma izolacyjna, czarne tworzywo	0.95	Ołów, szary	0.28	Stal, galwanizowana	0.28
Mosiądz, zmatowiony	0.22	Emalia**	0.9	Ołów, oksydowany	0.63	Stal, silnie utleniona	0.88
Mosiądz, polerowany	0.03	Formica	0.93	Ołów, minia, miał	0.93	Stal, świeżo walcowana	0.24
Cegła, standardowa	0.85	Zmrożona ziemia	0.93	Ołów, błyszczący	0.08	Stal, niepolerowana	0.96
Cegła, glazurowa, surowa	0.85	Szkło	0.92	Rtęć, czysta	0.1	Stal, skorodowana	0.69
Cegła, ogniotrwała, surowa	0.94	Szkło, matowe	0.96	Nikiel, na żelwie	0.05	Stal, blacha, niklowana	0.11
Brąz, porowaty, surowy	0.55	Złoto, polerowane	0.02	Nikiel, czysty polerowany	0.05	Stal, blacha, walcowana	0.56
Brąz, polerowany	0.1	Lód	0.97	Farba, srebrne wykończenie	0.31	Papa	0.92
Węgiel, oczyszczony	0.8	Żelazo, walcowane na gorąco	0.77	Farba, olejowa, zwykła	0.94	Puszka, polerowana	0.05
Żeliwo, surowy odlew	0.81	Żelazo, utlenione	0.74	Papier, czarny, błyszczący	0.9	Wolfram	0.05
Żeliwo, polerowane	0.21	Żelazo, blacha galwanizowana, polerowana	0.23	Papier, czarny, matowy	0.94	Woda	0.98
Węgiel drzewny, miał	0.96	Żelazo, blacha galwanizowana, utleniona	0.28	Papier, biały	0.9	Cynk, blacha	0.2
Chrom, polerowany	0.1	Żelazo, błyszczące, wytrawiane	0.16	Platyna, czysta, polerowana	0.08		

Pirometria optyczna – zespół metod fotometrycznych polegających na wykorzystaniu różnych związków między temperaturą ciała a właściwościami promieniowania emitowanego przez to ciało. Pomiar odbywa się za pomocą pirometrów. Rozróżnia się pirometry radiacyjne całkowitego promieniowania, radiacyjne pasmowe (fotoelektryczne), monochromatyczne oraz dwubarwne. Pirometry buduje się jako urządzenia przenośne – wyposażone najczęściej w uchwyt, celownik laserowy i wyświetlacz – oraz stacjonarne, montowane w miejscach, w których potrzebny jest stały monitoring temperatury. Pirometry przenośne mogą być obsługiwane ręcznie lub automatycznie. Wadą metod pirometrycznych jest to, że wszelkie zanieczyszczenia powstające w układzie optycznym miernika lub obecne na drodze między ciałem badanym a czujnikiem (mgła, pył, dym) znacznie pogarszają dokładność wskazań.

Termowizja (termografia) – proces obrazowania w paśmie podczerwieni, pozwalający na bezkontaktową rejestrację promieniowania cieplnego emitowanego przez ciała fizyczne w przedziale temperatur spotykanych w warunkach codziennych – bez konieczności oświetlania ich zewnętrznym źródłem światła – oraz na dokładny pomiar temperatury tych obiektów. Metody termowizyjne umożliwiają rejestrację rozkładu temperatur na obserwowanych obiektach oraz rejestrację zmian tego rozkładu w czasie. Do rejestracji używa się kamer termowizyjnych. Termowizję wykorzystuje się szeroko między innymi w medycynie, budownictwie oraz ratownictwie.

2.2 Metody bezkontaktowego pomiaru temperatur

Orientacyjny podział oraz zakresy stosowania przyrządów do bezkontaktowego pomiaru temperatury przedstawia Rys. 2.5. Ze względu na ogromną liczbę producentów oraz modeli pirometrów i kamer termowizyjnych, zakresy te mogą nie pokrywać się dokładnie z danymi podawanymi w katalogach.

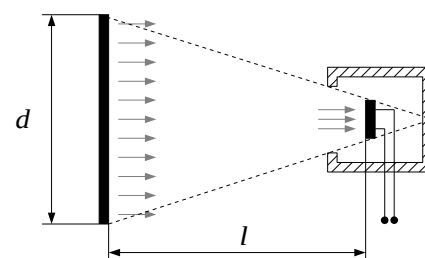


Rys. 2.5 Zakresy stosowania przyrządów do pomiaru temperatury metodami bezkontaktowymi

2.2.1 Pomiar temperatur za pomocą pirometru radiacyjnego całkowitego promieniowania

Pirometry radiacyjne całkowitego promieniowania działają w oparciu o prawo Stefana-Boltzmana. Wykorzystuje się w nich zależność, że ilość energii wymienionej przez promieniowanie między dwoma doskonale czarnymi ciałami zależy jedynie od temperatury ich powierzchni. Objekt mierzony traktuje się w tej metodzie jako jedno ciało doskonale czarne (emitujące) – drugim ciałem doskonale czarnym (absorbującym) jest płytka pokryta czernią platynową, wyposażona w czujnik do pomiaru temperatury.

Schemat działania pirometru radiacyjnego przedstawia Rys. 2.6. Promieniowanie z mierzonego ciała pada na czujnik pirometru i zwiększa jego temperaturę. Różnica między temperaturą czujnika a temperaturą obudowy jest miarą temperatury obiektu badanego. Można wykazać, że moc wydzielona na czujniku nie zależy od odległości detektora od ciała promieniującego, pod warunkiem, że pole obejmowane przez obiektyw pirometru leży całkowicie na promieniującym ciele. Stosunek odległości l pirometru od ciała badanego do średnicy d obszaru promieniującego zapewniający poprawny wynik pomiaru, dla danego typu pirometru nazywany jest współczynnikiem odległościowym.



Rys. 2.6 Schemat działania pirometru radiacyjnego

Jako czujniki pirometrów radiacyjnych stosuje się termostopy (układ termoelementów połączonych szeregowo w celu zwiększenia siły termoelektrycznej), bolometry (rodzaj termistorów), fotorezystory (element światłoczuły o rezystancji zależnej od natężenia padającego na niego promieniowania), fotoogniwa (element półprzewodnikowy, w którym następuje konwersja energii światła na energię elektryczną), fotodiody (element światłoczuły, w którym promieniowanie świetlne padające na złącze półprzewodnikowe powoduje generację nośników prądu) oraz detektory fotoemisyjne (elementy, z powierzchni których emitowane są elektrony pod wpływem padających na nie fotonów).

Istotną wadą pirometrów radiacyjnych jest to, że ich wskazania silnie zależą od emisyjności ciała – dla ciała szarego wynik jest заниżony a błąd wzrasta wraz ze spadkiem emisyjności. Aby usunąć tą wadę stosuje się wzór korekcyjny

$$T = \frac{1}{\sqrt[4]{\varepsilon}} \cdot T_p \quad , \quad (2.17)$$

gdzie: T - rzeczywista temperatura mierzonego ciała [K], ε - emisyjność mierzonego ciała (Tab. 2.1) [-], T_p - temperatura wskazywana przez pirometr [K]. W przypadku, gdy emisyjność nie jest znana, badane ciało można pokryć powierzchnią o znanej emisyjności, np. czarną taśmą, folią lub farbą (wówczas $\varepsilon \approx 0.95$).

2.2.2 Pomiar temperatur za pomocą pirometru radiacyjnego pasmowego

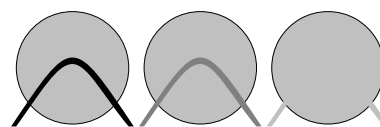
Wadą pirometrów radiacyjnych całkowitego promieniowania jest ich wolne działanie. Działanie to można przyspieszyć przez zastosowanie szybkich detektorów fotoelektrycznych, reagujących jednak tylko na pewne pasma promieniowania. Wzór korekcyjny dla tego typu pirometrów ma postać

$$T = \frac{T}{\sqrt[n]{\epsilon_{\lambda_{1,2}}}} \quad , \quad (2.18)$$

gdzie: $\epsilon_{\lambda_{1,2}}$ jest średnią emisyjnością ciała w zakresie długości fal od λ_1 do λ_2 , a wykładnik n zależy od konkretnego rodzaju pirometru i wynosi najczęściej od 5 do 12. Pirometry pasmowe wykorzystują najczęściej promieniowanie w zakresach 2÷5 lub 8÷14 [μm]. Pirometry radiacyjne pasmowe stanowią najliczniejszą grupę pirometrów oferowanych na rynku.

2.2.3 Pomiar temperatur za pomocą pirometru monochromatycznego

Istota działania pirometrów monochromatycznych wynika z prawa Plancka, według którego emisyjność monochromatyczna jest jednoznacznie funkcją temperatury. Najczęściej stosowanym urządzeniem tego typu jest pirometr z zanikającym włóknem. Głównym elementem przyrządu jest specjalna żarówka, o znanej charakterystyce temperatury włókna w funkcji natężenia prądu. Pomiar polega na takim dobraniu wartości prądu, aby obserwator zaobserwował pozorne zniknięcie włókna na tle badanego ciała (Rys. 2.7). Po uzyskaniu takiego stanu, temperaturę odczytuje się bezpośrednio z amperomierza, wyskalowanego w stopniach skali temperaturowej.

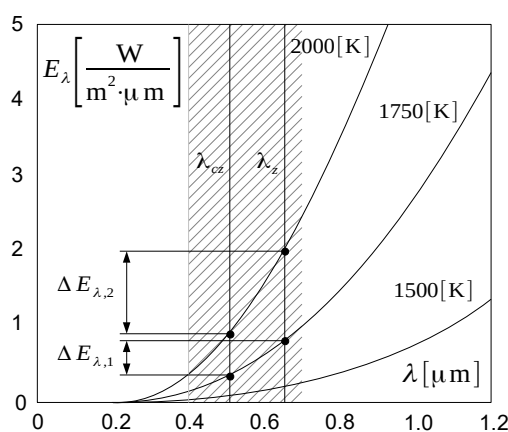


Rys. 2.7 Istota działania pirometru z zanikającym włóknem

Aby pomiar był jak najdokładniejszy, pirometry z zanikającym włóknem wyposaża się w dodatkowe filtry dopasowane do charakterystyki ludzkiego oka. Efektywna długość fali, przy której następuje pomiar wynosi typowo 0.65 [μm].

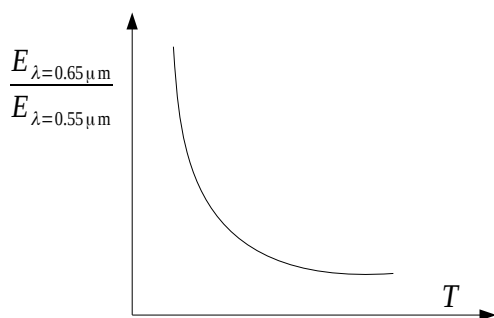
2.2.4 Pomiar temperatur za pomocą pirometru dwubarwnego

Pirometry dwubarwne działają w oparciu o prawo przesunięć Wiena. Wykorzystują one fakt, że wraz ze wzrostem temperatury maksimum energii promieniowania przesuwa się kierunku krótszych fal, a barwa promieniowania przesuwa się z czerwieni ku zieleni. Typowo mierzony jest stosunek promieniowania dla długości fali czerwonej ($\lambda_{cz}=0.65$ [μm]) i zielonej ($\lambda_z=0.55$ [μm]). Ze względu na większą stromość charakterystyki ($\Delta E_{\lambda,2} > \Delta E_{\lambda,1}$), pirometry dwubarwne są dokładniejsze dla wyższych temperatur (Rys. 2.8).



Rys. 2.8 Moc promieniowania dla dwóch długości fal: czerwonej i zielonej

Kluczowym elementem pirometrów dwubarwnych jest specjalny czerwono-zielony filtr o zmiennym stosunku tłumienia dla tych dwóch długości fal. Pomiar polega na takim ustawieniu filtra, aby obserwowany obiekt wydawał się jednolicie szary. Ponieważ iloraz natężeń promieniowania barwy czerwonej i zielonej zależy tylko od temperatury (Rys. 2.9), układ regulacyjny filtra można bezpośrednio wyskalować w stopniach skali temperaturowej. Największą zaletą pirometrów dwubarwnych jest ich niewrażliwość na wartość emisyjności badanego ciała.



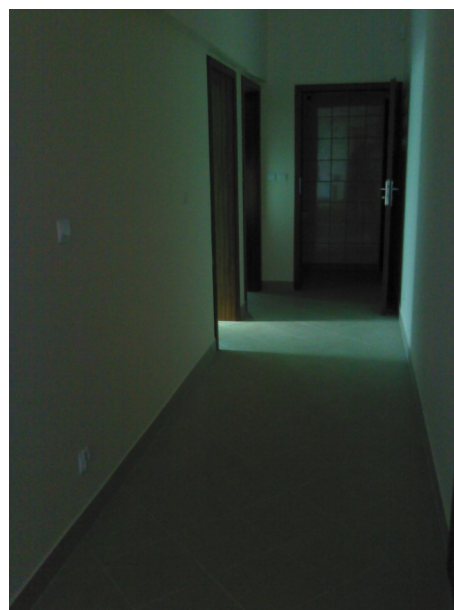
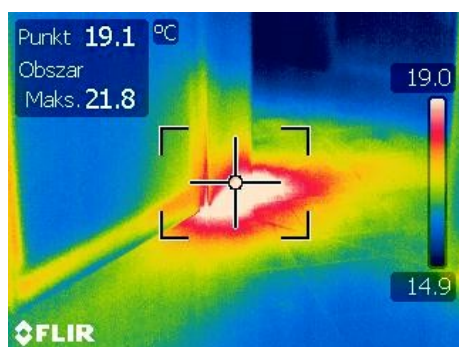
Rys. 2.9 Iloraz natężeń promieniowania barwy czerwonej i zielonej w funkcji temperatury

2.2.5 Pomiar temperatur za pomocą kamery termowizyjnej

Kamera termowizyjna jest to kamera rejestrująca promieniowanie ciepłe. W odróżnieniu do kamer tradycyjnych nie wymaga żadnych zewnętrznych źródeł światła. Kamera termowizyjna odbiera promieniowanie ciepłe wysyłane przez obiekt i zamienia je następnie za pomocą specjalnego przetwornika (matrycy) na impulsy elektryczne proporcjonalne do mocy promieniowania. Ponieważ moc promieniowania zależy między innymi od temperatury obiektu, stąd wyniki badań termowizyjnych przedstawia się najczęściej w postaci powierzchniowych rozkładów temperatury.

Kamery termowizyjne wyposażone są najczęściej w matryce detektorów typu FPA (Focal Plane Array) lub matryce mikrobolometryczne (złożone z miniaturowych termistorów). Najczęściej spotykane rozdzielczości to 160×120 , 320×240 oraz 640×480 pikseli. W standardowym wydaniu kamery, każdy piksel odczytywany jest 25, 50 (sygnał PAL – Europa) lub 30, 60 (sygnał NTSC – USA) razy na sekundę. Prędkość rejestracji może być znacznie wyższa – na rynku oferowane są systemy termowizyjne pozwalające na uzyskanie nawet kilkuset termogramów na sekundę. W ostatnich latach – w związku z nowymi możliwościami – powstała nowa dziedzina pomiarów termowizyjnych, tzw. ultraszybka termografia.

Współcześnie oferowane kamery termowizyjne są bardzo uniwersalne i oferują szereg dodatkowych funkcji, takich jak np. rejestracja obrazu w paśmie widzialnym, nakładanie obrazu termowizyjnego na obraz w świetle widzialnym, zmiana zakresów pomiarowych, wprowadzanie współczynników emisyjności, pomiar temperatury metodą punkową i wielopunktową oraz wiele innych. Obraz z kamer termowizyjnych zapisywany jest na standardowych kartach pamięci w popularnych formatach graficznych.



Rys. 2.10 Przykładowe zastosowanie kamery termowizyjnej: poszukiwanie wycieku ciepłej wody z układu centralnego ogrzewania

3 Pomiar gęstości

3.1 Wprowadzenie

Gęstość (masa właściwa) – miara koncentracji substancji; jest to granica, do której dąży iloraz elementarnej masy substancji Δm [kg] do zajmowanej przez nią objętości ΔV [m³]

$$\rho = \lim_{\Delta V \rightarrow V_{gr}} \frac{\Delta m}{\Delta V} \quad (3.1)$$

V_{gr} oznacza, że nie można w nieskończoność zmniejszać skali obserwacji, bo w końcu materia utraci ciągłość.

Jeżeli masa rozłożona jest równomiernie w całej objętości, można przyjąć, że

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.2)$$

Podstawową jednostką gęstości jest kilogram na metr sześcienny [kg/m³]. Czasem, np. do skalowania areometrów, stosuje się jednostkę mniejszą: gram na centymetr sześcienny [g/cm³]. Gęstości wybranych substancji zestawiono w Tab. 3.1.

Gęstość względna – stosunek gęstości substancji badanej do gęstości substancji wzorcowej

$$d = \frac{\rho_b}{\rho_w} \quad (3.3)$$

gdzie: d - gęstość względna [-], ρ_b - gęstość badana [kg/m³], ρ_w - gęstość wzorcowa [kg/m³].

Tabela 3.1: Gęstość wybranych substancji przy ciśnieniu 1000 [hPa] i temperaturze 20 [°C]

Wybrane ciała stałe		Wybrane ciecze		Wybrane gazy suche	
Nazwa	ρ [kg/m ³]	Nazwa	ρ [kg/m ³]	Nazwa	ρ [kg/m ³]
Aluminium	2 720	Aceton	792	Azot	1.25
Brąz	8 800 ÷ 8 900	Alkohol etylowy	789.3	Butan	2.703
Krzem	2 329.6	Alkohol metylowy	792.8	Dwutlenek azotu	2.05
Kwarc	2 500 ÷ 2 800	Benzyna	680 ÷ 720	Dwutlenek siarki	2.83
Miedź (elektrolityczna)	8 933	Gliceryna	1 260	Dwutlenek węgla	1.96
Mosiądz	8 400 ÷ 8 700	Nafta	820	Etan	1.32
Olów	11 300 ÷ 11 400	Olej maszynowy	900 ÷ 920	Hel	0.178
Srebro	10 500	Olej parafinowy	870 ÷ 880	Metan	0.71
Stal	7500 ÷ 7900	Terpentyna	870	Powietrze	1.2
Staliwo	7 840	Ropa naftowa	810 ÷ 850	Propan	2.019
Szkło zwykłe	2 400 ÷ 2 800	Rtęć	13 596	Tlen	1.43
Złoto	19 282	Woda	998.29	Tlenek węgla	1.25
Żelazo czyste (α)	7 875	Woda morska	1 025	Wodór	0.08989

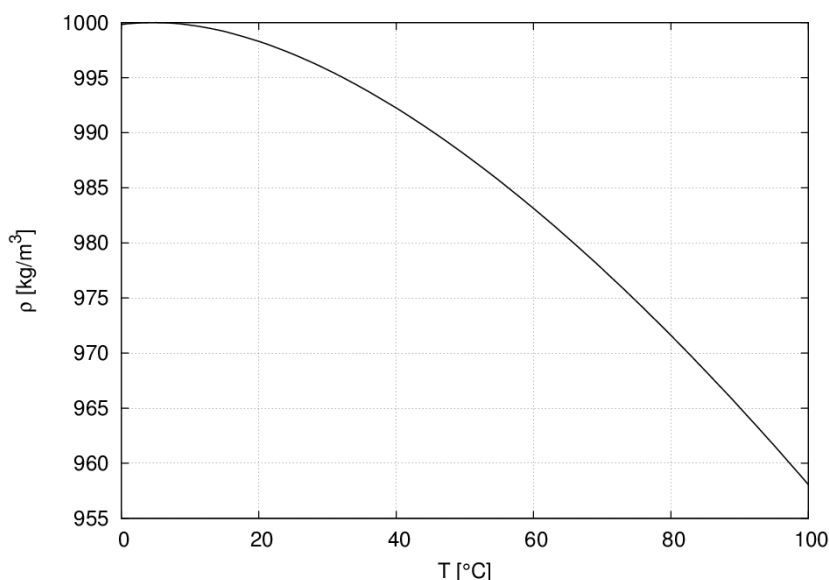
Gęstość suchych gazów określić można z równania Clapeyrona

$$\rho = \frac{p}{R_i \cdot T} \quad (3.4)$$

gdzie: R_i - indywidualna stała gazowa [J/(kg·K)] (dla suchego powietrza $R_i=287.05$), T - temperatura bezwzględna [K], p - ciśnienie [Pa].

Gęstość jest intensywnym parametrem stanu i zależy od temperatury oraz ciśnienia. Wraz ze wzrostem temperatury, wskutek przyrostu energii kinetycznej, średnie odległości cząsteczek cieczy i gazów zwiększają się, przez co gęstość maleje. Wzrost ciśnienia powoduje efekt odwrotny – cząsteczki zbliżają się, a ich koncentracja, czyli gęstość, wzrasta.

W przypadku cieczy zakłada się przeważnie, że są one nieściśliwe (chyba, że rozważa się wysokie ciśnienia, rzędu setek MPa) – gęstość zależy wówczas tylko od temperatury (przykład na Rys. 3.1).



Rys. 3.1 Zależność między temperaturą a gęstością wody

Objętość właściwa – odwrotność gęstości; określa jaką objętość zajmuje jeden kilogram danej substancji

$$v = \frac{1}{\rho} = \frac{V}{m} \quad (3.5)$$

Jednostką objętości właściwej jest metr sześcienny na kilogram [m³/kg].

Ciężar – siła z jaką Ziemia lub inne ciało niebieskie przyciąga dane ciało, w układzie odniesienia związanym z powierzchnią ciała niebieskiego. Wartość tej siły wyznacza się z równania

$$G = m \cdot g = (\rho \cdot V) \cdot g \quad (3.6)$$

Ciężar właściwy – miara siły nacisku masy materii znajdującej się w jednym metrze sześciennym; jest to granica do której dąży iloraz nieskończenie małego ciężaru masy $\Delta(m \cdot g)$ do elementarnej objętości ΔV

$$\gamma = \lim_{\Delta V \rightarrow V_{gr}} \frac{\Delta(m \cdot g)}{\Delta V} \quad (3.7)$$

Jeżeli gęstość rozłożona jest w przestrzeni równomiernie to

$$\gamma = \frac{m \cdot g}{V} = \rho \cdot g \quad (3.8)$$

Gęstość i objętość właściwa są wielkościami skalarnymi, natomiast ciężar oraz ciężar właściwy są wielkościami wektorowymi. Jednostką ciężaru jest niuton [N] (patrz wzór 3.6), jednostką ciężaru właściwego niuton na metr sześcienny [N/m³] (patrz wzór 3.8).

Prawo Archimedesesa – na ciało zanurzone w płynie (cieczy, gazie lub plazmie) działa pionowa, skierowana ku górze siła wyporu. Wartość tej siły jest równa ciężarowi wypartego płynu

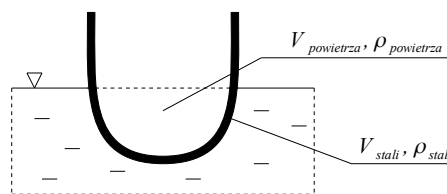
$$W = \rho_p \cdot g \cdot V_z \quad (3.9)$$

gdzie: ρ_p - gęstość płynu, w którym zanurzone jest ciało [kg/m³], g - wartość przyspieszenia ziemskiego [m/s²], V_z - objętość tej części ciała, która jest zanurzona w płynie [m³].

Gęstość ważona – średnia gęstość ciała składającego się z różnych substancji

$$\bar{\rho} = \sum_{i=1}^{n_s} \rho_i \cdot Y_i \quad (3.10)$$

gdzie: $\bar{\rho}$ - gęstość ważona (średnia ważona) [kg/m³],
 ρ_i - gęstość i-tego składnika ciała [kg/m³], Y_i - udział objętościowy i-tego składnika [-], n_s - ilość składników tworzących ciało [-].



Rys. 3.2 Ilustracja do pojęcia gęstości ważonej

Na Rys. 3.2 przedstawiono schematycznie kadłub statku. Statek nie tonie, mimo że jest wykonany ze stali, ponieważ udział stali w całej objętości statku jest bardzo mały. W konsekwencji średnia ważona całego obiektu jest znacznie mniejsza niż gęstość wody i statek może unosić się na powierzchni.

3.2 Metody pomiaru gęstości

Metody pomiaru gęstości:

- metody wagowe (prosta metoda wagowa, metoda piknometryczna),
- metody wyporowe (metoda bezpośredniego pomiaru siły wyporu, metoda areometryczna, metoda równowagi ciśnień statycznych),
- metody falowe (wibracyjne, akustyczne, ultradźwiękowe, mikrofalowe, radiometryczne),
- metody Coriolisa.

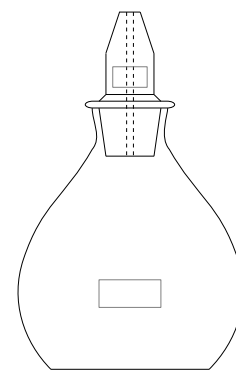
3.2.1 Pomiar gęstości prostą metodą wagową

Do pomiaru potrzebna jest waga oraz naczynie umożliwiające określenie objętości ważonej cieczy. Gęstość wyznacza się w tej metodzie ze wzoru (3.2), przy czym masa² cieczy może być wyliczona jako różnica między masą naczynia z cieczą, a masą samego naczynia. Metoda ta jest wyjątkowo prosta, daje jednak dobre wyniki, szczególnie jeśli masa i objętość mierzone są z dużą precyzją.

3.2.2 Pomiar gęstości metodą piknometryczną

Istota pomiaru jest taka sama jak w metodzie opisanej wyżej, ale do pomiaru objętości wykorzystuje się tzw. piknometr. Jest to przyrząd składający się z naczynia o określonej objętości oraz korka szlifowego z zatopioną rurką kapilarną (Rys. 3.3). W praktyce stosuje się najczęściej piknometry szklane, z termometrem lub bez, o objętości 50, 100 lub 150 mililitrów. Podczas pracy z piknometrami należy zwracać uwagę, aby używać zawsze naczynia i korka od kompletu – elementy te posiadają naniesiony na powierzchni taki sam numer.

Korek szlifowy z rurką kapilarną jest kluczowym elementem piknometru. Przed pomiarem naczynie celowo lekko przepelnia się cieczą, po czym zamyka się je szczelnie korkiem i termostatuje. Po wyjściu z termostatu, nadmiar cieczy wypływający przez kapilarę usuwa się bibułą – istotne jest aby wszystkie zewnętrzne powierzchnie były czyste i suche. Przyrząd umieszcza się następnie na wadze i mierzy jego masę. W czasie pomiaru masy, na skutek kurczenia się objętości cieczy, jej poziom zazwyczaj wyraźnie spada w kapilarze, nie ma to jednak znaczenia, o ile w momencie kładzenia przyrządu na wadze był on całkowicie napełniony i miał właściwą temperaturę. Dzięki małej średnicy kapilary parowanie z niej cieczy nie ma istotnego wpływu na wynik pomiaru.



Rys. 3.3 Piknometr szklany

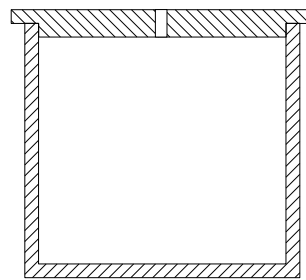
Oprócz piknometrów szklanych spotyka się również piknometry wykonane z metalu, które zamiast korka mają

2 Proszę zwrócić uwagę, że zasadniczo wagi mierzą lub porównują ciężary a nie masy. Przyjęło się jednak traktować wskazania wag za pomiar masy – inaczej każdy wynik trzeba by dzielić przez stałą przyspieszenia grawitacyjnego, a tak się nie robi.

szczelną pokrywkę z kapilarnym otworkiem (Rys. 3.4). Zasada pomiaru jest taka sama.

Piknometry mogą być stosowane do pomiaru gęstości cieczy oraz sproszkowanych ciał stałych. W przypadku pomiaru gęstości cieczy, należy określić masę suchego piknomietru m_p oraz masę piknomietru wypełnionego badaną cieczą m_{p+c} . Szukaną gęstość wyznacza się ze wzoru

$$\rho_c = \frac{m_c}{V_c} = \frac{m_{p+c} - m_p}{V_p}, \quad (3.11)$$



Rys. 3.4 Piknometr metalowy

gdzie: m_c - masa cieczy w naczyniu [kg], V_c - objętość cieczy równa objętości piknomietru V_p [m³].

Objętość V_p można określić na podstawie danych producenta (zweryfikowana objętość naczynia napisana jest zazwyczaj na naczyniu lub też w certyfikacie jakości) lub też na podstawie dodatkowego pomiaru wykorzystującego ciecz wzorcową o znanej gęstości. W drugim przypadku najczęściej stosuje się wodę, wówczas

$$V_p = \frac{m_w}{\rho_w} = \frac{m_{p+w} - m_p}{\rho_w}, \quad (3.12)$$

gdzie: m_w - masa wody [kg], m_{p+w} - masa piknomietru z wodą [kg], ρ_w - gęstość wody (określona dla danej temperatury pomiaru na podstawie tablic termodynamicznych) [kg/m³].

Warto zwrócić uwagę, że za pomocą piknomietru wyznaczyć można również temperaturowy współczynnik rozszerzalności objętościowej. W tym celu należy wykonać dwa pomiary gęstości w różnych temperaturach, a następnie zastosować wzór

$$\rho_2 = \frac{\rho_1}{1 + \alpha \cdot (T_2 - T_1)}. \quad (3.13)$$

Po przekształceniu, wartość temperaturowego współczynnika rozszerzalności objętościowej wyrazi się wzorem

$$\alpha = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2 \cdot (T_2 - T_1)}. \quad (3.14)$$

Jednostką współczynnika jest [1/K].

Podczas pomiaru gęstości ciała stałego należy określić jego masę oraz objętość. Masę wyznacza się za pomocą wagi, objętość natomiast za pomocą piknomietru. Ponieważ

$$m_s = m_{p+w+s} - (m_w - V_s \cdot \rho_w), \quad (3.15)$$

gdzie: m_s - masa ciała stałego [kg], m_{p+w+s} - masa piknomietru z wodą i zanurzonym w niej ciałem stałym [kg], m_w - masa wody zajmującej całą objętość piknomietru [kg], V_s - objętość ciała stałego [m³], ρ_w - gęstość wody [kg/m³], to

$$V_s = \frac{m_s - m_{p+w+s} + m_w}{\rho_w}. \quad (3.16)$$

Uzyskanie wyniku wymaga dwukrotnego pomiaru masy: raz z użyciem piknomietru wypełnionego jedynie wodą stanowiącą wzorzec, i raz z użyciem piknomietru zawierającego wodą oraz zanurzone w niej ciało stałe. Gęstość ciała stałego wyznacza się dzieląc jego masę przez objętość (wzór 3.2).

3.2.3 Pomiar gęstości na podstawie bezpośredniego pomiaru siły wyporu

Istotą metody jest pomiar siły wyporu ciała zanurzonego w badanym płynie.

Do pomiaru potrzebne jest naczynie z badaną cieczą, siłomierz oraz próbka ciała stałego o znanej objętości V_s . Istotne jest, aby materiał próbki posiadał większą gęstość niż badana ciecz: ciało nie może bowiem pływać na powierzchni. Pomiar polega generalnie na określeniu ciężaru próbki przed i po zanurzeniu w cieczy (Rys. 3.5). Różnica tych wskazań równa jest co do wartości sile wyporu

$$W = Q_1 - Q_2 \quad (3.17)$$

Ponieważ $W = \rho_c \cdot g \cdot V_s$, gdzie ρ_c jest gęstością cieczy, to

$$\rho_c \cdot g \cdot V_s = Q_1 - Q_2 \quad (3.18)$$

Po przekształceniu, gęstość badanej cieczy wyrazi się wzorem

$$\rho_c = \frac{Q_1 - Q_2}{g \cdot V_s} \quad (3.19)$$

Przedstawiony wyżej pomiar można tak zmodyfikować, aby dało się określić gęstość badanego ciała. W tym przypadku znana musi być jednak gęstość cieczy ρ_c . Wzór (3.18) przekształcić należy tak, aby dało się wyliczyć objętość ciała

$$V_s = \frac{Q_1 - Q_2}{\rho_c \cdot g} \quad (3.20)$$

Pamiętając, że ciężar ciała niezanurzonego w cieczy

$$Q_1 = m \cdot g = \rho_s \cdot V_s \cdot g \quad (3.21)$$

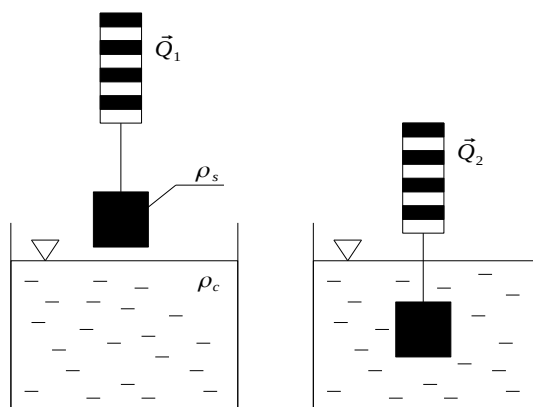
wyznaczyć można jego gęstość

$$\rho_s = \frac{Q_1}{V_s \cdot g} = \frac{\rho_c \cdot g}{Q_1 - Q_2} \cdot \frac{Q_1}{g} = \rho_c \cdot \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} \quad (3.22)$$

Klasycznym przyrządem wykorzystującym bezpośredni pomiar siły wyporu do wyznaczania gęstości cieczy jest waga Mohra (Rys. 3.6). Pomiar rozpoczyna się od zrównoważenia belki w układzie, w którym nurka o objętości V_n wisi swobodnie w powietrzu. Następnie – po zanurzeniu go w cieczy o nieznannej gęstości – na nurka zadziała siła wyporu, a ramię na którym jest on zawieszony, uniesie się. Aby odzyskać równowagę belki, na specjalnie do tego celu przeznaczonych haczykach wieszają się ciężarki o znanych masach (tzw. koniki). Równanie momentu sił dla takiego układu ma postać:

$$\vec{M}_{W_n} = \sum_{i=1}^{n_k} \vec{M}_{F_i} \quad (3.23)$$

gdzie: \vec{M}_{W_n} - moment siły wyporu nurka [N·m], \vec{M}_{F_i} - moment ciężaru i-tego konika [N·m], n_k - liczba zawieszonych koników [-].



Rys. 3.5 Istota pomiaru gęstości na podstawie prawa Archimedesa

Po rozpisaniu zaś

$$\rho_c \cdot V_n \cdot g \cdot l = \sum_{i=1}^{n_k} m_i \cdot g \cdot l_i \quad (3.24)$$

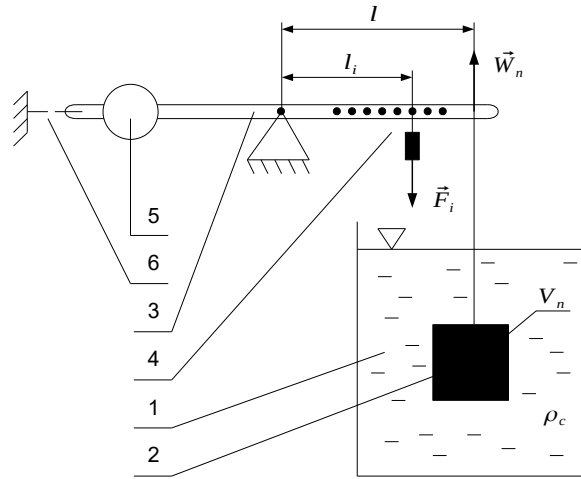
gdzie: ρ_c - gęstość badanej cieczy [kg/m^3], V_n - objętość nurka [m^3], l - ramię działania siły wyporu [m], m_i - masa i-tego konika [kg], l_i - ramię działania ciężaru i-tego konika [m].

Ostatecznie, gęstość badanej cieczy obliczyć można ze wzoru

$$\rho_c = \frac{1}{V_n \cdot l} \cdot \sum_{i=1}^{n_k} m_i \cdot l_i \quad (3.25)$$

Wartość ciężaru i-tego konika wyraża się wzorem

$$F_i = m_i \cdot g \quad (3.26)$$



Rys. 3.6 Istota działania wagi Mohra:

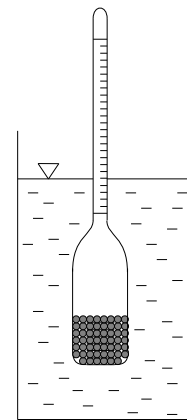
- 1 – naczynie z zanurzonym ciałem, 2 – nurek,
- 3 – belka wagi, 4 – haczyki do wieszania koników,
- 5 – przeciwwaga, 6 – wskaźnik poziomego położenia belki

Przemysłowa odmiana metody znana jest pod nazwą metody zanurzeniowej. Układ pomiarowy jest w niej tak zbudowany, że opuszczanie jak i podnoszenie pływaka, a także pomiar sił, odbywa się w pełni automatycznie. Metoda zanurzeniowa stosowana jest do zbiorników, w których zawsze występuje powierzchnia swobodna cieczy.

3.2.4 Pomiar gęstości metodą areometryczną

Do pomiaru potrzebne jest naczynie z badaną cieczą oraz areometr o odpowiednim zakresie pomiarowym. Areometr jest to przyrząd wykorzystujący prawo Archimedesa i służący do bezpośredniego wskazywania wartości gęstości. Składa się on ze szklanego pływaka, częściowo wypełnionego śrutem stalowym, oraz rurki szklanej ze skalą (Rys. 3.7). Niektóre areometry wyposaża się dodatkowo w termometr do określania temperatury pomiaru.

Istota pomiaru polega na zanurzeniu przyrządu w cieczy i odczycie na skali stopnia jego zanurzenia. Im gęstość cieczy jest mniejsza, tym głębiej zanurzy się pływak. Pomiar areometrami jest szybki i dokładny, dlatego też są one często stosowane w laboratoriach. Przyrządy te często posiadają certyfikat jakości potwierdzający ich dokładność pomiaru.



Rys. 3.7 Areometr

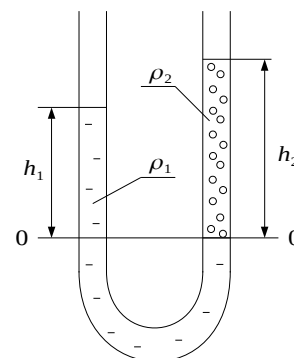
3.2.5 Pomiar gęstości metodą równowagi ciśnień statycznych

Istotą metody jest pomiar ciśnień statycznych wytworzonych przez dwie niemieszające się ciecze.

W układzie jak na Rys. 3.8 ciśnienie hydrostatyczne na poziomie 0 ± 0 (w obu ramionach U-rurki) jest takie samo

$$\rho_1 \cdot g \cdot h_1 = \rho_2 \cdot g \cdot h_2 \quad (3.27)$$

Znając gęstość jednej cieczy oraz wysokości słupów cieczy w obu ramionach U-rurki, można wyznaczyć gęstość drugiego ośrodka



Rys. 3.8 Schemat układu pomiarowego metody równowagi ciśnień statycznych

$$\rho_2 = \rho_1 \cdot \frac{h_1}{h_2} \quad (3.28)$$

Metoda dobrze nadaje się do pomiarów gęstości olejów. Cieczą wzorcową jest wówczas woda destylowana, której gęstość określa się z tablic termodynamicznych na podstawie temperatury w jakiej odbywa się pomiar. Metoda jest tym dokładniejsza, im wysokości słupów obu cieczy są większe.

3.2.6 Pomiar gęstości metodą wibracyjną

Istotą metody jest pomiar częstotliwości drgań układu rezonującego w obecności badanego płynu (przy czym płyn znajdować się może wewnątrz lub też na zewnątrz układu).

Przykładem metody może być U-rurka wypełniona płynem (Rys. 3.9). Układ taki w uproszczeniu traktować można jako obiekt o określonej masie (zależnej od gęstości płynu) zawieszony na sprężynie. Okres drgań takiego układu określa wzór:

$$T = 2 \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{m}{k}} = 2 \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{m_0 + \rho \cdot V}{k}} \quad (3.29)$$

gdzie: T - okres drgań U-rurki [s], m - masa całkowita układu [kg], m_0 - masa pustej U-rurki [kg], ρ - gęstość płynu [kg/m³], V - objętość U-rurki [m³], k - współczynnik sprężystości [N/m].

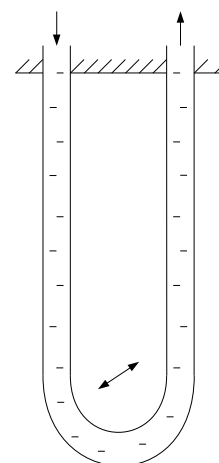
Po przekształceniach można otrzymać wzór na gęstość płynu zawartego w U-rurce

$$\rho = \frac{T^2 \cdot k}{4 \cdot \pi^2 \cdot V} - \frac{m_0}{V} \quad (3.30)$$

lub

$$\rho = T^2 \cdot A - B \quad (3.31)$$

gdzie A i B są stałymi przyrządu. Stałe aparatu wyznaczone są na podstawie kalibracji przeprowadzonej dla dwóch wzorców o znanej gęstości, najczęściej na wodzie oraz powietrzu. Główne zalety metody to mała objętość próbki potrzebna do wykonania pomiaru, szybkość pomiaru, wysoka dokładność i powtarzalność a także możliwość zdalnego pomiaru oraz możliwość wykorzystania w sterowanych komputerowo układach automatyki.



Rys. 3.9 Schemat czujnika pomiarowego metody oscylacyjnej z U-rurką

W układach przemysłowych zamiast U-rurek stosuje się specjalne czujniki kamertonowe w kształcie widełek, wprawiane w ruch za pomocą dodatkowych układów. Zależnie od rozwiązania, badany płyn przepływa przez wnętrze widełek lub też opływa je z zewnątrz. Układ wyposażony jest dodatkowo w mikroprocesorowy miernik częstotliwości, wyskalowany bezpośrednio w jednostkach gęstości. Oprócz gęstości, mierniki tego typu umożliwiają również pomiar koncentracji składników mieszaniny lub też lepkości płynu. W większości rozwiązań przyrządy pomiarowe wyposaża się dodatkowo w mierniki temperatury.

3.2.7 Pomiar gęstości metodą akustyczną

Istotą metody jest pomiar prędkości fali dźwiękowej w badanym ośrodku.

Układ pomiarowy składa się z sondy wysyłającej i odbierającej falę dźwiękową o określonej częstotliwości oraz z precyzyjnego miernika czasu (Rys. 3.10). Mierząc czas, po jakim sonda zarejestruje echo wysłanej wcześniej fali oraz odległość do naprzeciwległej ścianki, wyznaczyć można prędkość dźwięku w ośrodku. W przypadku pomiaru w rurze kołowej

$$v = \frac{2 \cdot d}{t} \quad , \quad (3.32)$$

gdzie: v - prędkość fali [m/s], d - średnica rury [m], t - czas przejścia fali [s].

Zależnie od rodzaju badanego ośrodka, wyznaczoną wartość prędkości podstawia się do wzoru na prędkość fali w suchym gazie idealnym (dla gazu można stosować też inne, dokładniejsze formuły)

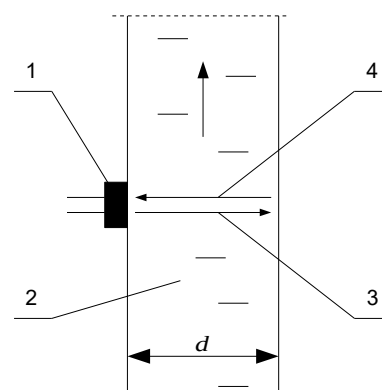
$$v = \sqrt{\frac{\kappa \cdot p}{\rho}} \quad , \quad (3.33)$$

gdzie: κ - wykładnik adiabaty [-], p - ciśnienie gazu w stanie niezakłóconym [Pa], ρ - gęstość gazu w stanie niezakłóconym [kg/m³];

lub też do wzoru na prędkość fali w cieczy

$$v = \sqrt{\frac{\beta}{\rho}} \quad , \quad (3.34)$$

gdzie: β - moduł ściśliwości [1/Pa], ρ - gęstość cieczy [kg/m³].



Rys. 3.10 Zasada działania metody akustycznej:

1 – generator i rejestrator fali, 2 – plyn, 3 – fala pierwotna, 4 – fala odbita

Porównując stronami wzory (3.32) i (3.33) lub (3.32) i (3.34), wyznaczyć można gęstość badanego ośrodka

$$\rho = \frac{p \cdot t^2}{4 \cdot d^2 \cdot \kappa} \quad (3.35)$$

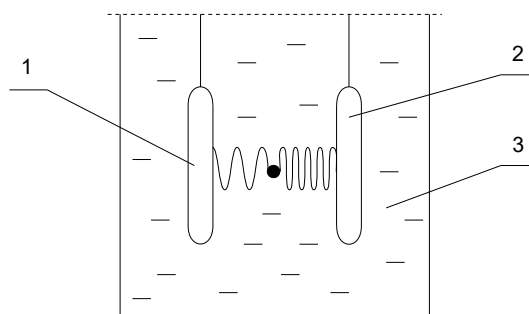
lub

$$\rho = \frac{t^2 \cdot \beta}{4 \cdot d^2} \quad . \quad (3.36)$$

3.2.8 Pomiar gęstości metodą mikrofalową

Istotą metody jest pomiar zmian własności mikrofal przenikających przez warstwę cieczy.

Układ pomiarowy składa się z nadajnika i odbiornika mikrofal, pomiędzy którymi znajduje się badana ciecz (Rys. 3.11). Aby zminimalizować zakłócenia, mikrofały wysyłane są skupioną wiązką. Gęstość określa się mierząc przesunięcie fazowe i stopień tłumienia (absorpcję) energii mikrofal przez ciecz: im gęstość jest większa, tym więcej cząsteczek znajduje się na drodze przepływu wiązki i tym większa jest absorpcja energii. Metodę mikrofalową stosuje się dla cieczy o budowie dipolarnej.



Rys. 3.11 Zasada działania metody mikrofalowej:
1 – nadajnik, 2 – odbiornik, 3 – plyn

3.2.9 Pomiar gęstości metodą ultradźwiękową

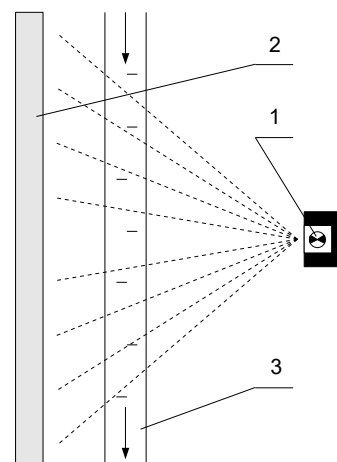
Istotą metody jest pomiar zmian własności ultradźwięków przenikających przez warstwę cieczy.

Układ pomiarowy składa się, podobnie jak w metodzie mikrofalowej, z nadajnika i odbiornika, pomiędzy którymi znajduje się warstwa badanej cieczy. Mierząc stopień absorpcji ultradźwięków przez badany materiał, można określić jego gęstość.

3.2.10 Pomiar gęstości metodą radiometryczną

Istotą metody jest pomiar natężenia wiązki promieniowania przechodzącego przez warstwę płynu.

W metodzie radiometrycznej izotop cezu lub kobaltu wytwarza promieniowanie elektromagnetyczne, które podczas przenikania przez materiał ulega osłabieniu na skutek absorpcji. Przetwornik, zamontowany po przeciwległej stronie zbiornika lub rurociągu przetwarza odebraną przez detektor wiązkę promieniowania na sygnał elektryczny (Rys. 3.12). Osłabienie promieniowania zależy między innymi od gęstości materiału między nimi. Pomiar mocy dawki promieniowania elektromagnetycznego pozwala określić gęstość substancji. Metodę radiometryczną stosuje się zazwyczaj do pomiaru zawiesin cieczy (np. mleko wapienne, muł, masa papiernicza, zawiesina popiołu, ług czarny).



Rys. 3.12 Schemat działania czujnika radiometrycznego:
1 – materiał radioaktywny, 2 – czujnik natężenia promieniowania,
3 – układ z badanym płynem

3.2.11 Pomiar gęstości metodą Coriolisa

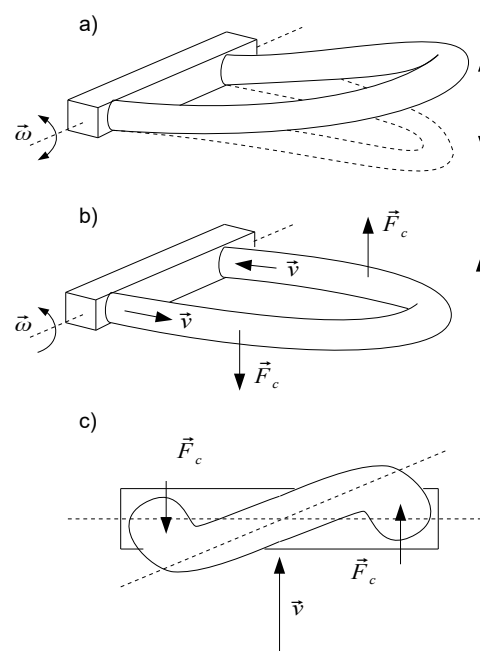
Istotą metody jest pomiar odkształcenia drgającej wahadlowo rurki wywołany działaniem siły Coriolisa.

Typowy układ pomiarowy wykorzystujący metodę Coriolisa składa się z elastycznej rurki zamontowanej w taki sposób, że jej środkowy odcinek może swobodnie drgać w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny ruchu płynu (Rys. 3.13a). Gdy prędkość przepływu medium przez rurę jest zerowa, na układ nie działają żadne dodatkowe siły, a odkształcenie rurki jest symetryczne. Gdy tylko medium zacznie płynąć (Rys. 3.13b), ruch wywołany przez oscylującą rurę pomiarową nakłada się na liniowy ruch płynącego medium. Ponieważ jest to ruch złożony, w układzie pojawi się siła Coriolisa

$$\vec{F}_c = 2 \cdot m \cdot (\vec{\omega} \times \vec{v}) \quad , \quad (3.37)$$

gdzie: m - masa elementu płynu [kg], \vec{v} - prędkość liniowa płynu [m/s], $\vec{\omega}$ - prędkość kątowa [rad/s] .

Pojawienie się w układzie siły Coriolisa powoduje odkształcenie podatnej rurki (Rys. 3.13b), raz w prawo a raz w lewo, zależnie od chwilowego zwrotu wektora prędkości kątowej. Mierzając, na odcinku dolotowym i wylotowym, stopień odchylenia rurki od płaszczyzny ruchu płynu, można obliczyć wartość siły Coriolisa. Mierniki tego typu stosowane są zasadniczo do pomiaru natężenia przepływu (a gęstość mierzy się dodatkowo poprzez częstotliwość drgań rurki, tak samo jak w metodzie wibracyjnej), jednak przy stałej prędkości przepływu wartość siły Coriolisa zależy tylko od gęstości płynu.



Rys. 3.13 Istota działania siły Coriolisa

4 Pomiar lepkości

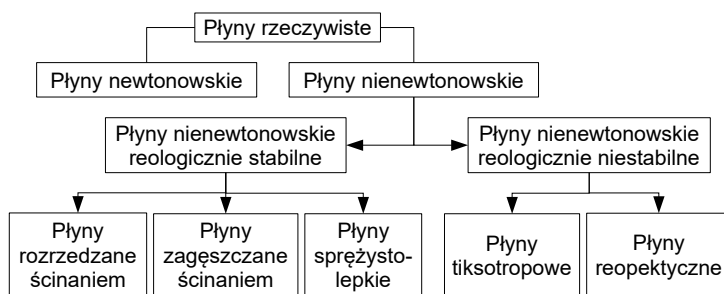
4.1 Wprowadzenie

Lepkość (tarcie wewnętrzne) – zdolność płynów i plastycznych ciał stałych do przenoszenia naprężeń stycznych. Efektem lepkości jest opór wewnętrzny przeciw płynięciu. Lepkość powoduje wymianę pędu między warstwami poruszającymi się z różną prędkością. Jeżeli cała masa porusza się z tą samą prędkością, to lepkość się nie objawia – płyn zachowuje się w tym obszarze jak płyn idealny. Lepkość jest jedną z najważniejszych cech fizycznych płynów i jest jednym z podstawowych kryteriów ich klasyfikacji (Rys. 4.1).

Płyn idealny (płyn doskonały, płyn Pascala, płyn Eulera) – płyn dla którego przyjmuje się założenie, że nie posiada lepkości i nie występuje w nim transport ciepła: nie uwzględnia się wówczas naprężeń ścinających, a własności uzależnia tylko od gęstości i ciśnienia. W płynie idealnym nie występuje szereg zjawisk spotykanych w przypadku płynów rzeczywistych, jak turbulencja, warstwa graniczna, opór czołowy, czy oderwanie warstwy granicznej, gdyż związane są one z istnieniem lepkości płynu. Płyn idealny jest płynem hipotetycznym, w praktyce tylko płyny nadkrytyczne dobrze pasują do takiego modelu. Mimo to, model płynu doskonałego można w niektórych sytuacjach stosować do przybliżonego opisu powolnego przepływu cieczy o małej lepkości oraz do opisu przepływów gazów.

Płyn rzeczywisty – płyn dla którego przyjmuje się założenie, że posiada lepkość oraz umożliwia transport ciepła. Płyny rzeczywiste opisywane są przez odpowiednie modele płynu.

Model płynu – związek między prędkością ścinania $\dot{\gamma}_{xy}$ a naprężeniami stycznymi τ_{xy} .



Rys. 4.1 Podział płynów

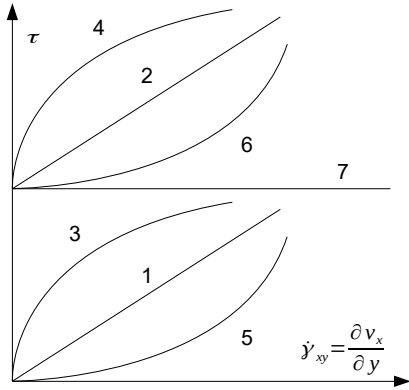
Ze względu na kształt związku między prędkością ścinania a naprężeniami stycznymi, płyny rzeczywiste dzielą się na płyny newtonowskie oraz nienewtonowskie (Rys. 4.2):

1. Płyn newtonowski (woda, benzyna, oleje).
2. Płyn Bingham – jest to płyn, który do pewnej wartości sił stycznych zachowuje się jak ciało stałe. Dopiero po przekroczeniu tej wartości następuje zniszczenie struktury wewnętrznej i rozpoczyna się przepływ według liniowej zależności między naprężeniami stycznymi a prędkością ścinania.
3. Płyn rozrzedzany ścinaniem (polimery, krew, część farby, większość emulsji, ścieki, smary) – jest to płyn, w którym lepkość zmniejsza się wraz ze wzrostem gradientu prędkości.
4. Płyn rozrzedzany ścinaniem z granicą płynięcia – jak (3), z tym, że do pewnej wartości sił stycznych zachowuje się jak ciało stałe.
5. Płyn zagęszczany ścinaniem (mieszanki piasku i wody, piaski lotne) – jest to płyn, w którym lepkość wzrasta wraz ze wzrostem gradientu prędkości.
6. Płyn zagęszczany ścinaniem z granicą płynięcia – jak (5), z tym, że do pewnej wartości sił stycznych zachowuje się jak ciało stałe.
7. Idealny pseudoplastik – jest to płyn, w którym lepkość nie zależy od prędkości ścinania.

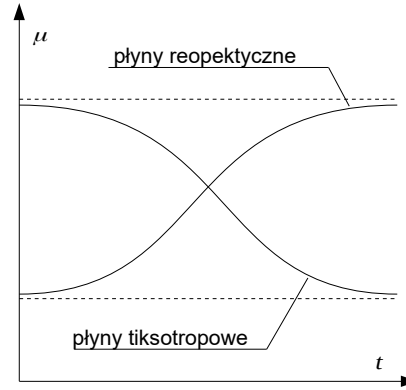
Płyny pseudoplastyczne zwane są też często płynami rozrzedzonymi ścinaniem, płyny dylatacyjne zaś, płynami zagęszczanymi ścinaniem. Płyny z grup 1, 2 i 3 nazywane są czasami wspólnie płynami Stockesa. Płyny posiadające granicę płynięcia zwane są również płynami plastycznie lepkimi.

Ze względu na stałość właściwości w czasie, płyny rzeczywiste dzielą się na (Rys. 4.3):

- płyny tiksotropowe (większość farb, żel silikonowy, mleko, atrament, smary) – płyny, w których lepkość zmniejsza się z czasem;
- płyny reopektyczne (beton, asfalt, gipsy w wodzie, kleje, melasy, krochmal) – płyny, w których lepkość zwiększa się wraz z upływem czasu.



Rys. 4.2 Podstawowe modele płynów

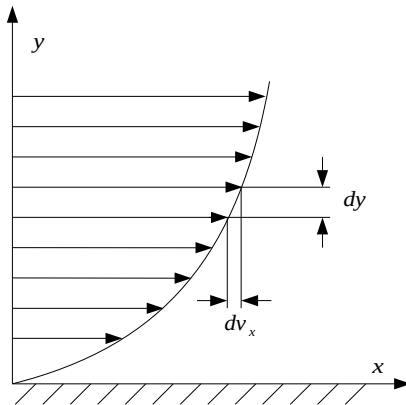


Rys. 4.3 Podział płynów ze względu na zmianę lepkości w czasie

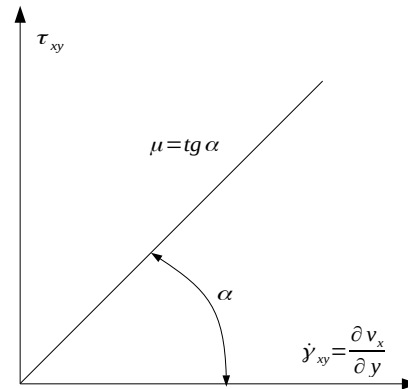
Prędkość ścinania – stosunek różnicy prędkości sąsiednich warstw płynu i odległości między tymi warstwami. W przypadku jednowymiarowego przepływu wzdłuż osi x w kartezjańskim układzie współrzędnych (Rys. 4.4), prędkość ścinania wyraża się wzorem

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (4.1)$$

Wspomniane warstwy są pojęciem hipotetycznym, w rzeczywistości zmiana prędkości zachodzi w sposób ciągły, a naprężenia można określić w każdym punkcie płynu.



Rys. 4.4 Ilustracja pojęcia prędkości ścinania



Rys. 4.5 Zależność między prędkością ścinania a naprężeniami stycznymi w płynie newtonowskim

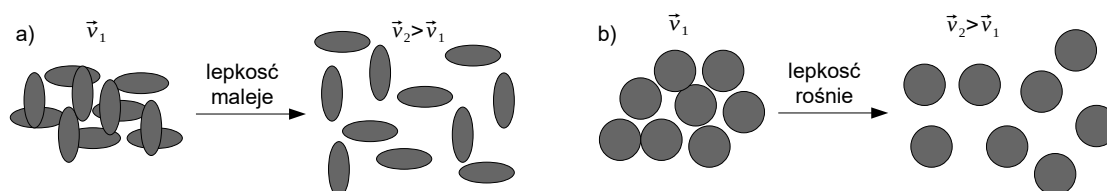
Płyn newtonowski – płyn, w którym naprężenia styczne są proporcjonalne do prędkości ścinania (Rys. 4.5)

$$\tau_{xy} = -\mu \cdot \frac{\partial v_x}{\partial y} = -\mu \cdot \dot{\gamma}_{xy} \quad (4.2)$$

gdzie: τ_{xy} - naprężenia styczne w płaszczyźnie xy [Pa], μ - współczynnik lepkości dynamicznej [Pa·s], v_x - prędkość w kierunku x [m/s], y - współrzędna prostopadła do kierunku x [m], $\dot{\gamma}_{xy}$ - prędkość ścinania w płaszczyźnie xy [1/s].

Płyn rozrzedzany ścinaniem (pseudoplastyczny) – płyn mający skłonność, w wyniku oddziaływania międzycząsteczkowego, do tworzenia się zespołów cząstek. Na skutek wzrostu prędkości ścinania, wzrasta wartość naprężenia, a co za tym idzie utworzone zespoły cząstek rozpadają się i lepkość cieczy spada (Rys. 4.6a). Czasami rozpad rozpoczyna się dopiero po osiągnięciu tzw. granicy płynięcia.

Płyn zagęszczany ścinaniem (dylatacyjny) – płyn, który zawiera silnie upakowane cząstki stałe. Przy małej wartości szybkości ścinania, siły tarcia między cząstkami stałymi są małe, ponieważ znajdująca się między nimi ciecz działa jak smar. Wraz ze wzrostem szybkości ścinania następuje przemieszczanie się drobin, co skutkuje wzrostem odległości między nimi. Ciecz nie jest w stanie zapelnąć zwiększonej przestrzeni międzyziarnowej i właściwości smarne cieczy ulegają zmniejszeniu (Rys. 4.6b).



Rys. 4.6 Wizualizacja zmian w płynie rozrzedzonym (a) oraz zagęszczanym ścinaniem (b)

Współczynnik lepkości dynamicznej – współczynnik proporcjonalności między prędkością ścinania a naprężeniami stycznymi (Rys. 4.5). Jednostką współczynnika w układzie SI jest paskalosekunda [$\text{Pa}\cdot\text{s} = \text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$] (Tabela 4.1). Jest to lepkość płynu, w którym prędkość liniowa pod działaniem naprężenia stycznego równego 1 [N/m^2] ma prostopadle w kierunku przesunięcia gradient prędkości równy 1 [m/s] na długości 1 [m]. W układzie CGS jednostką współczynnika lepkości dynamicznej jest puaz (czytaj płaz) [$1 \text{ P} = \text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s})$].

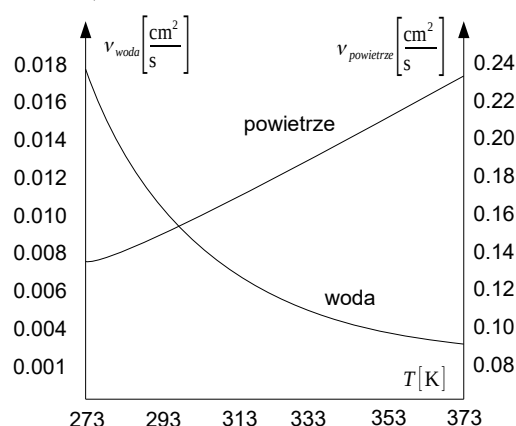
Kinematyczny współczynnik lepkości – stosunek współczynnika lepkości dynamicznej do gęstości

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (4.3)$$

W układzie SI jednostką kinematycznego współczynnika lepkości jest [m^2/s], natomiast w układzie CGS jednostką jest Stokes [$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2/\text{s} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$].

Tabela 4.1: Współczynnik lepkości dynamicznej wybranych substancji

Substancja	T [°C]	μ [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
Woda	0	$1.79\cdot 10^{-3}$
Woda	25	$0.89\cdot 10^{-3}$
Woda	100	$0.28\cdot 10^{-3}$
Gliceryna	25	$934\cdot 10^{-3}$
Etanol	25	$1.07\cdot 10^{-3}$
Rtęć	20	$1.554\cdot 10^{-3}$
Fenol	20	$11.6\cdot 10^{-3}$
Smola	20	$\approx 107\,000\cdot 10^{-3}$
Krew	37	$\approx 3.5\cdot 10^{-3}$
Powietrze	0	$17.08\cdot 10^{-6}$
Wodór	0	$8.35\cdot 10^{-6}$
Wodór	827	$21.37\cdot 10^{-6}$



Rys. 4.7 Kinematyczny współczynnik lepkości w funkcji temperatury

Lepkość względna – pojęcie umożliwiające określanie lepkości dynamicznej lub kinematycznej badanego płynu względem lepkości płynu wzorcowego. Rozróżnia się lepkość względną Englera, Redwooda, Saybolta i inne.

Lepkość płynów silnie zależy od temperatury (Rys. 4.7). Dla rozrzedzonych gazów doskonałych, zakresu temperatur od 0 do 555 [K] oraz przy założeniu, że lepkość nie zależy od ciśnienia, można zastosować formułę Sutherlanda – ma ona postać

$$\mu = \mu_0 \frac{T_0 + C}{T + C} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (4.4)$$

lub, po przekształceniu

$$\mu = \mu_0 \frac{T_0 + C}{T_0^{\frac{3}{2}}} T^{\frac{3}{2}} = C_1 \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}}}{T + C}, \quad (4.5)$$

gdzie: μ - współczynnik lepkości dynamicznej [Pa·s] w temperaturze T [K], μ_0 - współczynnik lepkości dynamicznej [Pa·s] w temperaturze odniesienia T_0 [K], C - stała Sutherlanda [K], C_1 - stała zależna od parametrów odniesienia T_0 i μ_0 oraz stałej Sutherlanda.

Tabela 4.2: Wartości parametrów formuły Sutherlanda dla wybranych gazów

Gaz	C	T_0	$\mu_0 \cdot 10^{-6}$	$C_1 \cdot 10^{-6}$
	[K]	[K]	0.00	[Pa·s/K ^{0.5}]
powietrze	120	291.15	0.00	1.512041288
azot	111	300.55	0.00	1.406732195
tlen	127	292.25	0.00	1.693411300
dwutlenek węgla	240	293.15	14.8	1.572085931
tlenek węgla	118	288.15	17.2	1.428193225
wodór	72	293.85	8.76	0.636236562
amoniak	370	293.15	9.82	1.297443379
dwutlenek siarki	416	293.65	12.54	1.768466086
hel	79.4	273	19.00	1.484381490

Wzrost lepkości gazów przy wyższej temperaturze wynika ze zwiększenia się liczby zderzeń między cząsteczkami, będącej z kolei skutkiem zwiększenia się ich energii kinetycznej.

Dla cieczy współczynnik lepkości dynamicznej zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury i zmniejsza się wraz ze wzrostem ciśnienia. Wynika to stąd, że naprężenia styczne w cieczach są wywołane głównie przez molekularne siły spójności. Przy wzroście temperatury rosną odległości między cząsteczkami (maleją siły spójności i lepkość spada), a przy wzroście ciśnienia maleją (skutek jest odwrotny i lepkość wzrasta).

Reologia – nauka o plastycznej deformacji (odkształceniach) oraz o płynięciu materiałów. Reologia uzupełnia lukę, jaka występuje między teorią sprężystości i mechaniką płynów newtonowskich (Tab. 4.3).

Tabela 4.3: Relacje pomiędzy mechaniką klasyczną, mechaniką płynów oraz reologią

Mechanika klasyczna	Teoria sprężystości	Materiały elastyczne	
		Materiały plastyczne	Reologia
	Mechanika płynów	Płyny nienewtonowskie	
		Płyny newtonowskie	

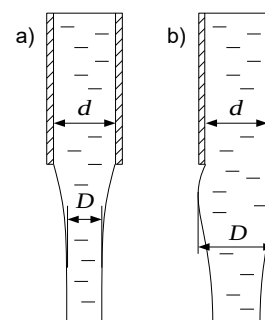
Efekt Barusa – zjawisko występujące w cieczach lepkosprężystych, polegające na rozszerzeniu się strumienia płynu po wypływie z dyszy lub kapilary (Rys. 4.8). Efekt Barusa charakteryzowany jest przeważnie stosunkiem średnicy strugi D do średnicy kapilary d , czyli tzw. stopniem rozszerzenia

$$B = \frac{D}{d}. \quad (4.6)$$

Rozszerzenie strugi jest cechą cieczy lepkosprężystych, jednak w pewnym stopniu występuje w przypadku cieczy newtonowskich. Wówczas zależne jest ono od wartości liczby Reynoldsa. Dla Re bliskich zeru rozszerzenie

wynosi ok. 13%, następnie zmniejsza się wraz ze wzrostem tej liczby i przy $Re=16$ współczynnik $B=1$.

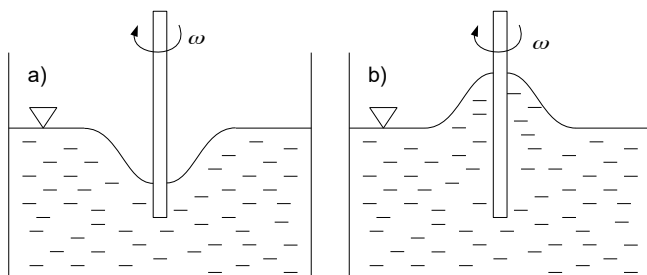
W przypadku cieczy newtonowskich przy dalszym wzroście liczby Reynoldsa obserwuje się zwężanie strugi, które asymptotycznie zmierza do 0.87% ($B=0.87$). W przypadku polimerów rozszerzenie strugi jest bardzo duże. Stopień rozszerzenia zwykle wynosi $1.2 \div 2.5$, chociaż niekiedy może osiągać większe wartości. Jest przy tym charakterystyczne, że stopień rozszerzenia zależy w dużej mierze od natężenia przepływu tworzywa oraz od geometrii kapilary. Zjawisko Barusa nie jest dotąd w pełni wyjaśnione – obecnie przyjmuje się że ciecz lepkosprężysta (podobnie jak ciało sprężyste) ma zdolność „zapamiętania” swojej struktury (budowy cząsteczkowej) z czasu przez poddaniem jej ścinania. Należy zatem spodziewać się, że kształt linii prądu w obszarze zbiornika przed wlotem do kapilary jest „odtworzany” przez ciecz w strefie bezpośrednio sąsiadującej z otworem wylotowym kapilar. W przemyśle tworzyw sztucznych efekt Barusa znany jest jako rozszerzenie wytłoczeniowe.



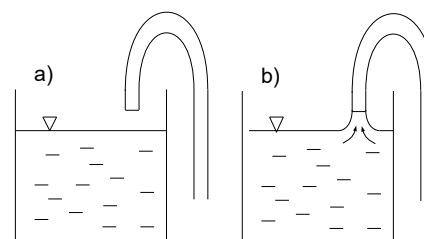
Rys. 4.8 Wyptyw z kapilary:
a) plynu newtonowskiego,
b) plynu lepkosprężystego

Efekt Waissenberga – zjawisko w cieczach lepkosprężystych, występujące przy ruchu obrotowym pręta zanurzonego częściowo w cieczy, polegające na przemieszczaniu się tej cieczy w kierunku wałka a następnie, wbrew sile ciężkości, ku górze. W wyniku tego zjawiska powierzchnia swobodna cieczy nie tworzy leja, tak jak w płynach newtonowskich, lecz wzniesienie (Rys. 4.9).

Efekt Jamesa – zjawisko w cieczach lepkosprężystych powodujące zmianę zachowania tzw. „lewara hydraulicznego” (Rys. 4.10). Zасыsanie cieczy newtonowskiej ze zbiornika możliwe jest do chwili zrównania się lustra cieczy z końcem przewodu zasysającego. Podniesienie rurki przepływowej w taki sposób, aby jej koniec znajdował się ponad poziomem lustra cieczy uniemożliwia przepływ. W przypadku cieczy lepkosprężystych zabieg taki nie powoduje przerwania przepływu i ciecz nadal jest „wyciągana” ze zbiornika.



Rys. 4.9 Reakcja na ruch obrotowy pręta:
a) plynu newtonowskiego, b) plynu lepkosprężystego



Rys. 4.10 Zjawisko „lewara hydraulicznego” w płynie:
a) newtonowskim, b) lepkosprężystym

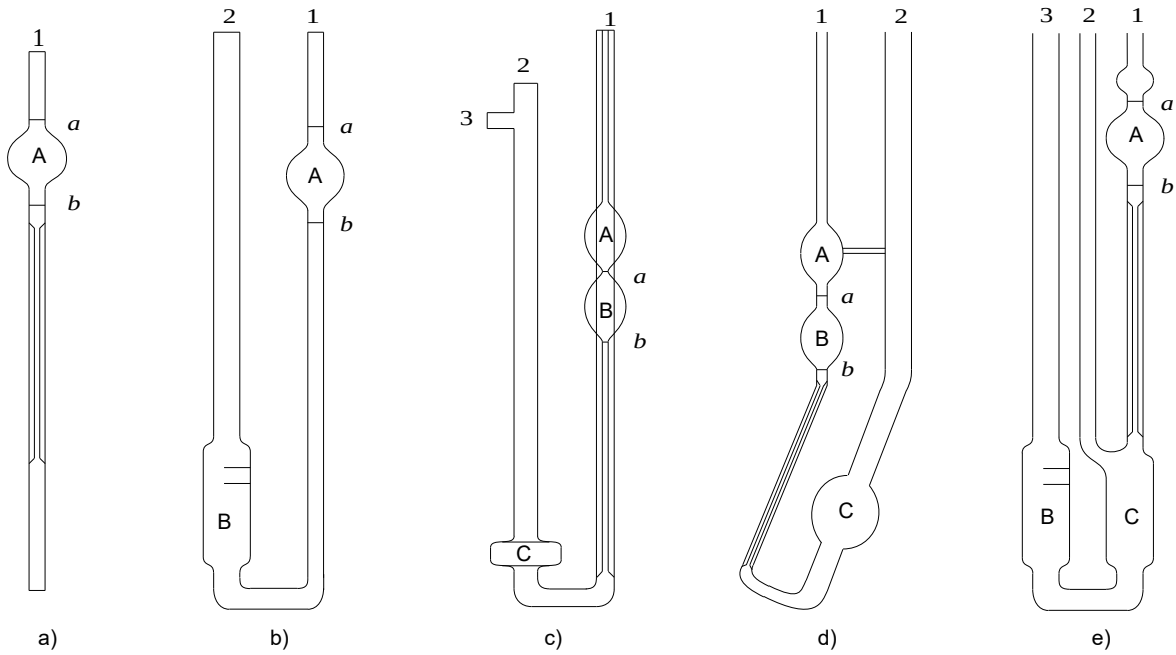
4.2 Metody pomiaru lepkości

Metody pomiaru lepkości:

- metody kapilarne (Archeniusa, Ostwalda, Pinkiewiczza, Cannon-Fenske, Ubbelohd'a i inne),
- metody wypływowe (typu Frikmar, Afnor, Ford, Zahn, Shell, Erichsen, Englera i inne),
- metody wykorzystujące prawo Stockesa (Höpplera),
- rotacyjne: o nastawianej prędkości ścinania, o nastawianym momencie ścinającym (Brookfielda, Krebsa),
- tłokowe,
- wibracyjne,
- akustyczne.

4.2.1 Pomiar lepkości metodą kapilarną

Istota wyznaczania lepkości metodą kapilarną polega na pomiarze czasu przepływu określonej ilości płynu przez odpowiednio skalibrowane rurki kapilarne pod działaniem znanej różnicy ciśnień. Znając czas wypływu można obliczyć lepkość bezwzględną lub względną badanej cieczy.



Rys. 4.11 Wiskozymetry kapilarne: a) Archeniusa, b) Ostwalda, c) Pinkiewiczza, d) Cannon-Fenske, e) Ubbelohde'a

Istnieje kilka typów wiskozymetrów kapilarnych (Rys. 4.11) o różnym stopniu zaawansowania konstrukcji. Obecnie najbardziej popularne są wiskozymetry typu Cannon-Fenske oraz Ubbelohde'a, przy czym rozróżnia się jeszcze różne warianty tych konstrukcji, np. miniwiskozymetry lub wiskozymetry z wbudowanym termometrem. Pomiar polega na zmierzeniu czasu przepływu przez kapilarę określonej objętości cieczy. Objętość cieczy odmierzana obserwując spadek poziomu lustra cieczy: gdy mijają wskaźnik górny (a), rozpoczyna się pomiar czasu, gdy mijają zaś dolny (b), kończy. Lepkościomierze kapilarne stosowane są przeważnie razem z tzw. łaźniami wiskozymetrycznymi, dzięki czemu można wyznaczać charakterystyki lepkości w szerokich zakresach temperatur.

Kinematyczny współczynnik lepkości w wiskozymetrach kapilarnych wyznacza się z prawa Hagena-Poiseuille'a

$$v = \frac{\pi \cdot d^4 \cdot \Delta p}{128 \cdot \rho \cdot \dot{V} \cdot l} \quad (4.7)$$

gdzie: d - średnica kapilary [m], Δp - różnica ciśnień wymuszająca przepływ [Pa], ρ - gęstość cieczy [kg/m^3], \dot{V} - objętościowe natężenie przepływu przez kapilarę [m^3/s], l - długość kapilary [m].

Ponieważ różnica ciśnień wywołana jest różnicą wysokości w obu ramionach U-rurki ($\Delta p = \rho \cdot g \cdot \Delta h$), to

$$v = \frac{\pi \cdot g \cdot d^4 \cdot \Delta h}{128 \cdot \dot{V} \cdot l} \quad (4.8)$$

Uwzględniając dalej wzór na objętościowe natężenie przepływu

$$\dot{V} = \frac{V}{t} \quad (4.9)$$

wyrażenie uzyska postać

$$v = \frac{\pi \cdot g \cdot d^4 \cdot \Delta h}{128 \cdot V \cdot l} \cdot t = K \cdot t \quad (4.10)$$

gdzie: t - czas przepływu określonej objętości cieczy przez kapilarę [s], K - stała wiskozymetru (podawana przez producenta) [m^2/s^2].

Wiskozymetry kapilarne umożliwiają również pomiar lepkości względnej

$$\mu_x = \mu_0 \cdot \frac{\rho_x \cdot t_x}{\rho_0 \cdot t_0} \quad , \quad (4.11)$$

gdzie: μ_x - współczynnik lepkości dynamicznej cieczy badanej [Pa·s], μ_0 - współczynnik lepkości dynamicznej cieczy wzorcowej [Pa·s], ρ_x - gęstość cieczy badanej [kg/m³], ρ_0 - gęstość cieczy wzorcowej [kg/m³], t_x - czas wypływu cieczy badanej [s], t_0 - czas wypływu cieczy wzorcowej [s].

4.2.2 Pomiar lepkości na podstawie prawa Hageda-Poiseuille'a

Istota pomiaru polega na określeniu natężenia przepływu w przepływie laminarnym przez rurę kołową i wykorzystaniu prawa Hageda-Poiseuille'a (Rys. 4.12):

$$\dot{V} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot \mu \cdot l} \quad , \quad (4.12)$$

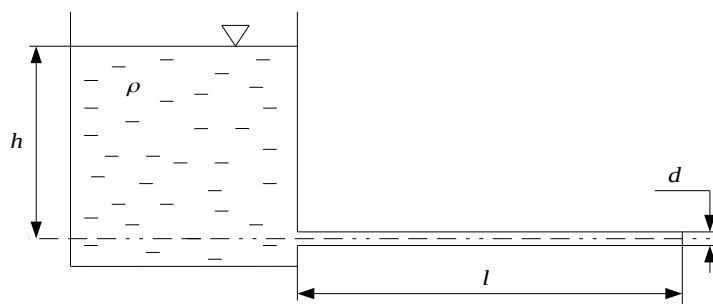
gdzie: \dot{V} - objętościowe natężenie przepływu [m³/s], Δp - różnica ciśnień wywołująca przepływ cieczy [Pa], r - wewnętrzny promień rurki, przez którą odbywa się przepływ [m], μ - współczynnik lepkości dynamicznej [Pa·s], l - długość rurki, przez którą odbywa się przepływ [m].

Przekształcając powyższy wzór oraz uwzględniając, że różnica ciśnień wywołująca przepływ zależy od wysokości wywołującego ruch słupa cieczy

$$\Delta p = \rho \cdot g \cdot h \quad , \quad (4.13)$$

otrzyma się wzór na współczynnik lepkości dynamicznej

$$\mu = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \rho \cdot g \cdot h}{8 \cdot \dot{V} \cdot l} \quad . \quad (4.14)$$

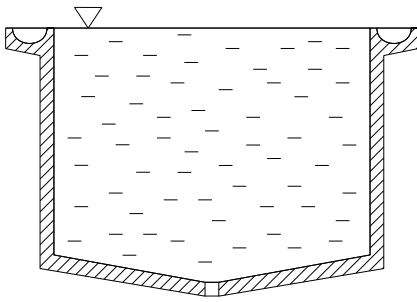


Rys. 4.12 Schemat układu do pomiaru lepkości na podstawie prawa Hageda-Poiseuille'a

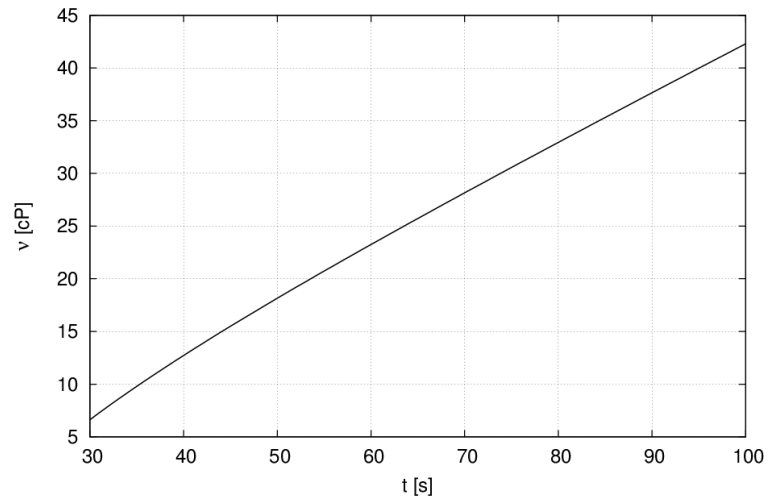
Istota metody jest zasadniczo taka sama jak metod kapilarnych, nie wymaga jednak stosowania specjalnych wiskozymetrów i może być używana dla przewodów o znacznych średnicach. Ważne jest jedynie, aby warunki pomiaru gwarantowały przepływ laminarny, gdyż tylko wówczas prawo Hageda-Poiseuille'a jest słuszne. Jako naczynie zapewniające stałe natężenie wypływu zastosować można tzw. butlę Mariotte'a.

4.2.3 Pomiar lepkości za pomocą kubka wypływowego

Określenie lepkości za pomocą kubków wypływowych polega na zmierzeniu czasu wypływu określonej ilości cieczy przez otwór o niewielkiej średnicy. Czas ten przy stałych warunkach pomiaru zależy jedynie od lepkości cieczy. Rozróżnia się kubki typu Frikmar, Afnor, Ford, Zahn, Shell, Erichsen i inne. W Polsce najbardziej popularny jest kubek Forda (Rys. 4.13), składający się z cylindrycznego naczynia zakończonego rynienką przelewową oraz lekko stożkowego dna, w którym znajduje się osiowo umieszczony otwór. Średnica otworu zależy od zakresu pomiarowego i wynosi najczęściej od 2 do 4 [mm]. Kubki Forda stosuje się między innymi w lakiernictwie samochodowym do przygotowywania lakierów o odpowiedniej jakości. Znając czas wypływu, lepkość wyznacza się z odpowiednich charakterystyk lub tablic albo za pomocą programu komputerowego.



Rys. 4.13 Istota działania wiskozymetru wypływowego typu Ford



Rys. 4.14 Charakterystyka kubka Forda z otworem wypływowym $d = 3$ [mm]

Bardziej rozbudowaną wersją lepkościomierza wypływowego jest wiskozymetr Englera. Aparat ten posiada płaszcz termostatujący, umożliwiając pomiar lepkości w różnych temperaturach. Druga różnica polega na tym, że objętość odmierzana jest nie w naczyniu górnym, ale w kolbie pomiarowej umieszczonej pod otworem wypływowym. Kolba ta posiada dwa przewężenia, z naniesionymi na szkle wskaźnikami poziomymi, ułatwiającymi odmierzenie wymaganej objętości.

Lepkość względna, w stopniach Englera, wyznacza się według formuły.

$$E = \frac{t_c}{k_E} \quad , \quad (4.15)$$

gdzie: t_c - czas wypływu badanej cieczy [s], k_E - stała przyrządu [s], równa czasowi wypływu cieczy wzorcowej.

Stopnie Englera można przeliczyć na kinematyczny współczynnik lepkości w [cSt]

$$v_T = 7.4552 \cdot E - \frac{10.5763}{E} + 2.1547 \quad , \quad (4.16)$$

gdzie: v_T - kinematyczny współczynnik lepkości cieczy w temperaturze T [cSt] .

Dla zakresu od 1.20 do 9.0 [°E] współczynnik ten powinien się zmieniać odpowiednio od około 2.4 do 68.4 [cSt].

4.2.4 Pomiar lepkości na podstawie prawa Stokesa

Idea pomiaru wynika bezpośrednio z prawa Stokesa, opisującego siłę S , z jaką ośrodek lepki przeciwdziała ruchowi opadającej w nim kulki. Wartość tej siły wynosi

$$S = 6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot r \cdot v \quad , \quad (4.17)$$

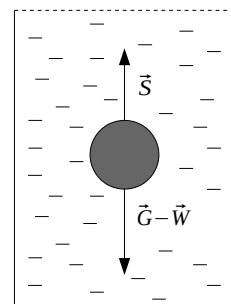
gdzie: μ - współczynnik lepkości dynamicznej ośrodka [Pa·s], r - promień kulki [m], v - prędkość opadania kulki po ustaleniu się ruchu (po odcinku rozbiegowym) [m/s]. Wzór ten jest prawdziwy dla $Re < 1$ (przy czym za tzw. prędkość charakterystyczną podstawia się we wzorze na liczbę Reynoldsa prędkość opadania kulki).

W układzie jak na Rys. 4.15, jeżeli siła ciężkości \vec{G} pomniejszona o siłę wyporu \vec{W} zrównoważy siłę oporu \vec{S} , to kulka będzie opadała ze stałą prędkością. Można zatem ułożyć następujące równanie

$$G - W = S \quad (4.18)$$

lub

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot g \cdot \rho_k - \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot g \cdot \rho_c = 6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot r \cdot v \quad , \quad (4.19)$$



Rys. 4.15 Układ sił podczas swobodnego opadania kulki w cieczy lepkiej

gdzie: ρ_k - gęstość kulki [kg/m^3], ρ_c - gęstość cieczy [kg/m^3].

Po przekształceniu wzór na współczynnik lepkości dynamicznej badanej cieczy uzyska postać

$$\mu = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 \cdot g}{l} \cdot (\rho_k - \rho_c) \cdot t \quad , \quad (4.20)$$

gdzie: l - długość odcinka pomiarowego [m], t - czas opadania na odcinku pomiarowym [m/s].

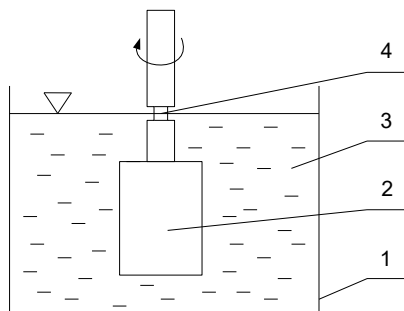
Do pomiaru lepkości metodą opartą na prawie Stokesa służy wiskozymetr Höpplera. W wiskozymetrze tym mierzy się czas, w którym kulka przebywa drogę między dwoma pierścieniowymi znacznikami. Zazwyczaj lepkościomierz Höpplera wyposażony jest w zestaw różnych kulek metalowych i szklanych, tak aby dało się je odpowiednio dobrać do zakresu lepkości badanej cieczy.

4.2.5 Pomiar lepkości lepkościomierzem rotacyjnym

W wiskozymetrach rotacyjnych lepkość wyznacza się na podstawie pomiaru momentu oporowego powstałego podczas obrotu umieszczonego w cieczy dysku lub cylindra (Rys. 4.16). Rozróżnia się aparaty:

- o nastawianej prędkości ścinania – w tym przypadku wypełniony płynem cylinder zewnętrzny obraca się z ustaloną prędkością, podczas gdy wałek wewnętrzny zanurzony w badanym płynie utrzymywany jest nieruchomo przez odpowiedni serwomechanizm. Moment siły potrzebny do zrównoważenia momentu skręcającego wywieranego na wewnętrzny wałek przez warstwę płynu jest miarą naprężenia ścinającego w tej warstwie.
- o nastawianym momencie ścinającym – w tym przypadku elementy zewnętrzne pozostają nieruchome a w ruch wprawiane są ustalonym momentem obrotowym elementy zanurzone w cieczy. Miarą lepkości próbki jest prędkość obrotowa jaka ustali się po przyłożeniu zadanego momentu obrotowego. Przykładem takiego przyrządu jest wiskozymetr Brookfielda lub Krebsa.

Zaletą wiskozymetrów rotacyjnych jest duża dokładność. Ich błąd względny wynosi od 1% do 3%. Wadą jest ich duża wrażliwość na wstrząsy oraz konieczność dostosowywania kształtu elementu wewnętrznego do zakresu lepkości badanego płynu.



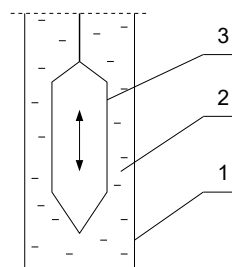
Rys. 4.16 Istota działania lepkościomierza rotacyjnego:

- 1 – cylinder zewnętrzny,
- 2 – cylinder wewnętrzny,
- 3 – badana ciecz,

4 – znacznik zanurzenia wrzeczona

4.2.6 Pomiar lepkości lepkościomierzem tłokowym

W wiskozymetrach tłokowych elementem ruchomym jest tłok, który przesuwa się pod wpływem działającej stałej siły w cylindrze zawierającym próbkę badanego płynu (Rys. 4.17). Rozróżnia się fazę napelniania, gdy tłok wysuwa się z cylindra, oraz fazę pomiarową, gdy tłok wsuwa się do cylindra. Dla zwiększenia dokładności, temperatura cylindra i próbki jest precyzyjnie kontrolowana. Czas wymagany do przesunięcia tłoka na określoną odległość jest proporcjonalny do lepkości badanego płynu. W miernikach zautomatyzowanych tłok wykonany jest z materiału ferromagnetycznego, tak aby można go było wprawiać w ruch za pomocą elektromagnesów.



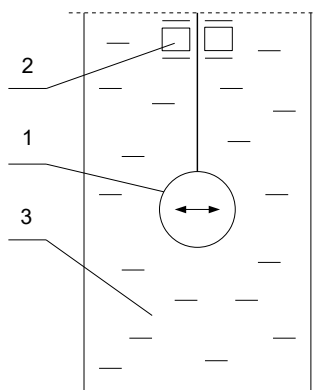
Rys. 4.17 Istota działania lepkościomierza tłokowego:
1 – cylinder zewnętrzny, 2 – badana ciecz, 3 – tłok

Do zalet wiskozymetrów tłokowych należą: ciągle dostarczane świeżej próbki płynu oraz mechaniczne czyszczenie obszaru pomiarowego, co pozwala na dokładny pomiar lepkości. Wadą jest skłonność do zatykania się przez sadzę i inne ciała stałe, tak więc nie nadają się one do pomiaru lepkości zabrudzonych płynów lub płynów zawierających rozproszoną fazę stałą. Ponadto przepływ płynu może powodować unoszenie hydrodynamiczne opadającego tłoka i w rezultacie zmienić wynik pomiaru. Przemysłowe odmiany metod tłokowych umożliwiają zdalny, elektroniczny pomiar oraz możliwość podłączenia do komputerowych układów sterowania i automatyki.

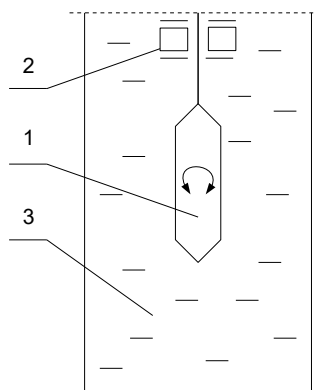
4.2.7 Pomiar lepkości lepkościomierzem wibracyjnym

Istotą metody jest pomiar współczynnika tłumienia elementu poddanego wibracjom. Im lepkość płynu jest większa, tym większe tarcie na powierzchni elementu drgającego i tym większe jest tłumienie jego ruchu.

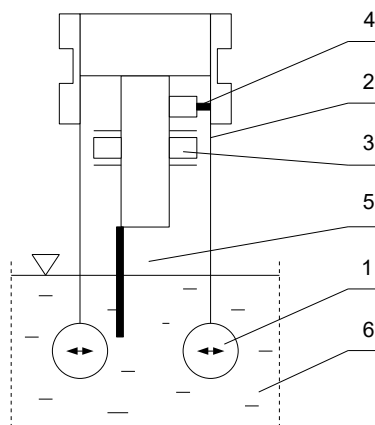
Zależnie od rozwiązania konstrukcyjnego, elementem drgającym może być kulka, pręt lub widelki. W przypadku kulki (Rys. 4.18), dynamiczny współczynnik lepkości wyznacza się przez pomiar mocy wymaganej do utrzymania stałej i określonej amplitudy oscylacji. Im wyższa lepkość, tym wyższy jest pobór mocy. W przypadku końcówki w kształcie pręta (Rys. 4.19) zasada działania jest taka sama, z tym że pręt oscyluje wokół swojej osi obrotu.



Rys. 4.18 Wiskozymetr wibracyjny z końcówką sferyczną:
1 – wibrująca końcówka,
2 – elektromagnes, 3 – płyn



Rys. 4.19 Wiskozymetr wibracyjny z końcówką w postaci pręta:
1 – wibrująca końcówka,
2 – elektromagnes, 3 – płyn



Rys. 4.20 Wiskozymetr wibracyjny z końcówką widelkową:
1 – końcówka widelkowa 2 – blaszka sprężysta, 3 – elektromagnes,
4 – czujnik położenia,
5 – termometr, 6 – płyn

Najbardziej uniwersalnym typem końcówki jest czujnik w kształcie widełek (Rys. 4.20). Widełki poddane są ruchowi oscylacyjnemu za pomocą napędu elektromagnetycznego. Kiedy płytki wibrują z jednostajną częstotliwością, amplituda zmienia się w zależności od oporu spowodowanego przez lepkość pomiędzy płytkami

pomiarowymi a płynem. Lepkość określa się na podstawie pomiaru prądu płynącego w układzie napędowym, pozwalającego uzyskać stałą amplitudę przy częstotliwości rezonansowej. W niektórych rozwiązaniach czujniki są tak skonstruowane, że pozwalają na jednoczesny pomiar lepkości, gęstości (patrz Rozdział 3) oraz temperatury (Rozdziały 1 i 2). Miernik wskazuje wówczas zarówno współczynnik lepkości dynamicznej jak i kinematyczny współczynnik lepkości.

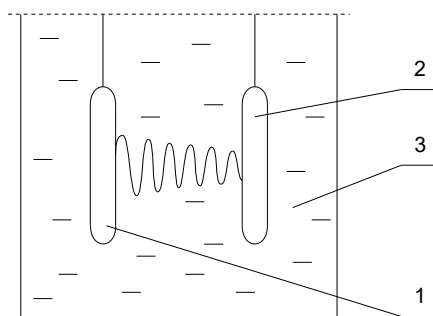
Metody wibracyjne charakteryzują się dużą dokładnością i powtarzalnością pomiarów. Ponadto można je stosować w komputerowych układach sterowania i automatyki.

4.2.8 Pomiar lepkości lepkościomierzem akustycznym

Istotą metody jest pomiar stopnia tłumienia amplitudy fali akustycznej w badanym ośrodku.

Układ pomiarowy składa się z nadajnika i odbiornika, pomiędzy którymi znajduje się warstwa badanego płynu (Rys. 4.21). Fala dźwiękowa przechodząc przez ośrodek wywołuje jego lokalne zagęszczenia i rozrzedzenia. Zjawisku temu przeciwstawia się lepkość płynu: im jest ona większa, tym silniej fala dźwiękowa jest tłumiona. Porównując amplitudę fali dźwiękowej wysłanej i odbitej, określić można stopień tłumienia, a więc i współczynnik lepkości dynamicznej ośrodka. Aby zminimalizować zakłócenia, fale dźwiękowe wysyłane są skupioną wiązką. Dodatkowo mierniki wyposaża się w termometr.

Głównymi zaletami metod akustycznych są: brak części ruchomych, bardzo małe rozmiary, możliwość zdalnego pomiaru i wykorzystania mierników w komputerowych układach automatyki i regulacji.



Rys. 4.21 Schemat ilustrujący zasadę działania metody akustycznej: 1 – nadajnik, 2 – odbiornik, 3 – płyn

5 Pomiar ciśnienia

5.1 Wprowadzenie

Ciśnienie – miara nacisku płynu na ograniczające go powierzchnie (rzeczywiste lub wirtualne); jest to wielkość skalarna określona jako granica stosunku nieskończenie małej siły powierzchniowej ΔF i elementu powierzchni ΔA , na który ta siła działa:

$$p = \lim_{\Delta A \rightarrow A_{gr}} \frac{\Delta F}{\Delta A} = \frac{dF}{dA} \quad (5.1)$$

Występująca ze wzoru powierzchnia graniczna A_{gr} oznacza, że nie można w nieskończoność zmniejszać powierzchni odniesienia ΔA , gdyż materia – w skali atomowej – stanie się w końcu nieciągła.

Podstawową jednostką ciśnienia w układzie SI, wynikającą bezpośrednio z definicji (5.1), jest paskal

$$[\text{Pa}] = \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] = \left[\frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2} \cdot \frac{1}{\text{m}^2} \right] \quad (5.2)$$

Milimetr słupa wody – pozaukładowa jednostka ciśnienia stosowana podczas pomiarów za pomocą tzw. U-rurek, z wodą jako cieczą manometryczną.

Milimetr słupa rtęci (Tor) – pozaukładowa jednostka ciśnienia powstała po zastosowaniu przez Torricellego rtęci jako cieczy manometrycznej. Duża gęstość rtęci umożliwia pomiar 13.6 razy większych ciśnień na tych samych U-rurkach niż to ma miejsce przy wykorzystaniu wody.

Atmosfera techniczna – pozaukładowa jednostka ciśnienia odpowiadająca ciężarowi jednego kilograma-siły rozkładającemu się na 1 [cm²] powierzchni lub naciskowi 10 metrów słupa wody o gęstości 1000 [kg/m³].

Atmosfera fizyczna – pozaukładowa jednostka ciśnienia oznaczająca średnie ciśnienie atmosfery ziemskiej na poziomie morza w warunkach standardowych.

Bar – jednostka miary ciśnienia w układzie jednostek CGS określoną jako 10⁵ [dyn/cm²].

Tabela 5.1: Jednostki ciśnienia

	[Pa] = [N/m ²]	[bar]	[at]	[atm]	[mm H ₂ O]	[Tor]=[mm Hg]
[Pa] = [N/m ²]	1	10 ⁻⁵	1.02·10 ⁻⁵	0.987·10 ⁻⁵	0.102	7.5·10 ⁻³
[bar]	10 ⁵	1	1.02	0.987	10 200	750
[at]	98 070	0.9807	1	0.968	10 ⁴	735.6
[atm]	101 130	1.013	1.033	1	10 330	760
[mm H ₂ O]	9.807	9.807·10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	0.97·10 ⁻⁵	1	7.356·10 ⁻²
[Tor]=[mm Hg]	133.3	1.333·10 ⁻³	13.595·10 ⁻⁴	1.32·10 ⁻³	13.595	1

Próżnia doskonała (idealna) – teoretyczna przestrzeń, w której nie ma cząsteczek/cząstek obdarzonych masą. Najdoskonalszą próżnią w warunkach rzeczywistych jest przestrzeń kosmiczna, w której, poza obszarami w pobliżu ciał niebieskich, przypada około 1 atom na 1 [cm³].

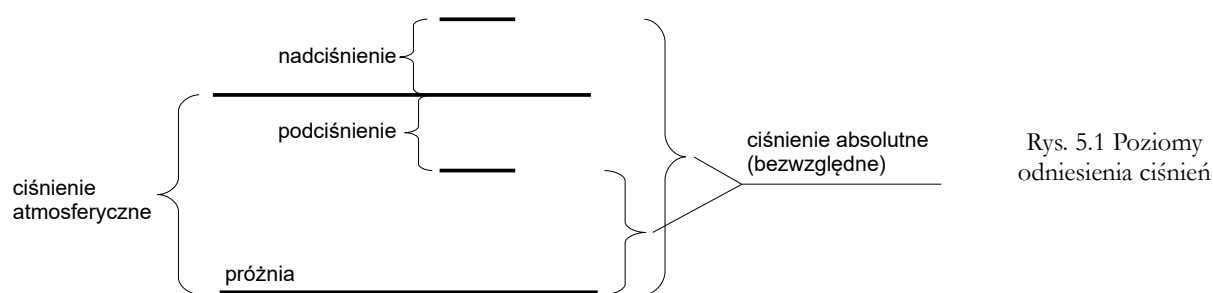
Próżnia – stan wysokiego podciśnienia. Rozróżnia się próżnię niską (w której średnia droga swobodna cząsteczki gazu jest znacznie mniejsza od rozmiarów naczynia, w którym znajduje się gaz), średnią (w której droga swobodna cząsteczki jest porównywalna z rozmiarami naczynia) oraz wysoką (w której droga swobodna cząsteczki jest znacznie większa od rozmiarów naczynia).

Ciśnienie absolutne (bezwzględne) – ciśnienie mierzone względem próżni doskonałej.

Ciśnienie względne – ciśnienie mierzone względem poziomu odniesienia nie będącego próżnią doskonałą. Jako ciśnienie odniesienia stosuje się zazwyczaj ciśnienie normalne (101325 [Pa]) lub standardowe (100 000 [Pa]).

Nadciśnienie – różnica pomiędzy ciśnieniem absolutnym wyższym od ciśnienia atmosferycznego, a ciśnieniem atmosferycznym.

Podciśnienie – różnica pomiędzy ciśnieniem absolutnym niższym od ciśnienia atmosferycznego, a ciśnieniem atmosferycznym.



Ciśnienie statyczne – ciśnienie jakie rejestrowałby czujnik poruszający się z tą samą prędkością i w tym samym kierunku co struga płynu.

Ciśnienie hydrostatyczne – szczególny przypadek ciśnienia statycznego, występującego w nieruchomej cieczy znajdującej się w polu grawitacyjnym:

$$p_s = \rho \cdot g \cdot h \quad , \quad (5.3)$$

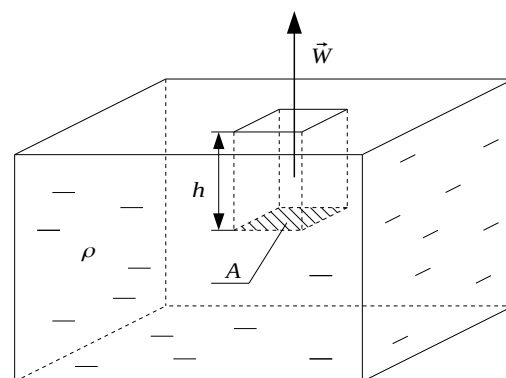
gdzie: ρ - gęstość cieczy w danych warunkach [kg/m^3], g - wartość przyspieszenia ziemskiego [m/s^2],
 h - wysokość rozporządzalna [m], równa wysokości słupa płynu lub wysokości pompowania pompy.

Na Rys. 5.2 przedstawiono wirtualną bryłę „wyciętą” z masy cieczy i dotykającą powierzchni swobodnej tej cieczy. Zgodnie z prawem Archimedesesa, wartość siły wyporu działającej na taką bryłę wynosi

$$W = \rho \cdot g \cdot V = \rho \cdot g \cdot h \cdot A \quad , \quad (5.4)$$

gdzie: ρ - gęstość cieczy otaczającej „bryłę” [kg/m^3],
 V - objętość „bryły” zanurzonej w cieczy [m^3]. Dzieląc obie strony równania przez pole powierzchni podstawy „bryły” otrzyma się wyrażenie

$$\frac{W}{A} = \rho \cdot g \cdot h \quad . \quad (5.5)$$



Rys. 5.2 Ilustracja do wyprowadzenia wzoru na wartość ciśnienia statycznego

Wartość stojąca po lewej stronie równania opisuje siłę działającą na powierzchnię A i ma wymiar [N/m^2] – jest to zatem nic innego jak ciśnienie statyczne.

Równanie (5.3) wyprowadzić można również z tzw. równania hydrostatyki

$$\vec{F} = \frac{1}{\rho} \text{grad}(p) \quad , \quad (5.6)$$

przedstawiającego związek między siłami masowymi działającymi na płyn (grawitacją lub siłami bezwładności), a ciśnieniem w nim panującym.

Ciśnienie dynamiczne – nadwyżka ciśnienia spowodowana zahamowaniem strugi płynu na przeszkodzie

$$p_d = \frac{\rho \cdot c_n^2}{2} \quad , \quad (5.7)$$

gdzie: ρ - gęstość płynu [kg/m^3], c_n - średnia prędkość strugi przed uderzeniem w przeszkodę mierzona w kierunku prostopadłym do tej przeszkody [m/s].

Ciśnienie całkowite – suma ciśnienia statycznego oraz ciśnienia dynamicznego:

$$p_c = p_s + p_d \quad . \quad (5.8)$$

Do pomiaru ciśnień służą manometry. Manometry przeznaczone do pomiarów podciśnień nazywa się wakuometrami. Do pomiarów ciśnienia atmosferycznego stosuje się barometry lub barografy, czyli urządzenia umożliwiające zapis historii zmian ciśnienia (stosuje się je np. w stacjach pogodowych).

5.2 Metody pomiaru ciśnienia

Metody pomiaru ciśnienia:

- metody hydrostatyczne (manometry dwuramienne, jednoramienne z rurką prostą, jednoramienne z rurką pochyłą, mikromanometry),
- metody wagowe (waga pierścieniowa),
- metody pływakowe (manometry pływakowe i dzwonowe),
- metody wykorzystujące właściwości sprężyste:
 - mechaniczne (manometry z rurką Bourdoną, manometry mieszkowe i puszkowe),
 - elektroniczne (manometry tensometryczne metalowe, tensometryczne półprzewodnikowe, piezoelektryczne, indukcyjne, pojemnościowe, magnetosprężyste),
- metody obciążnikowe (manometr obciążnikowo-tłokowy).

5.2.1 Pomiar ciśnienia za pomocą manometrów cieczowych

Istota pomiaru polega na określeniu wysokości słupa cieczy manometrycznej potrzebnej do zrównoważenia ciśnienia mierzonego. W manometrach cieczowych równowagę ciśnień określa się zwykle względem dolnej płaszczyzny rozdziału cieczy manometrycznej. Podstawowe odmiany przyrządów korzystających z tej zasady to manometry cieczowe dwuramienne, manometry jednoramienne z rurką prostą oraz manometry jednoramienne z rurką pochyłą. Manometry cieczowe, zwane również hydrostatycznymi, stosuje się do pomiaru niewielkich nad- i podciśnień. Wysokość mierzonego ciśnienia ograniczona jest przez długości rurek kapilarnych oraz przez gęstość cieczy manometrycznej. Dla U-rurki o długości ramion 1 [m], zakres mierzonego ciśnienia wynosi około 10 [kPa] dla wody oraz około 130 [kPa] dla rtęci.

Podstawowym rodzajem manometru cieczowego jest manometr dwuramienny, tzw. U-rurka (Rys. 5.3). W układzie pozostającym w spoczynku, ciśnienia w obu ramionach U-rurki muszą być takie same na tej samej wysokości. Dla poziomu 0–0 można zapisać

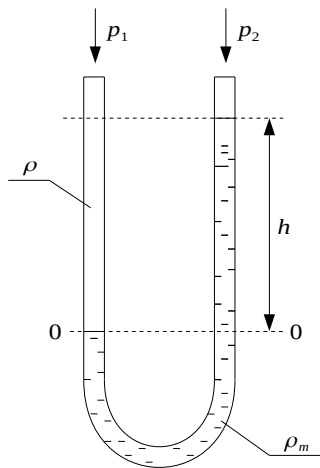
$$p_1 + \rho \cdot g \cdot h = p_2 + \rho_m \cdot g \cdot h \quad , \quad (5.9)$$

gdzie: ρ - gęstość mierzonego płynu [kg/m^3], ρ_m - gęstość cieczy manometrycznej [kg/m^3], h - wysokość słupa cieczy [m]. Różnica ciśnień w obu ramionach U-rurki wyniesie ostatecznie

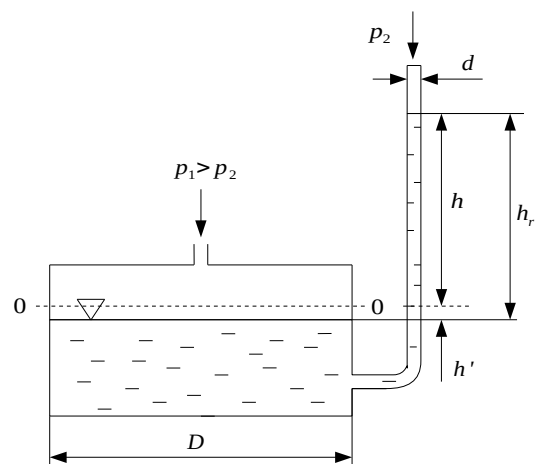
$$\Delta p = p_1 - p_2 = \rho_m \cdot g \cdot h - \rho \cdot g \cdot h = g \cdot h \cdot (\rho_m - \rho) \quad . \quad (5.10)$$

W przypadku gdy gęstość cieczy manometrycznej jest znacznie większa niż gęstość mierzonego medium, wzór można uprościć do postaci

$$\Delta p = \rho_m \cdot g \cdot h \quad . \quad (5.11)$$



Rys. 5.3 Manometr cieczowy dwuramienny



Rys. 5.4 Manometr cieczowy jednoramienny z rurką prostą

W manometrze cieczowym jednoramiennym z rurką prostą (Rys. 5.4) jedno z ramion zastępuje się zbiornikiem. Po przyłożeniu wyższego ciśnienia do zbiornika, część cieczy manometrycznej przepływnie ze zbiornika do rurki kapilarnej – jednocześnie jednak obniży się poziom cieczy w naczyniu. Ponieważ objętość cieczy, jaka przepłynęła do rurki równa jest ubytkowi objętości cieczy w zbiorniku, można zapisać

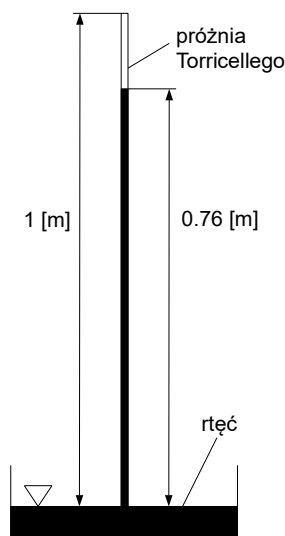
$$h \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} = h' \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} \quad (5.12)$$

lub

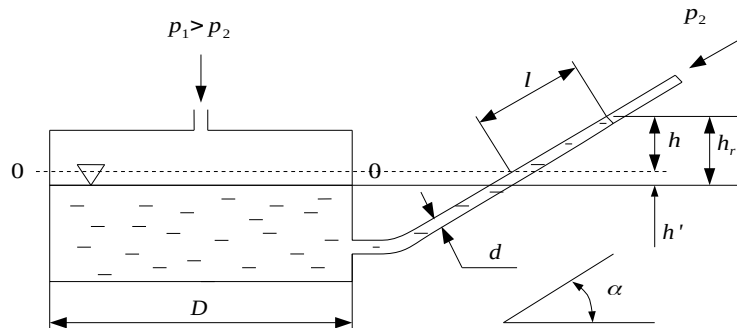
$$h' = h \cdot \frac{d^2}{D^2} \quad (5.13)$$

gdzie: h - zauważony wzrost wysokości cieczy manometrycznej w ramieniu [m], h' - spadek poziomu cieczy manometrycznej w zbiorniku [m]. Rzeczywista wysokość słupa cieczy równoważącej mierzone ciśnienie równa jest sumie wysokości h i h'

$$h_r = h + h' = h + h \cdot \frac{d^2}{D^2} = h \cdot \left(1 + \frac{d^2}{D^2} \right) \quad (5.14)$$



Rys. 5.5 Barometr rtęciowy Torricellego



Rys. 5.6 Manometr cieczowy jednoramienny z rurką pochylą

Pominięcie w pomiarach wysokości h' prowadzi do powstania tzw. błędu naczyniowego. Procentowa wartość tego błędu wynosi

$$B_n = \frac{100}{1 + \frac{D^2}{d^2}} [\%] \quad (5.15)$$

Specjalnym rodzajem manometru jednoramiennego z rurką prostą jest barometr rtęciowy Torricellego (Rys. 5.5). W przyrządzie tym ciśnienie atmosferyczne działające na lustro rtęci w zbiorniku równoważone jest przez znajdujący się w rurce słup rtęci. Zmiana wysokości słupa jest bezpośrednią miarą zmian ciśnienia atmosferycznego (stąd też ciśnienie to podaje się często w milimetrach słupa rtęci).

W manometrach cieczowych z rurką prostą najniższa możliwa do zaobserwowania różnica ciśnień wynosi około 10 [Pa]. Aby umożliwić pomiar mniejszych różnic stosuje się manometry z rurką pochyloną (Rys. 5.6). Rzeczywista wysokość słupa cieczy manometrycznej równoważącej ciśnienie mierzone wynosi

$$h_r = h + h' = l \cdot \sin \alpha + h' \quad (5.16)$$

Po uwzględnieniu równania objętości

$$l \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} = h' \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} \quad (5.17)$$

wysokość rzeczywista wyniesie

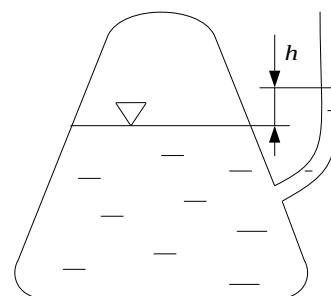
$$h_r = l \cdot \sin \alpha + l \cdot \frac{d^2}{D^2} = l \cdot \left(\sin \alpha + \frac{d^2}{D^2} \right) \quad (5.18)$$

Błąd naczyniowy manometrów z rurką pochyloną wynosi

$$B_n = \frac{100}{1 + \frac{D^2}{d^2} \cdot \sin \alpha} [\%] \quad (5.19)$$

Manometry z rurką pochyloną mogą być budowane ze stałym kątem pochylenia (manometr Krella) oraz z kątem nastawnym (manometr Recknagla).

Ciekawym manometrem cieczowym jest tzw. barometr Goethego. Nie wskazuje on wartości, pozwala jednak na określenie tendencji zmian ciśnienia atmosferycznego (przy założeniu, że temperatura jest stała). Przyrząd składa się ze szklanego, zamkniętego szczelnie naczynia, z którego wyprowadzona jest pionowa rurka (Rys. 5.7). Po zalaniu naczynia cieczą, wysokość słupa cieczy w cienkiej rurce zmienia się zależnie od zmian ciśnienia atmosferycznego: podnosi się gdy ciśnienie spada i opada gdy ciśnienie rośnie.



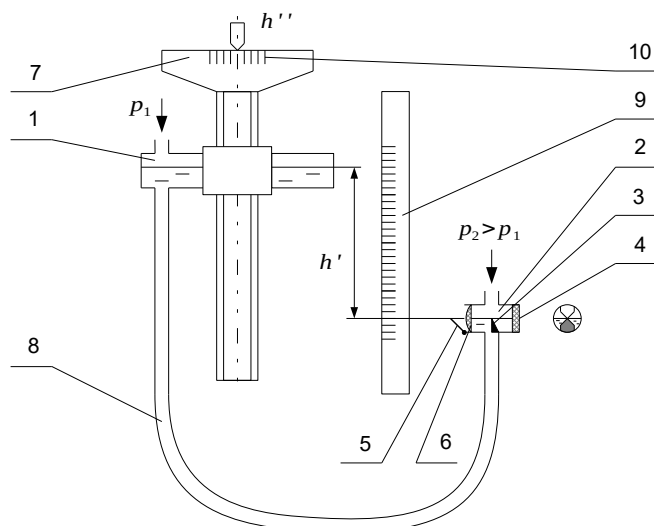
Rys. 5.7 Barometr Goethego

5.2.2 Pomiar ciśnienia za pomocą mikromanometru kompensacyjnego

Istota działania mikromanometru kompensacyjnego polega na pomiarze wysokości rozporządzałnej niezbędnej do skompensowania przyłożonego ciśnienia.

Głównymi elementami składowymi mikromanometru kompensacyjnego (Rys. 5.8) są dwa naczynia, górne (1) i dolne (2), wypełnione częściowo cieczą manometryczną (wodą destylowaną) i połączone giętkim przewodem (8).

Naczynie (2) wykonane jest w kształcie walca o osi poziomej. Walec zamknięty jest dwoma przezroczystymi dnami, z których jedno stanowi soczewka wypukła (6). Wewnątrz naczynia umieszczone jest stożkowe ostrze (3), którego wierzchołek znajduje się w osi optycznej soczewki. Po przyłożeniu do króćca znajdującego się w naczyniu (2), niewielkiego nadciśnienia, naczynie (1) unosi się za pomocą śruby (7) tak długo, aż nastąpi zetknięcie ostrza (3) ze zwierciadłem cieczy. Obserwację tego zjawiska ułatwia fakt, że przez wziernik (4) widoczne jest zarówno ostrze, jak i jego odbicie w zwierciadle cieczy, uzyskane za pomocą lusterka (5). Po skompensowaniu przyłożonego nadciśnienia, wysokość zbiornika (1) odczytuje się za pomocą podziałki pionowej (9) oraz noniusza (10).

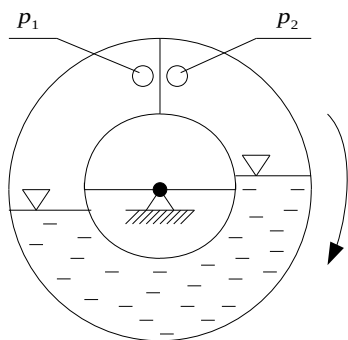


Rys. 5.8 Uproszczony schemat mikromanometru kompensacyjnego:
 1 – ruchome naczynie górne,
 2 – nieruchome naczynie dolne,
 3 – ostrze, 4 – wziernik,
 5 – lusterko nastawne, 6 – soczewka,
 7 – śruba do regulacji położenia zbiornika górnego,
 8 – wąż elastyczny do połączenia zbiorników,
 9 – skala do odczytywania milimetrów,
 10 – skala do odczytywania setnych części milimetra

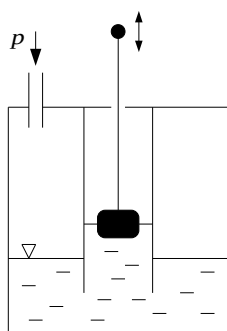
Mikromanometry kompensacyjne (np. mikromanometr Askania) służą do pomiaru nadciśnienia, podciśnienia oraz różnicy ciśnień statycznych w zakresie $0 \div 150$ [mm H₂O], z dokładnością sięgającą $0.02 \div 0.04$ [mm H₂O]. Ze względu na uzyskiwaną dokładność pomiaru, manometry tego typu mogą być wykorzystane do cechowania innych manometrów.

5.2.3 Pomiar ciśnienia za pomocą manometrów pierścieniowych

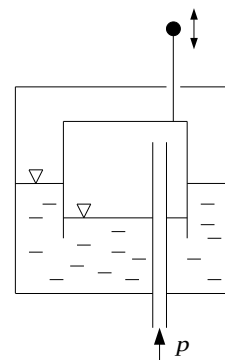
Istotą metody jest pomiar wychylenia układu od położenia równowagi, wywołanego momentem obrotowym pochodzącym od różnicy ciężarów cieczy manometrycznej w ramionach U-rurki.



Rys. 5.9 Istota działania manometru pierścieniowego



Rys. 5.10 Istota działania manometru pływakowego



Rys. 5.11 Istota działania manometru dzwonowego

Podstawowym elementem manometru pierścieniowego (wagi pierścieniowej) jest ruchomy pierścień z przegrodą, częściowo wypełniony cieczą pomiarową (Rys. 5.9). Punkt podparcia pierścienia znajduje się nieco powyżej środka ciężkości. W położeniu zerowym ciecz stoi po obu stronach pierścienia na tej samej wysokości. Jeżeli jednak w układzie pojawi się różnica ciśnień – na rysunku ciśnienie p_1 jest nieco wyższe od ciśnienia p_2 – ciecz w jednym z ramion będzie miała wyższy poziom. Ze względu na różnicę ciężaru cieczy manometrycznej po obu stronach pierścienia, na układ zacznie działać moment obrotowy. Miarą ciśnienia jest kąt obrotu pierścienia. Manometry pierścieniowe stosuje się do pomiaru niewielkich różnic ciśnień. Wadą tego typu przyrządów jest ich wrażliwość na drgania oraz stosunkowo delikatna konstrukcja.

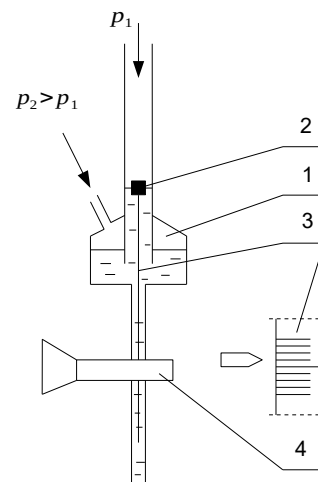
5.2.4 Pomiar ciśnienia za pomocą manometrów pływakowych i dzwonowych

Istota metody polega na pomiarze stopnia zanurzenia pływaka w układzie naczyń połączonych.

Manometr pływakowy (Rys. 5.10) jest rodzajem U-rurki, przy czym w jednym z jej ramion znajduje się pływak. Jeżeli zmieni się ciśnienie, a zatem i poziom lustra cieczy manometrycznej, pływak przesunie się w pionie. Miarą ciśnienia jest zmiana wysokości pływaka lub też połączonego z nim na sztywno wskaźnika.

Na zbliżonej zasadzie działają manometry dzwonowe (Rys. 5.11), z tym że rolę pływaka odgrywa element w kształcie dzwonu, pod który doprowadza się mierzone ciśnienie. Miarą ciśnienia jest stopień zanurzenia dzwonu. Oba typy manometrów można stosować do pomiaru niewielkich różnic ciśnień.

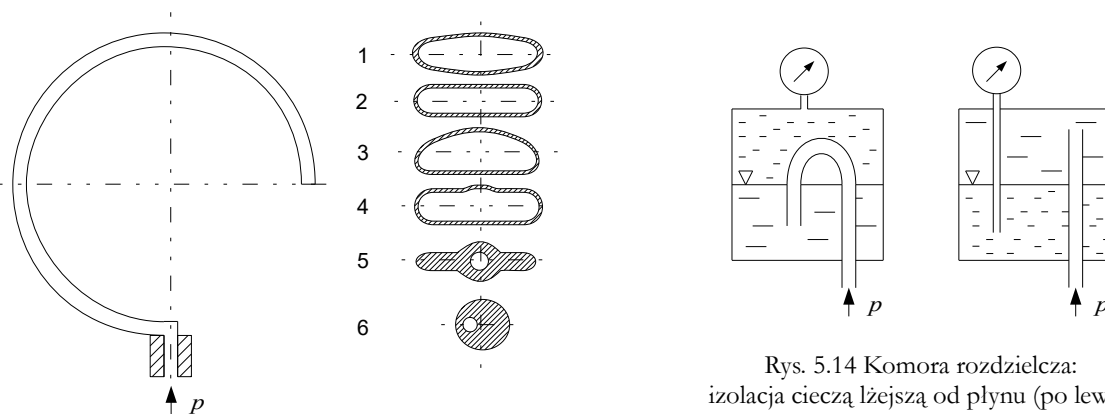
Najpopularniejszym przyrządem pływakowym jest mikromanometr Betza (Rys. 5.12). Składa się on ze zbiornika (1), do którego podłączone są dwa króćce. Zbiornik jest tak ukształtowany, aby mógł się w nim poruszać pionowo pływak (2) wraz z liniałem (3). Przyrząd wyposażony jest dodatkowo w precyzyjny układ optyczny (4), służący do dokładnego odczytu wysokości położenia pływaka. Znając różnicę poziomów luster cieczy w obu częściach zbiornika (1), można obliczyć wartość przyłożonego ciśnienia.



Rys. 5.12 Istota działania manometru Betza:
1 – zbiornik z króćcami, 2 – pływak,
3 – liniał, 4 – układ optyczny

5.2.5 Pomiar ciśnienia za pomocą manometrów z elementami sprężystymi

Istota metody polega na pomiarze stopnia odkształcenia sprężystego, elementu poddanego działaniu ciśnienia. Rozróżnia się manometry sprężyste rurkowe, przeponowe, mieszkowe i puszkowe.



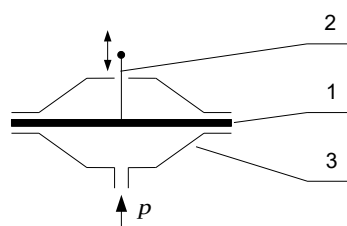
Rys. 5.13 Rurka manometru sprężystego

Rys. 5.14 Komora rozdzielcza:
izolacja cieczą lżejszą od płynu (po lewej);
izolacja cieczą cięższą od płynu (po prawej)

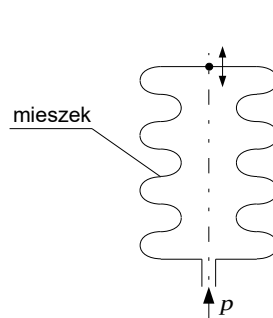
Głównym elementem manometrów rurkowych jest sprężysta rurka (tzw. rurka Bourdona), zakrzywiona po łuku okręgu, o specjalnie wyprofilowanym przekroju (Rys. 5.13). Jeden koniec rurki połączony jest trwale z króćcem doprowadzającym ciśnienie, drugi może swobodnie się przemieszczać. Wolny koniec rurki połączony jest ze wskazówką za pomocą specjalnego układu dźwigniowego. Promień krzywizny rurki, a zatem i położenie wskazówki, zmienia się zależnie od przyłożonego ciśnienia. Rurki wykonuje się z materiału o dobrych właściwościach sprężystych – najczęściej stosuje się mosiądz, brąz cynowy, brąz berylowy, miękką stal węglową, stal manganową lub stal chromo-niklowo-molibdenową. Kształt przekroju rurki dobiera się zależnie od zakresu pomiarowego. Dla małych i średnich ciśnień dobiera się kształty 1÷4 (Rys. 5.13), przy czym najwygodniejszy do wykonania jest kształt 2. Dla ciśnień wysokich, powyżej 50 [MPa], stosuje się kształty 5 lub 6.

Manometry z rurką sprężystą stosowane są powszechnie w przemyśle, głównie za sprawą zwartej i solidnej budowy, niezawodności działania oraz odpowiedniej dokładności. Przyrządy buduje się w klasach dokładności od 0.6 do 2.5. Istotne jest też, że na dokładność wskazań znaczny wpływ ma odpowiedni dobór zakresu pomiarowego. Mierzona wartość powinna zawierać się w zakresie od $1/3$ do $3/4$ zakresu pomiarowego dla ciśnień stałych oraz od $1/3$ do $2/3$ zakresu pomiarowego dla ciśnień zmiennych. Ze względu na rozszerzalność termiczną przyrządu i mogący powstać przez to błąd, temperatura otoczenia w czasie pomiaru powinna mieścić się w zakresie od -30 do $+50$ [°C]. Podczas pomiaru czynnika o wyższej temperaturze należy manometr podłączyć przez niez izolowaną, spiralną rurkę syfonową (rozwiązanie takie spotyka się np. w układach pomiaru ciśnienia pary). W przypadku pomiaru czynników żrących stosuje się komory rozdzielcze, wypełnione cieczą obojętną (Rys. 5.14).

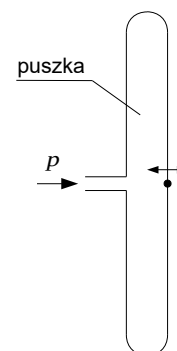
W manometrach przeponowych elementem odkształcającym się jest specjalna membrana, płaska lub falista, szczelnie zaciśnięta między kołnierzami obudowy (Rys. 5.15). Odkształcenie przepony przekazywane jest na wskazówkę za pomocą sworznia i układu dźwigniowego. Wadą manometrów przeponowych jest mały zakres pomiarowy, dochodzący najczęściej do około 3 [MPa], zaletą zaś możliwość stosowania w układach z czynnikami żrącymi. Dokładność tego typu urządzeń mieści się w granicach $2 \div 5\%$ górnej granicy skali.



Rys. 5.15 Schemat działania manometru przeponowego:
1 – membrana, 2 – sworznień,
3 – obudowa



Rys. 5.16 Schemat działania manometru mieszkowego



Rys. 5.17 Schemat działania manometru puszkowego

W manometrach mieszkowych elementem sprężystym jest cylindryczny mieszek, odkształcający się pod wpływem ciśnienia w kierunku osiowym (Rys. 5.16). Jeden koniec mieszka zamocowany jest na stałe do obudowy, drugi może się swobodnie przemieszczać. Do wolnego końca mocuje się mechanizm dźwigniowy połączony ze wskazówką. Miara ciśnienia jest stopień wydłużenia się mieszka. Dokładnie na takiej samej zasadzie działają manometry puszkowe (Rys. 5.17), z tym że rolę elementu sprężystego pełni tu płaska puszka. Manometry puszkowe są bardzo popularne ze względu na łatwość wykonania elementu sprężystego. Są często stosowane do pomiaru ciśnienia atmosferycznego (jako barometry).

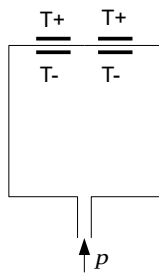
Manometry mieszkowe i puszkowe odznaczają się dość wysoką czułością, są jednak wrażliwe na wahania temperatury, przeciążenia oraz drgania. Stosuje się je zazwyczaj do pomiaru małych ciśnień.

5.2.6 Pomiar ciśnienia za pomocą czujników elektronicznych

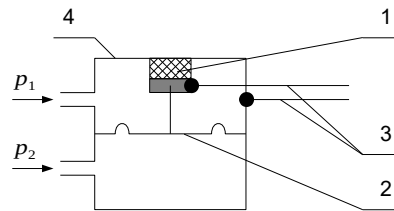
Istota metody polega na wykorzystaniu zależności między ciśnieniem a określonymi własnościami fizycznymi czujników. Rozróżnia się czujniki tensometryczne metalowe lub półprzewodnikowe, piezoelektryczne, indukcyjne, pojemnościowe oraz magnetosprężyste. Manometry elektroniczne mogą bazować na klasycznych konstrukcjach, przykładem może być manometr indukcyjny z rurką Bourdona, manometr puszkowy tensometryczny (Rys. 5.18) lub manometr różnicowy piezoelektryczny (Rys. 5.19); albo na rozwiązaniach specjalnie przeznaczonych dla określonego rodzaju czujników.

Współcześnie bardzo popularne są miniaturowe manometry sprężyste typu puszkowego z czujnikami piezorezystancyjnymi (Rys. 5.20). Czujniki tego rodzaju charakteryzują się bardzo małymi wymiarami, zwartą i wytrzymałą konstrukcją, dużą czułością przy dobrych właściwościach temperaturowych, krótkim czasem odpowiedzi, brakiem dodatkowych elementów mechanicznych oraz pomijalnie małą histerezą. Sygnałem wyjściowym tych czujników jest zwykle napięcie elektryczne lub prąd, rzadziej częstotliwość napięcia generowanego w układzie czujnika (układy scalone). Zakres pomiarowy manometrów piezorezystancyjnych

wynosi od około 0.01 [MPa] do ponad 100 [MPa].

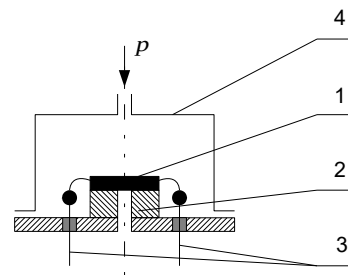


Rys. 5.18 Schemat działania manometru puszkowego tensometrycznego



Rys. 5.19 Schemat działania manometru różnicowego piezoelektrycznego:
1 – piezoelektryk, 2 – membrana, 3 – przyłącza, 4 – obudowa

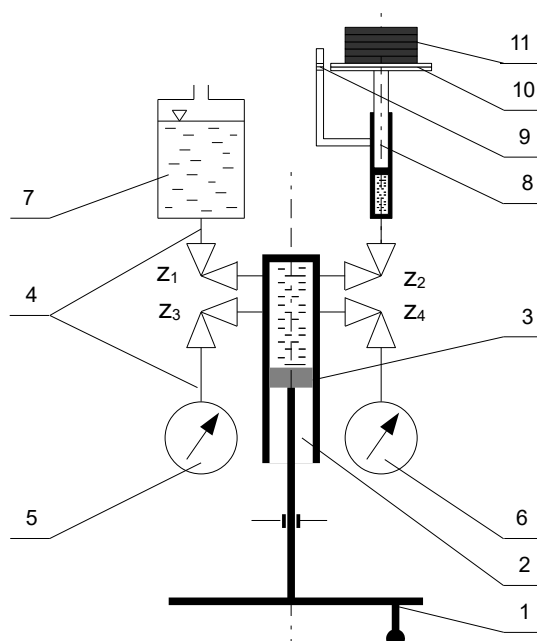
Ponieważ manometry elektroniczne bazują głównie na właściwościach sprężystych, warto zwrócić uwagę, że dokładność tego typu urządzeń w znacznym stopniu zależy od temperatury i procesów starzeniowych. Wraz ze wzrostem liczby cykli pomiarowych zmienia się moduł Younga zastosowanego materiału (wskutek zjawiska pełzania), co przy braku okresowej kalibracji powoduje zmniejszanie się dokładności przyrządu. Stąd też spotyka się manometry w wykonaniach standardowych oraz w wykonaniach specjalnych, gwarantujących stałość parametrów w dłuższym okresie eksploatacji.



Rys. 5.20 Schemat działania puszkowego manometru piezorezystancyjnego:
1 – piezorezystor, 2 – podłoże, 3 – przyłącza, 4 – obudowa

5.2.7 Kalibracja mierników ciśnienia manometrem obciążnikowo-tłokowym

Manometry obciążnikowo-tłokowe przeznaczone są głównie do wzorcowania, kalibracji lub regulacji innych manometrów. Idea polega na tym, aby za pomocą specjalnego układu składającego się z tłoka, cylindra oraz zestawu ciężarków, wytworzyć ciśnienie o dokładnie określonej wartości. Znając rzeczywistą wartość ciśnienia i obserwując wskazania badanego przyrządu można ocenić jego dokładność lub też przystąpić do regulacji czy kalibracji.



Rys. 5.21 Schemat manometru obciążnikowo-tłokowego:
1 – pokrętło,
2 – cylinder,
3 – tłok,
4 – przewody,
5 – manometr badany,
6 – manometr wzorcowy,
7 – zbiornik oleju,
8 – cylinder z tłokiem,
9 – wskaźnik,
10 – talerz,
11 – obciążniki

Schemat manometru obciążnikowo-tłokowego przedstawiono na Rys. 5.21. Przed pomiarem należy układ odpowietrzyć. W tym celu wypycha się za pomocą pokrętła (1) cały olej z cylindra (2) do zbiornika (7) – otwarty jest wówczas tylko zawór z_1 – a następnie zasysa go z powrotem do cylindra. Aby doprowadzić układ do stanu równowagi należy zamknąć zawór z_1 i otworzyć zawór z_2 , po czym dokręcić powoli pokrętło (1) tak, aby wskaźnik znajdujący się na talerzu (10) zrównał się ze wskaźnikiem (9). Teraz otwiera się zawory z_3 i/lub z_4 , zależnie od potrzeb. W ten sposób ciśnienie wytworzone w układzie zacznie oddziaływać na przyrządy (5) i/lub (6). Dalszy wzrost ciśnienia w układzie wywołuje się przez dodawanie kolejnych ciężarków, przy czym za każdym razem należy układ doprowadzić do stanu równowagi. Pokrętłem (1) powinno się obracać zawsze tylko w jedną stronę, inaczej błąd pomiaru wzrośnie.

6 Pomiar napięcia powierzchniowego

6.1 Wprowadzenie

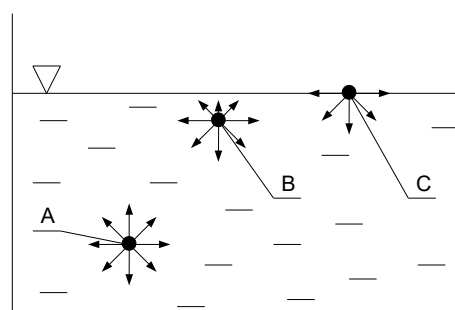
Siły spójności – siły występujące między cząsteczkami należącymi do tej samej substancji; działają na odległość około 50 średnic cząsteczki.

Siły przylegania – siły występujące między cząsteczkami różnych substancji; działają na odległość około 50 średnic cząsteczki.

Napięcie powierzchniowe (międzyfazowe) – siła styczna występująca na powierzchni kontaktu cieczy z gazem, wywołana niezrównoważeniem sił spójności.

Ciśnienie powierzchniowe (wewnętrzne) – siła normalna, skierowana do wnętrza masy ciekłej, występująca na powierzchni kontaktu cieczy z gazem, wywołana niezrównoważeniem sił spójności.

Na Rysunku 6.1 cząsteczka A otoczona jest równomiernie innymi cząsteczkami, stąd też wypadkowa siła wynikająca z działania sił spójności jest równa zero. Ponieważ siły spójności są siłami krótkodystansowymi, stan zrównoważenia trwa dopóki cząstka nie znajdzie się w bezpośredniej bliskości powierzchni cieczy. Tak jest w przypadku cząsteczki B, na którą oddziałuje już pewna siła wypadkowa działająca prostopadłe do powierzchni swobodnej cieczy i skierowana w głąb masy ciekłej. Maksymalne niezrównoważenie sił występuje w położeniu skrajnym (cząsteczka C). Siły normalne, wciągające cząsteczkę do wnętrza masy ciekłej, nazywa się ciśnieniem powierzchniowym, siły styczne zaś, napięciem powierzchniowym.



Rys. 6.1 Schemat ilustrujący pojęcia napięcia i ciśnienia powierzchniowego

Kąt zwilżania – kąt tworzący się pomiędzy powierzchnią cieczy, powierzchnią gazu oraz powierzchnią ciała stałego w miejscu ich styku. Kąt zwilżania zależy od stosunku sił przylegania między cząsteczkami cieczy a ciała stałego oraz sił spójności cieczy. Jeżeli siły przylegania są większe, tworzy się kąt ostry, a ciecz zwilża powierzchnię naczynia. Gdy przeważają siły spójności kąt jest rozwarty, a ciecz nie zwilża powierzchni naczynia.

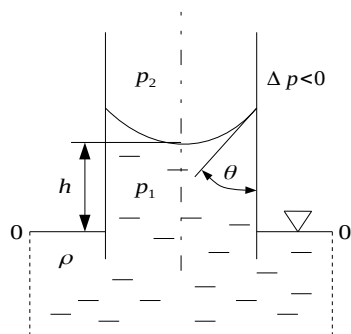
Zjawisko kapilarne (włoskowatość) – zjawisko polegające na pojawieniu się różnicy wysokości poziomu cieczy w układach naczyń połączonych, gdy co najmniej jednym z nich jest kapilara (cienka rurka). Zjawisko to wynika z działania sił spójności i sił przylegania. Jeżeli siły przylegania są większe od sił spójności, to ciecz jest wciągana w kapilarę, w przeciwnym wypadku ciecz jest z kapilary wypychana. Stopień podniesienia lub opadnięcia słupa cieczy w kapilarze zależy głównie od napięcia powierzchniowego oraz od promienia krzywizny kapilary.

Wznios kapilarny – wysokość, na jaką ciecz zwilżająca ścianki naczynia podniesie się w kapilarze.

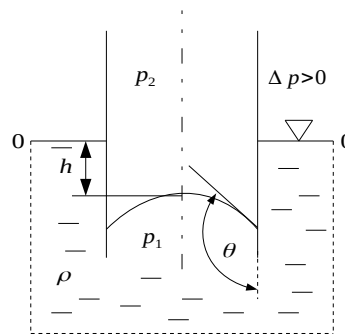
Menisk – zakrzywienie powierzchni cieczy w obszarze styku cieczy, gazu i ciała stałego. Jeżeli kąt zwilżania jest ostry, to tworzy się menisk wklęsły, w przeciwnym wypadku menisk jest wypukły.

Ciśnienie kapilarne – różnica ciśnień występująca po obu stronach zakrzywionej powierzchni cieczy, powstająca na skutek wypadkowego działania sił spójności i sił przylegania.

Aby osiągnąć równowagę ciśnień na poziomie $0-0$ (Rys. 6.2 oraz 6.3), menisk w kapilarze musi przesunąć się w górę lub w dół, tak aby ciśnienie p_2 panujące nad lustrem cieczy było równe sumie ciśnienia p_1 panującego wewnątrz cieczy oraz ciśnienia słupa cieczy w kapilarze.



Rys. 6.2 Kąt zwilżania dla cieczy zwilżającej



Rys. 6.3 Kąt zwilżania dla cieczy nie zwilżającej

Warunek równowagi dla układu jak na Rys. 6.2 ma postać

$$p_2 = p_1 + \rho \cdot g \cdot h \quad , \quad (6.1)$$

a zatem

$$\Delta p = p_1 - p_2 = -\rho \cdot g \cdot h \quad . \quad (6.2)$$

Analogicznie zapisać można warunek równowagi dla przypadku z meniskiem wypukłym (Rys. 6.3)

$$p_2 = p_1 - \rho \cdot g \cdot h \quad , \quad (6.3)$$

wówczas

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \rho \cdot g \cdot h \quad . \quad (6.4)$$

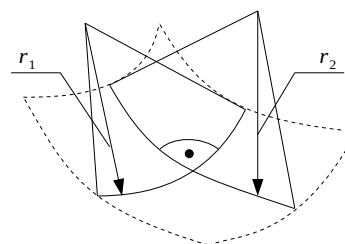
Wzór Younga-Laplace'a – równanie wyrażające ciśnienie kapilarne jako funkcję napięcia powierzchniowego

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \sigma \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad , \quad (6.5)$$

gdzie: p_1 - ciśnienie w cieczy [Pa], p_2 - ciśnienie w gazie [Pa],
 σ - napięcie powierzchniowe na granicy fazy ciekłej i gazowej [N/m], r_1 i r_2 - maksymalne promienie krzywizn dwóch prostopadłych względem siebie przekrojów normalnych [m].

Gdy promienie krzywizn są sobie równe $r_1 = r_2 = r$ (wycinek powierzchni kuli), wtedy

$$\Delta p = \frac{2 \cdot \sigma}{r} \quad . \quad (6.6)$$



Rys. 6.4 Lokalne promienie krzywizn na powierzchni międzyfazowej

Takie jest też dodatkowe ciśnienie we wnętrzu pęcherzyka gazu o promieniu r , gdy znajduje się on tuż pod powierzchnią cieczy.

Kapilarność czynna – maksymalna wysokość, na jaką podniesie się woda w porach gruntu ponad poziom swobodnego zwierciadła wody gruntowej. Wysokość ta (a także prędkość wznoszenia się wody) zależą od uziarnienia gruntu, struktury i tekstury gruntu oraz od temperatury wody (Tab. 6.1).

Działanie napięcia i ciśnienia powierzchniowego wywołuje dążność układu do zmniejszania powierzchni cieczy. Z tego właśnie powodu kropelki cieczy przybierają kształt kulisty, wykazujący najmniejszą powierzchnię przy danej objętości. Wynika stąd wniosek, że do wytworzenia nowej powierzchni cieczy potrzebna jest praca wydobywania cząstek z głębi cieczy na jej powierzchnię. Napięcie powierzchniowe można zatem zdefiniować jako

pracę potrzebną do zwiększenia powierzchni o jednostkę, wówczas

$$\sigma = \frac{\Delta L}{\Delta A} \quad , \quad (6.7)$$

gdzie: σ - napięcie powierzchniowe [J/m²],
 ΔL - praca potrzebna do utworzenia powierzchni ΔA [J], ΔA - pole powierzchni [m²].

Praca zużyta do zwiększenia powierzchni magazynowana jest w postaci tzw. swobodnej energii powierzchniowej cieczy. Energia ta może być ponownie zamieniona na pracę.

Napięcie międzyfazowe może być również definiowane w oparciu o pojęcie energii Gibbsa

$$\sigma = \left(\frac{\Delta G}{\Delta A} \right)_{p,T} \quad , \quad (6.8)$$

gdzie: ΔG - przyrost entalpii swobodnej (energii Gibbsa) [J], ΔA - przyrost pola powierzchni [m²].

Entalpia swobodna

$$G = H - T \cdot S = U + p \cdot V - T \cdot S \quad , \quad (6.9)$$

gdzie: H - entalpia [J], U - energia wewnętrzna [J], T - temperatura bezwzględna [K], S - entropia [J/K], p - ciśnienie [Pa], V - objętość [m³].

Napięcie powierzchniowe nie jest wielkością stałą. W przypadku czystych cieczy zależy ono od rodzaju cieczy (Tab. 6.2) oraz od temperatury (Rys. 6.5). Napięcie powierzchniowe roztworów zależy ponadto od rodzaju substancji rozpuszczonej i jej stężenia w roztworze.

Tabela 6.2: Napięcie powierzchniowe wybranych cieczy w temperaturze 20 [°C]

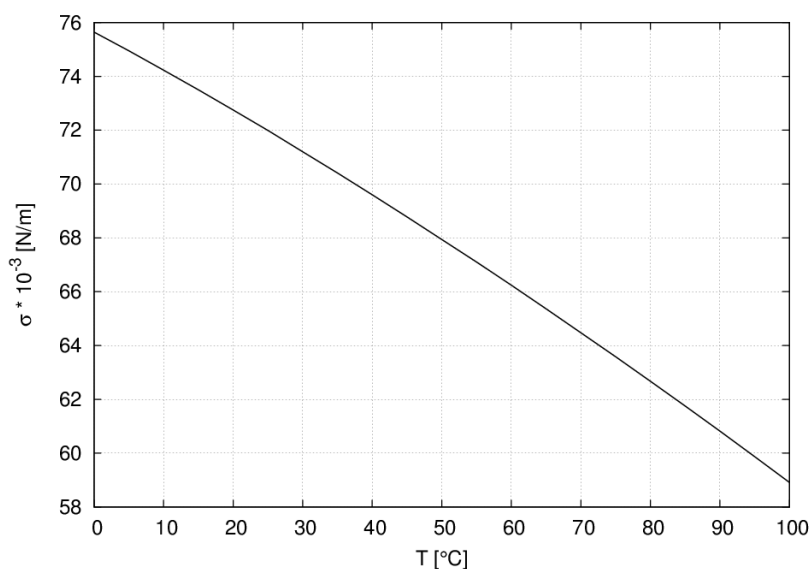
Substancja	$\sigma \cdot 10^{-3}$ [N/m]
Woda	72.8
Nitrobenzen	41.8
Benzen	28.9
Czterochlorek węgla	26.8
Aceton	23.7
Alkohol etylowy	22.3
Eter etylowy	17.0
Rtęć	428.0

Formuła Eötvösa – równanie opisujące zależność napięcia powierzchniowego czystej cieczy od temperatury

$$\sigma \cdot V_m^{2/3} = k_E \cdot (T_k - \delta - T) \quad , \quad (6.10)$$

gdzie: V_m - objętość molowa substancji [m³/mol], k_E - stała Eötvösa, wynosząca $2.1 \cdot 10^{-7}$ [J/(K·mol^{2/3})],
 T_k - temperatura krytyczna [K], δ - współczynnik poprawkowy wprowadzony przez Ramsay'a i Shields'a (okazuje się bowiem, że zanik napięcia powierzchniowego występuje w temperaturze nieco niższej od temperatury krytycznej; obecnie przyjmuje się, że $\delta \approx 6$ [K]), T - temperatura, dla której wyznaczane jest napięcie powierzchniowe [K].

T	$\sigma \cdot 10^{-3}$	T	$\sigma \cdot 10^{-3}$
[°C]	[N/m]	[°C]	[N/m]
0.01	75.64	55	67.10
5	74.95	60	66.24
10	74.23	65	65.36
15	73.50	70	64.47
20	72.75	75	63.58
25	71.99	80	62.67
30	71.20	85	61.75
35	70.41	90	60.82
40	69.60	95	59.87
45	68.78	100	58.91
50	67.94		



Rys. 6.5 Napięcie powierzchniowe wody w funkcji temperatury (tabela i wykres)

Objętość molowa – objętość, jaką zajmuje jeden mol substancji

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad , \quad (6.11)$$

gdzie: M - masa molowa [kg/mol], ρ - gęstość [kg/m³].

Objętość molową podaje się dla określonych warunków, zwykle dla warunków normalnych. W przypadku wody, masa molowa wynosi 18.02 [g/mol].

Stosowanie formuły Eötvösa w praktyce jest mocno ograniczone (ze względu na wymóg wysokiej czystości substancji). W przypadku wody znacznie lepiej jest korzystać z następującej formuły empirycznej

$$\sigma = 0.07275 \cdot (1 - 0.002 \cdot (T - 291)) \quad , \quad (6.12)$$

gdzie: T - temperatura, dla której wyznaczane jest napięcie powierzchniowe [K].

Temperatura krytyczna – temperatura, powyżej której zanika różnica gęstości między stanem gazowym a ciekłym danej substancji, a w związku z tym niemożliwe jest skroplenie gazu pomimo wzrostu ciśnienia. Mówi się, że taka substancja znajduje się w stanie nadkrytycznym. Dla wody temperatura krytyczna wynosi 647.096 [K].

Ciśnienie krytyczne – ciśnienie pary nasyconej w temperaturze krytycznej. Dla wody wynosi ono 22.064 [MPa].

Surfaktanty – substancje powierzchniowo czynne powodujące zmniejszenie napięcia powierzchniowego na granicy dwóch faz. Surfaktantami są m. in. mydła, emulgatory oraz detergenty. Cząsteczki surfaktantów gromadzą się na granicy faz ułatwiając ich kontakt. Są one zbudowane z dwóch części, z których każda odpowiada za łatwe mieszanie się z odrębną fazą. Przykładowo, cząsteczka surfaktantu zmniejszającego napięcie międzyfazowe na granicy wody i oleju musi zawierać część hydrofilową, ułatwiającą kontakt z wodą, oraz część hydrofobową, łatwo przylegającą do niepolarnego oleju.

Adsorpcja – proces wiązania się cząsteczek, atomów lub jonów na powierzchni lub granicy faz fizycznych, powodujący lokalne zmiany stężenia. Adsorpcji nie należy mylić z absorpcją, która jest procesem wnikania do wnętrza fazy. Adsorpcję, absorpcję i wymianę jonową przyjęło się wspólnie nazywać procesami sorpcji.

Absorpcja – proces wnikania jednej substancji (cząsteczek, atomów lub jonów) do innej substancji tworzącej dowolną fazę ciągłą (gazu, cieczy, ciała stałego itp.).

Równanie izoterm adsorpcji Gibbsa – równanie adsorpcji cząsteczek substancji rozpuszczonej (np. związków organicznych, alkoholi, kwasów tłuszczowych) na powierzchni cieczy

$$\Gamma = -\frac{C}{R_u \cdot T} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial C} \quad (6.13)$$

gdzie: Γ - nadmiar powierzchniowy [mol/cm²], C - stężenie substancji rozpuszczonej w roztworze [mol/m³], R_u - uniwersalna stała gazowa [J/(mol·K)], T - temperatura bezwzględna [K], $\partial \sigma / \partial C$ - pochodna określana analitycznie na podstawie znajomości funkcji $\sigma = f(C)$ lub też graficznie na podstawie wykresu tej zależności.

Nadmiar powierzchniowy (stężenie powierzchniowe) – wielkość wyrażająca różnicę między ilością moli substancji rozpuszczonej w fazie powierzchniowej o jednostkowej powierzchni, a ilością tejże substancji w równoważnej ilości fazy objętościowej. Nadmiar powierzchniowy może być dodatni lub ujemny. Nadmiar dodatni oznacza, że substancja rozpuszczona obniża napięcie powierzchniowe, a jej cząsteczki gromadzą się na powierzchni roztworu. Nadmiar ujemny jest wówczas, gdy cząsteczki „uciekają” z powierzchni w głąb masy płynnej, napięcie powierzchniowe w takim przypadku wzrasta.

6.2 Metody pomiaru napięcia powierzchniowego

Metody pomiaru napięcia powierzchniowego:

- metoda wzniosu kapilarnego,
- metoda stalagmometryczna,
- metoda pęcherzykowa,
- metody oderwania (płytkowa, pierścieniowa),
- metoda stempla.

6.2.1 Pomiar napięcia powierzchniowego metodą wzniosu kapilarnego

Istota metody polega na pomiarze wysokości wzniosu kapilarnego.

W układzie jak na Rys. 6.6, ciężar cieczy wzniesionej w kapilarze

$$Q = V_c \cdot \rho_c \cdot g = \pi \cdot r^2 \cdot h \cdot \rho_c \cdot g \quad (6.14)$$

równoważony jest przez pionową składową wypadkowej sił napięcia powierzchniowego działających na obwodzie kapilary

$$F_\sigma = L \cdot \sigma_z = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma \cdot \cos \theta \quad (6.15)$$

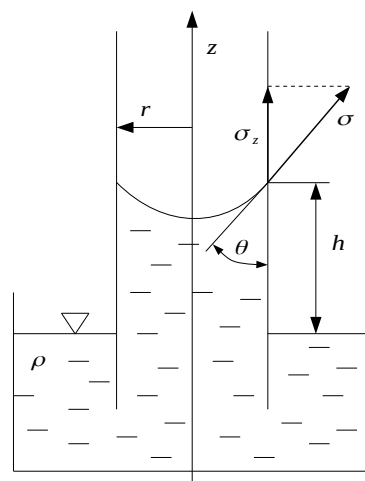
gdzie: V_c - objętość cieczy wzniesionej w kapilarze [m³], ρ_c - gęstość cieczy [kg/m³], r - wewnętrzny promień kapilary [m], h - wysokość wzniosu kapilarnego [m], L - wewnętrzny obwód kapilary, σ_z - składowa pionowa siły napięcia powierzchniowego [N/m], θ - kąt zwilżania [rad].

Porównując wzory (6.14) i (6.15) otrzyma się wyrażenie

$$\pi \cdot r^2 \cdot h \cdot \rho_c \cdot g = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma \cdot \cos \theta \quad (6.16)$$

z którego następnie można wyliczyć wartość napięcia powierzchniowego

$$\sigma = \frac{r \cdot h \cdot \rho_c \cdot g}{2 \cdot \cos \theta} \quad (6.17)$$



Rys. 6.6 Metoda wzniosu kapilarnego

Wzór powyższy upraszcza się często przyjmując zerowy kąt zwilżania, wówczas

$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot r \cdot h \cdot \rho_c \cdot g \quad . \quad (6.18)$$

6.2.2 Pomiar napięcia powierzchniowego metodą stalagmometryczną

Istota metody polega na pomiarze masy pojedynczej kropli, odrywającej się od specjalnie ukształtowanego końca grubościennej kapilary, tzw. stalagmometru (Rys. 6.7).

Przy uproszczonym opisie zjawiska można przyjąć, że kropla odrywa się od końca rurki kapilarnej, gdy jej ciężar \vec{Q}_k stanie się równy co do wielkości iloczynowi napięcia powierzchniowego działającego na obwodzie kapilary i długości okręgu (Rys. 6.8)

$$Q_k = m_k \cdot g = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma \quad , \quad (6.19)$$

gdzie: m_k - masa kropli w chwili oderwania [kg], r - wewnętrzny promień kapilary [m].

Masę pojedynczej kropli oblicza się dzieląc masę określonej porcji cieczy przez liczbę kropli. Porcję cieczy odmierza się na stalagmometrze za pomocą znaczników pierścieniowych, naniesionych nad i pod zbiorniczkiem (poziomy A i B na Rys. 6.7)

$$m_k = \frac{V \cdot \rho}{n} \quad , \quad (6.20)$$

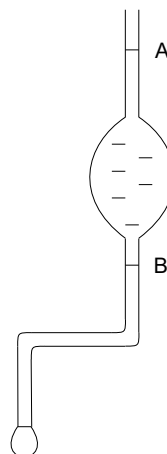
gdzie: V - objętość stalagmometru zawarta między znacznikami A i B [m^3], ρ - gęstość cieczy [kg/m^3], n - liczba kropli [-].

Podstawiając zależność (6.20) do formuły (6.19) i przekształcając otrzymamy się wzór na napięcie powierzchniowe

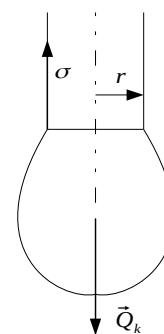
$$\sigma = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot n} \quad . \quad (6.21)$$

Ponieważ łatwiejszy jest dokładny pomiar masy niż objętości, w zastosowaniach praktycznych wygodniejszy jest pierwotny wzór (6.19). Mniejsze są wówczas błędy metody.

Rys. 6.8 Schemat sił działających w układzie w chwili oderwania kropli



Rys. 6.7 Stalagmometr



6.2.3 Pomiar napięcia powierzchniowego metodą pęcherzykową

Istotą metody jest pomiar ciśnienia niezbędnego do przerwania błonki powierzchniowej w tworzącym się pęcherzyku powietrza. Pomiar wykonuje się za pomocą zestawu Rebindera.

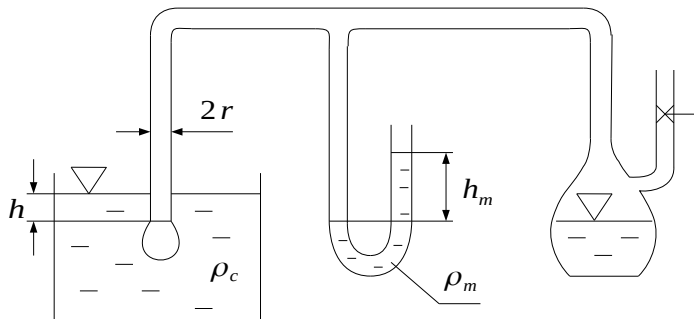
Aby wypchnąć pęcherzyk powietrza tworzący się na końcu kapilary zanurzonej w badanej cieczy, należy pokonać ciśnienie hydrostatyczne

$$p_h = \rho_c \cdot g \cdot h \quad (6.22)$$

oraz ciśnienie kapilarne

$$p_{\sigma} = \frac{2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma}{\pi \cdot r^2} = \frac{2 \cdot \sigma}{r} \quad , \quad (6.23)$$

gdzie: r - wewnętrzny promień kapilary [m].



Rys. 6.9 Przykładowy zestaw Rebindera

Porównując sumę tych ciśnień z ciśnieniem zmierzonym w U-rurce w chwili oderwania się pęcherzyka

$$p_m = \rho_m \cdot g \cdot h_m = \rho_c \cdot g \cdot h + \frac{2 \cdot \sigma}{r} \quad , \quad (6.24)$$

a następnie przekształcając, uzyskuje się wzór na wartość napięcia powierzchniowego

$$\sigma = \frac{r}{2} \cdot (\rho_m \cdot h_m - \rho_c \cdot h) \cdot g \quad , \quad (6.25)$$

gdzie: ρ_c - gęstość badanej cieczy [kg/m³], ρ_m - gęstość cieczy manometrycznej [kg/m³], h - głębokość zanurzenia końca rurki kapilarnej w badanej cieczy [m], h_m - różnica wysokości cieczy manometrycznej w ramionach U-rurki [m].

Ponieważ wyznaczenie bardzo małego promienia kapilary z wystarczającą precyzją jest dość trudne, zamiast bezpośredniego stosowania metody można posłużyć się metodą porównawczą, pozwalającą na wyeliminowanie pomiaru promienia kapilary, wówczas (indeks w oznacza ciecz wzorcową)

$$r = \frac{2 \cdot \sigma_w}{(\rho_m \cdot h_m - \rho_w \cdot h) \cdot g} \quad , \quad (6.26)$$

oraz (indeks b oznacza ciecz badaną)

$$r = \frac{2 \cdot \sigma_b}{(\rho_m \cdot h_m - \rho_b \cdot h) \cdot g} \quad . \quad (6.27)$$

Po porównaniu i przekształceniu uzyskuje się wzór porównawczy

$$\sigma_b = \sigma_w \cdot \frac{\rho_m \cdot h_m - \rho_b \cdot h}{\rho_m \cdot h_m - \rho_w \cdot h} \quad . \quad (6.28)$$

6.2.4 Pomiar napięcia powierzchniowego metodą odrywania

Istotą metody jest pomiar siły, jaką trzeba przyłożyć do stykającego się z powierzchnią cieczy obiektu, aby oderwać go od tej powierzchni. Istnieje kilka wariantów metody.

W metodzie Wilhelmy'go (płytkowej) do pomiaru używa się platynowej płytki o ostro zakończonych krawędziach, stykającej się szerszym bokiem z badaną cieczą (Rys. 6.10). Siła potrzebna do oderwania płytki jest proporcjonalna do obwodu oraz do napięcia powierzchniowego

$$F_{\sigma} = L \cdot \sigma = 2 \cdot (l + \delta) \cdot \sigma \quad , \quad (6.29)$$

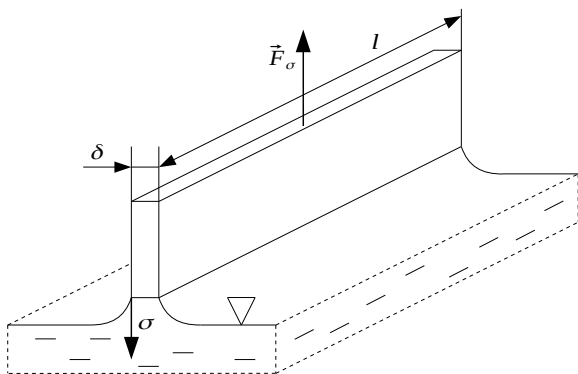
gdzie: L - obwód płytki [m], l - długość płytki [m], δ - szerokość (grubość) płytki [m].

Siła ta równa jest co do wartości różnicy ciężarów płytki w chwili jej odrywania od powierzchni Q_{σ} i płytki swobodnie wiszącej Q_0 :

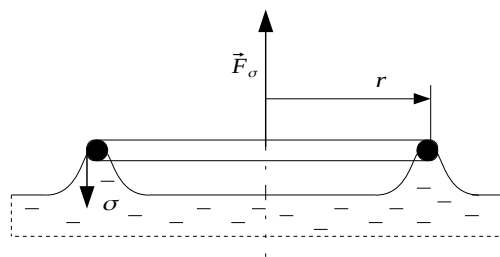
$$F_{\sigma} = Q_0 - Q_{\sigma} \quad . \quad (6.30)$$

Po porównaniu i przekształceniu powstaje wzór na napięcie powierzchniowe

$$\sigma = \frac{Q_0 - Q_{\sigma}}{2 \cdot (l + \delta)} \quad . \quad (6.31)$$



Rys. 6.10 Metoda płytkowa



Rys. 6.11 Metoda pierścieniowa

W metodzie pierścieniowej zamiast płytki stosuje się pierścień wykonany z cienkiego drutu platynowego (Rys. 6.11). Zakładając, że grubość pierścienia jest pomijalnie mała, siła potrzebna do oderwania pierścienia od powierzchni cieczy

$$F_{\sigma} = 2 \cdot (2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma) \quad , \quad (6.32)$$

gdzie: r - średnicowy promień pierścienia [m].

Mierząc wartość siły za pomocą siłomierza można obliczyć wartość napięcia powierzchniowego

$$\sigma = \frac{F_{\sigma}}{4 \cdot \pi \cdot r} \quad . \quad (6.33)$$

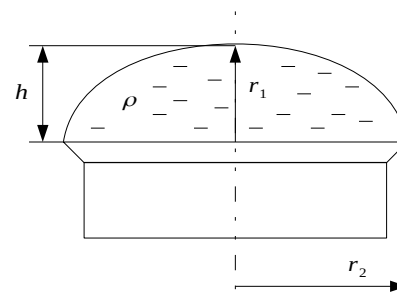
6.2.5 Pomiar napięcia powierzchniowego metodą stempla

Istota metody polega na pomiarze geometrii kropli znajdującej się na specjalnie do tego celu przygotowanej poziomej powierzchni kołowej i wykorzystaniu równania Younga-Laplace'a (Rys. 6.12):

$$\rho \cdot g \cdot h = \sigma \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (6.34)$$

gdzie: ρ - gęstość badanej cieczy [kg/m^3], h - wysokość kropli [m], r_1 i r_2 - promienie charakterystycznych krzywizn [m].

Geometrię kropli określa się na podstawie metod optycznych.



Rys. 6.12 Metoda stempla

7 Pomiar wilgotności powietrza

7.1 Wprowadzenie

Powietrze atmosferyczne – w ujęciu termodynamicznym jest to mieszanina powietrza suchego oraz pary wodnej. Powietrze suche składa się z azotu (78.13%), tlenu (20.90%), argonu (0.94%), dwutlenku węgla (0.03%) oraz śladowych ilości neonu, helu, kryptonu, ksenonu i wodoru. Skład ten (liczby oznaczają udziały objętościowe) jest praktycznie niezmienny. Stwierdzono, że nawet w powietrzu zanieczyszczonym, w obszarach przemysłowych, zmienia się tylko udział dwutlenku węgla, jednak i on rzadko przekracza 0.05%. Udział pary wodnej zmienia się za to w dość szerokich granicach, od około 0.08 do 2.5%. Ponadto para wodna występująca w powietrzu atmosferycznym ulega zmianom stanu skupienia.

Stan powietrza suchego może być określony przez podanie ciśnienia i temperatury. Okazuje się jednak, że ilość pary wodnej zawartej w powietrzu nie zależy od powyższych parametrów i stan takiego medium musi być opisany dodatkowymi parametrami.

Powietrze nienasycone – powietrze, które może w danej temperaturze wchłonąć jeszcze pewną ilość pary wodnej.

Powietrze nasycone – powietrze zawierające maksymalną w danej temperaturze ilość pary wodnej. W powietrzu nasyconym, ciśnienie cząstkowe pary wodnej jest równe ciśnieniu nasycenia w danej temperaturze – stan ten nazywa się również **punktem rosy** (a odpowiadającą mu temperaturę **temperaturą punktu rosy**), gdyż najmniejsze obniżenie temperatury spowoduje skroplenie się pewnej ilości pary w postaci mgły lub rosy.

Higroskopijność – podatność niektórych substancji na wchłanianie wilgoci lub nawet wiązanie się z wodą. Wchłanianie występuje wtedy, gdy woda przenika z miejsca kontaktu z materiałem higroskopijnym do jego wnętrza.

Prawo Daltona – prawo stanowiące, że całkowite ciśnienie wywierane przez mieszaninę gazów jest równe sumie ciśnień cząstkowych wywieranych przez poszczególne składniki mieszaniny

$$p = \sum_{i=1}^{n_s} p_i \quad , \quad (7.1)$$

gdzie: p - ciśnienie w mieszaninie k-składnikowej w objętości V i temperaturze T [Pa], p_i - ciśnienie cząstkowe i-tego składnika w tej samej objętości i temperaturze [Pa], n_s - liczba składników mieszaniny [-].

W odniesieniu do powietrza atmosferycznego prawo Daltona przyjmie postać

$$p = p_{ps} + p_{pw} \quad , \quad (7.2)$$

gdzie: p_{ps} - ciśnienie cząstkowe powietrza suchego [Pa], p_{H_2O} - ciśnienie cząstkowe pary wodnej [Pa].

Ciśnienie cząstkowe (prężność) – ciśnienie jakie wywierałby każdy składnik mieszaniny z osobna, gdyby umieścić go w takich samych warunkach objętości i temperatury jak mieszanina.

Wilgotność bezwzględna powietrza (gęstość bezwzględna) – masowa zawartość pary wodnej w jednostce objętości powietrza wilgotnego

$$\rho_{pw} = \frac{m_{pw}}{V} \quad , \quad (7.3)$$

gdzie: ρ_{pw} - wilgotność bezwzględna powietrza wilgotnego [kg/m³], m_{H_2O} - masa pary wodnej [kg], V - jednostkowa objętość [m³].

Traktując parę wodną jako gaz doskonały (ze względu na stosunkowo niskie ciśnienie cząstkowe), można zapisać

$$p_{H_2O} \cdot V = m_{H_2O} \cdot R_{i,H_2O} \cdot T \quad , \quad (7.4)$$

lub

$$\frac{m_{H_2O}}{V} = \frac{p_{H_2O}}{R_{i,H_2O} \cdot T} \quad , \quad (7.5)$$

gdzie: R_{i,H_2O} - indywidualna stała gazowa pary wodnej [J/(kg·K)], T - temperatura bezwzględna [K].

Porównując wzory (7.3) i (7.5) otrzyma się wyrażenie

$$\rho_{pw} = \frac{p_{H_2O}}{R_{i,H_2O} \cdot T} \quad . \quad (7.6)$$

Powyższy wzór umożliwia obliczenie maksymalnej wilgotności bezwzględnej, o ile za ciśnienie cząstkowe pary wodnej wstawi się ciśnienie nasycenia p_s

$$\rho_{pw \max} = \frac{p_s}{R_{i,H_2O} \cdot T_{pr}} \quad . \quad (7.7)$$

Występująca we wzorze (7.7) temperatura T_{pr} , odpowiadająca maksymalnemu ciśnieniu cząstkowemu pary wodnej, to wspomniana wcześniej temperatura punktu rosy.

Maksymalną wilgotność bezwzględną można również obliczyć na bazie definicji (7.3), wówczas

$$\rho_{pw \max} = \frac{m_{H_2O \max}}{V} \quad , \quad (7.8)$$

gdzie: $m_{H_2O \max}$ - maksymalna masa pary wodnej występująca w warunkach nasycenia [kg].

Wilgotność względna powietrza – stosunek wilgotności bezwzględnej do wilgotności bezwzględnej w stanie nasycenia

$$\phi = \frac{\rho_{pw}}{\rho_{pw \max}} \cdot 100 \% \quad (7.9)$$

lub też stosunek ciśnienia cząstkowego pary wodnej w powietrzu do ciśnienia cząstkowego pary wodnej w powietrzu nasyconym parą wodną

$$\phi = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O \max}} \cdot 100 \% = \frac{p_{H_2O}}{p_s} \cdot 100 \% \quad . \quad (7.10)$$

Uwzględniając wzory (7.3) i (7.8) wilgotność względną można zapisać jako stosunek aktualnej masy pary wodnej do masy maksymalnej, występującej w warunkach nasycenia w temperaturze T_{pr}

$$\phi = \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O \max}} \quad . \quad (7.11)$$

Zawartość wilgoci – masa pary wodnej przypadająca na jednostkę masy powietrza suchego

$$x = \frac{m_{H_2O}}{m_{ps}} \quad , \quad (7.12)$$

gdzie: x - zawartość wilgoci [kg H₂O / kg powietrza suchego], m_{H_2O} - masa pary wodnej [kg], m_{ps} - masa powietrza suchego [kg].

Przy niezbyt wysokich ciśnieniach powietrza nienasyconego, masy występujące we wzorze (7.12) można wyliczyć z równania Clapeyrona

$$m_{H_2O} = \frac{p_{H_2O} \cdot V}{R_{i,H_2O} \cdot T} \quad (7.13)$$

oraz

$$m_{ps} = \frac{p_{ps} \cdot V}{R_{i,ps} \cdot T} \quad (7.14)$$

Po wprowadzeniu tych mas do definicji (7.12) otrzyma się wyrażenie

$$x = \frac{p_{H_2O}}{p_{ps}} \cdot \frac{R_{i,ps}}{R_{i,H_2O}} \quad (7.15)$$

lub, stosując prawo Daltona (wzór (7.2)), formułę

$$x = \frac{p_{H_2O}}{p - p_{H_2O}} \cdot \frac{R_{i,ps}}{R_{i,H_2O}} \quad (7.16)$$

Uwzględniając dalej indywidualne stałe gazowe powietrza suchego oraz pary wodnej, wynoszące odpowiednio 287.05 oraz 461.5 [J/(kg·K)], a także definicję (7.10), zawartość wilgoci wyrazić można również wzorem

$$x = 0.622 \cdot \frac{p_{H_2O}}{p - p_{H_2O}} = 0.622 \cdot \frac{\phi \cdot p_s}{p - \phi \cdot p_s} \quad (7.17)$$

Stopień nasycenia – stosunek zawartości wilgoci do zawartości wilgoci powietrza nasyconego w tej samej temperaturze

$$\psi = \frac{x}{x_{max}} \cdot 100\% \quad (7.18)$$

gdzie: ψ - stopień nasycenia [%], x - zawartość wilgoci w powietrzu badanym [kg H₂O / kg powietrza suchego], x_{max} - zawartość wilgoci w powietrzu nasyconym [kg H₂O / kg powietrza suchego].

7.2 Metody pomiaru wilgotności

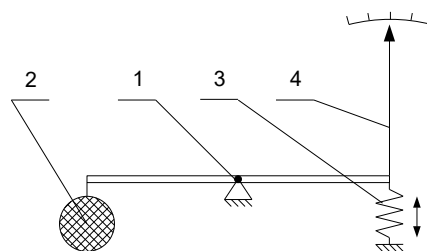
Metody pomiaru wilgotności:

- higroskopowe:
 - wagowe,
 - chemiczne,
 - rejestracji zmian wymiarów liniowych,
 - elektryczne (elektrolityczne, rezystancyjne, termistorowe, pojemnościowe, chlorolitowe),
- kondensacyjne,
- psychrometryczne (Augusta, Assmanna),
- mikrofalowe.

7.2.1 Pomiar wilgotności metodą wagową

Istotą metody jest pomiar masy pary wodnej wchłoniętej przez dowolną substancję higroskopijną wystawioną na działanie wilgotnego gazu.

W metodzie wagowej wykorzystuje się materiał porowaty o silnie rozwiniętej powierzchni i własnościach higroskopijnych. Masa całkowita układu jest sumą masy suchej oraz masy pary wodnej wchłoniętej z otaczającego materiał porowaty gazu. Ponieważ ilość wchłoniętej pary zależy od wilgotności względnej gazu, to zmiana masy całkowitej jest bezpośrednią funkcją zmian tejże wilgotności (Rys. 7.1). Jako materiał porowaty wykorzystuje się niektóre substancje organiczne (np. naturalną gąbkę) lub też materiały ceramiczne. Obecnie metody wagowe wykorzystuje się sporadycznie, głównie w laboratoriach.



Rys. 7.1 Schemat działania higrometru sorpcyjnego nie wiążącego chemicznie:
1 – układ dźwigniowy, 2 – materiał porowaty,
3 – naciąg, 4 – wskazówka

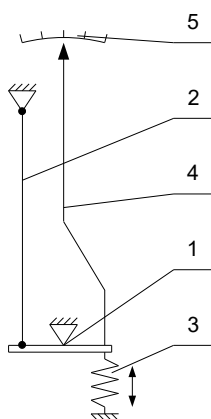
7.2.2 Pomiar wilgotności metodą chemiczną

Istotą metody jest pomiar efektów reakcji wybranych związków chemicznych z parą wodną zawartą w otaczającym reagującą substancję wilgotnym gazie.

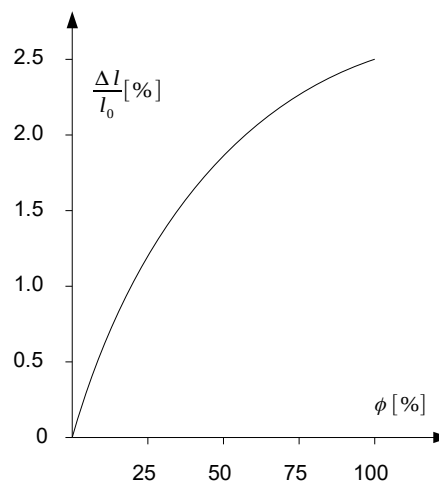
Jedną z najprostszych metod chemicznych polega na wykorzystaniu termometru oraz niewielkiej ilości stężonego kwasu siarkowego (jest to substancja silnie higroskopijna). Zbiorniczek termometru zanurza się na chwilę w kwasie, tak aby na powierzchni szkła utworzył się cienki film, a następnie wystawia się go na działanie powietrza. Kwas siarkowy pochłania wilgoć znajdującą się w powietrzu, jednocześnie z nią reagując. Ponieważ jest to reakcja egzotermiczna, film się rozgrzewa, a termometr wskazuje temperaturę wyższą niż w przypadku pomiaru termometrem suchym. Miarą wilgotności jest w tej metodzie stopień przyrostu temperatury filmu ponad temperaturę otoczenia. Im wilgotność jest większa, tym większy jest ten przyrost. Mimo prostoty, metoda ta stosowana jest rzadko, głównie ze względu na problemy z powtarzalnością pomiarów.

7.2.3 Pomiar wilgotności metodą rejestracji zmian wymiarów liniowych

Istotą metody jest pomiar zmian wymiarów liniowych, najczęściej długości odtłuszczonego włosa naturalnego lub syntetycznego, ciał wrażliwych na wilgotność otaczającego je gazu. Metodę tę wykorzystują higrometry włosowe oraz błonowe.



Rys. 7.2 Schemat działania higrometru włosowego:
1 – układ dźwigniowy, 2 – włos, 3 – naciąg włosa,
4 – wskazówka, 5 – skala



Rys. 7.3 Względny przyrost długości włosa ludzkiego w zależności od wilgotności względnej otaczającego powietrza

Głównym elementem higrometru włosowego (Rys. 7.2) jest układ dźwigniowy posiadający z jednej strony włos z drugiej sprężynkę napinającą oraz wskazówkę. W miarę zmian wilgotności otaczającego gazu, włos rozszerza się lub kurczy (Rys. 7.3), co przekłada się bezpośrednio na położenie wskazówki. Koniec włosa nie połączony z układem dźwigniowym mocuje się do obudowy za pomocą dodatkowego wkręta regulacyjnego. Regulację higrometrów włosowych wykonuje się przy możliwie maksymalnym nasyceniu powietrza parą wodną. Stan taki uzyskuje się za pomocą specjalnego namoczonego pokrowca lub naczynia obłożonego mokrymi tkaninami. Po upływie co najmniej kilkudziesięciu minut, i pod warunkiem, że pokrowiec lub tkaniny są jeszcze wilgotne, wskazówkę higrometru ustawia się na 96% (okazuje się, że pełne nasycenie nie jest w takich warunkach możliwe). Regulacja higrometrów włosowych powinna odbywać się nie rzadziej niż raz na trzy miesiące. Higrometry włosowe pozwalają na pomiar wilgotności względnej od 30 do 100% z błędem rzędu $\pm 5\%$. Pomiar wilgotności w zakresie od 20 do 30% obarczony jest błędem przekraczającym 5%. Warto wspomnieć, że dokładność higrometrów włosowych w zakresie niewielkich temperatur ujemnych jest znacznie większa niż psychrometrów.

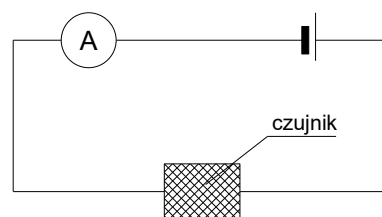
W praktyce spotyka się cały szereg higrometrów włosowych różniących się rozwiązaniami konstrukcyjnymi oraz dodatkowymi funkcjami. Bardzo często higrometry włosowe wyposażane są w termometr, najczęściej prosty termometr spirytusowy o dokładności odczytu 1 lub 0.5 [°C]. Niekiedy higrometry posiadają dodatkową wskazówkę i zestaw styków, umożliwiające zamknięcie – po osiągnięciu nastawionej wcześniej wartości wilgotności względnej – zewnętrznego obwodu elektrycznego, uruchamiającego np. klimatyzację lub wentylację. Odmianą higrometrów włosowych są higrografy, czyli urządzenia pozwalające na ciągłą rejestrację wilgotności. Wskazania przyrządu są w takich miernikach przenoszone za pomocą pisaka na taśmę papierową nawiniętą na bęben. Bęben wprawiany jest w ruch za pomocą mechanizmu zegarowego lub napędu elektrycznego. Cykl zapisu może być dobowy lub tygodniowy.

Wadą włókien naturalnych jest wąski zakres temperaturowy ich stosowania. W przypadku włosa ludzkiego, najczęściej stosowanego w higrometrach, właściwości higroskopowe zanikają w temperaturze powyżej 50 [°C]. W temperaturach niskich z kolei, poniżej -40 [°C], czas reakcji na zmianę wilgotności tak się wydłuża, że wykonywanie pomiarów zaczyna tracić sens. Włókna syntetyczne posiadają znacznie szerszy zakres pomiarowy, nawet do 120 [°C].

Oprócz higrometrów włosowych spotkać można czasami działające na takiej samej zasadzie higrometry blonowe. W miernikach tych zamiast włosa stosuje się membranę wykonaną z błony organicznej lub materiału syntetycznego. Jeśli wilgotność względna rośnie, membrana się rozciąga, w przypadku przeciwnym – kurczy się. Stopień deformacji membrany przenosi się na wskazówkę za pomocą układu dźwigniowego, tak samo jak w higrometrach włosowych.

7.2.4 Pomiar wilgotności metodą elektrolityczną

Istotą metody jest pomiar napięcia lub natężenia prądu przepływającego przez substancję elektrolityczną reagującą na zmianę wilgotności otaczającego ją gazu.



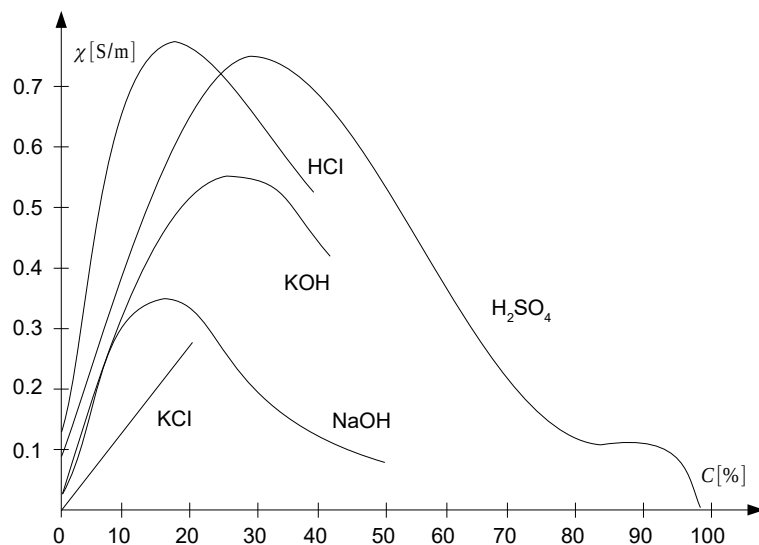
Rys. 7.4 Schemat działania higrometru elektrolitycznego

W higrometrach z czujnikiem elektrolitycznym (Rys. 7.4) mierzy się zmianę stężenia higroskopijnego elektrolitu, spowodowaną zmianą wilgotności gazu otaczającego czujnik. Wraz ze wzrostem wilgotności gazu stężenie elektrolitu spada, co przekłada się bezpośrednio na zmianę przewodności elektrycznej i natężenia płynącego przez czujnik prądu. Podłączony do czujnika i odpowiednio wyskalowany amperomierz pozwala na rejestrację zmian wilgotności gazu (Rys. 7.5). Jako elektrolit stosuje się nienasycone roztwory soli lub kwasów.

Przewodność elektryczna określona jest wzorem:

$$S = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{l} = \sigma \cdot \frac{A}{l} \quad , \quad (7.19)$$

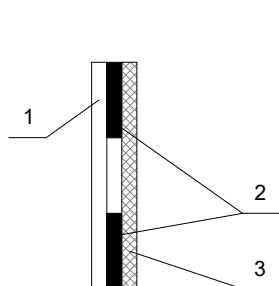
gdzie: S - przewodność elektryczna [$1/\Omega$], R - rezystancja [Ω], ρ - oporność właściwa (rezystywność) [$\Omega \cdot m$], A - pole powierzchni [m^2], l - długość [m], σ - przewodność właściwa (konduktywność) [$1/(\Omega \cdot m)$].



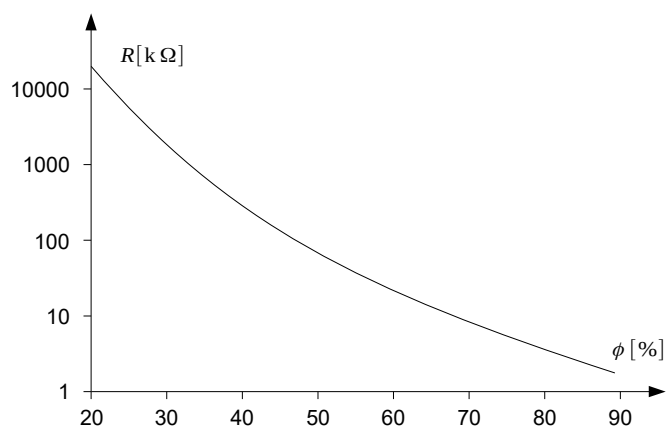
Rys. 7.5 Przewodność właściwa wybranych elektrolitów w funkcji ich stężenia dla temperatury pokojowej

7.2.5 Pomiar wilgotności metodą rezystancyjną

Istotą metody jest pomiar rezystancji materiału o właściwościach higroskopijnych.



Rys. 7.6 Schemat czujnika rezystancyjnego:
1 – podłoże, 2 – elektrody,
3 – materiał higroskopijny



Rys. 7.7 Przykład charakterystyki rezystancyjnego czujnika wilgotności

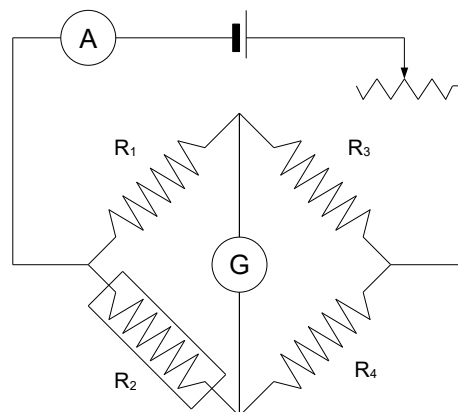
Czujnik rezystancyjny (Rys. 7.6) składa się zazwyczaj z ceramicznego lub szklanego podłoża (1), dwóch elektrod (2) oraz warstwy materiału higroskopijnego (3), najczęściej przewodzącego polimeru. Zmiana wilgotności otoczenia powoduje wchłanianie lub oddawanie cząsteczek wody przez warstwę aktywną i w konsekwencji zmianę jej właściwości elektrycznych (Rys. 7.7). Czas odpowiedzi większości czujników tego rodzaju wynosi od 10 do 30 [s], rezystancja od 1 [k Ω] do 100 [M Ω], a średni czas życia przekracza 5 lat, chociaż opary chemiczne i inne zanieczyszczenia mogą przyczynić się do jego skrócenia.

Wadą higrometrów rezystancyjnych jest tendencja do wskazywania błędnych wyników w przypadku pojawienia się kondensacji na powierzchni czujnika. Aby temu zapobiegać stosuje się specjalne powłoki ceramiczne. Czujnik w takim wypadku składa się z metalowych elektrod naniesionych na ceramiczne podłoże pokryte przewodzącą powłoką polimerowo-ceramiczną i jest dodatkowo umieszczony w plastikowej obudowie z filtrem przeciwpyłowym.

7.2.6 Pomiar wilgotności metodą termistorową

Istotą metody jest pomiar zmian rezystancji termistora wystawionego na działanie wilgotnego gazu.

W higrometrach termistorowych stosuje się typowy mostek Wheatstone'a (Rys. 7.8). Jeden z rezystorów mostka (rezystor pomiarowy R_1) jest wystawiony na działanie wilgotnego gazu, inny zaś (rezystor odniesienia R_2) zamknięty jest hermetycznie i otoczony takim samym gazem suchym. Ponieważ przewodnictwo cieplne wody jest znacznie większe niż przewodnictwo gazu suchego, wzrost wilgotności przyczynia się do wzrostu przewodności cieplnej ośrodka, a co za tym idzie do intensywniejszego chłodzenia rezystora pomiarowego. Rezystor pomiarowy ochłodzi się i zmieni nieco swoją oporność, a mostek wychyli z położenia równowagi. Miarą wilgotności jest w tej metodzie stopień niezrównoważenia mostka. Galwanometr (G) można wyskalować tak, aby od razu wskazywał wilgotność względną gazu.

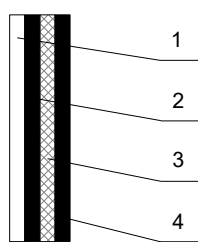


Rys. 7.8 Schemat działania mostka pomiarowego

7.2.7 Pomiar wilgotności metodą pojemnościową

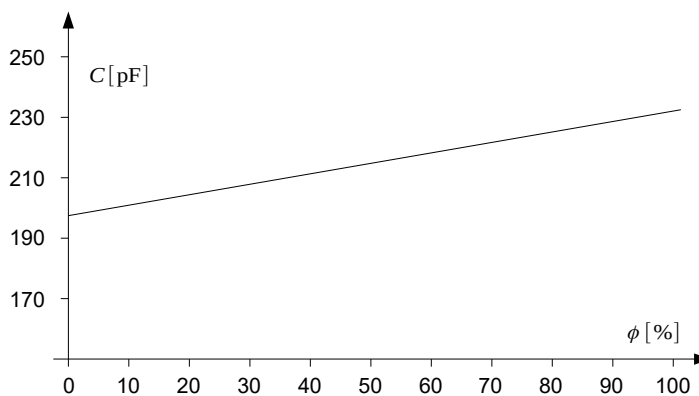
Istotą metody jest pomiar stałej dielektrycznej badanego ośrodka.

Pojemnościowy czujnik wilgotności względnej przypomina strukturą kondensator (Rys. 7.9). Zawiera dwie metalowe elektrody (wykonane najczęściej z platyny lub złota) oraz umieszczoną pomiędzy nimi cienką warstwę higroskopijnego polimeru pełniącego rolę dielektryka. Powierzchnia górnej elektrody jest zazwyczaj porowata, co ma na celu ochronę warstwy higroskopijnej przed kondensacją i zanieczyszczeniami. Podłoże czujnika jest wykonane najczęściej ze szkła, ceramiki lub krzemu. Zmiana stałej dielektrycznej materiału higroskopijnego jest proporcjonalna do wilgotności względnej w otoczeniu czujnika (Rys. 7.10). Zmiana pojemności w higrometrach tego typu wynosi zazwyczaj od 0.2 do 0.5 [pF] przy zmianie wilgotności względnej o 1%, przy pojemności znamionowej wynoszącej 100...500 [pF] w warunkach 50% wilgotności względnej i temperaturze 25 [°C]. Czas reakcji czujników pojemnościowych to typowo 30÷60 [s].



Rys. 7.9 Schemat pojemnościowego czujnika wilgotności:

1 – podłoże, 2 – dolna elektroda,
3 – materiał higroskopijny, 4 – górna elektroda



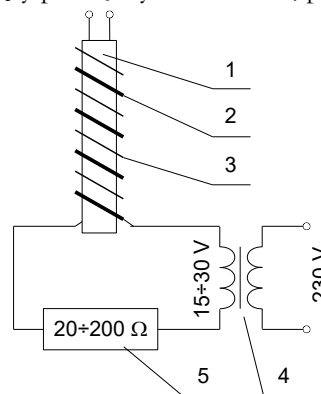
Rys. 7.10 Przykład charakterystyki pojemnościowego czujnika wilgotności

7.2.8 Pomiar wilgotności metodą chlorolitową

Istotą metody jest pomiar temperatury przemiany wodnego roztworu chlorku litu na stałą sól chlorku litu. Temperatura tej przemiany zależy tylko od ciśnienia cząstkowego pary wodnej w otaczającym powietrzu.

Schemat układu pomiarowego wykorzystującego metodę chlorolitową przedstawiono na Rys. 7.11. Czujnikiem pomiarowym jest termometr (1) (najczęściej oporowy) owinięty koszulką z tkaniny szklanej nasyconej stężonym roztworem chlorku litu LiCl (2). Na koszulce są nawinięte spiralnie – ściśle do niej przylegające – elektrody (3), zasilane nisko napięciowym źródłem prądu zmiennego. Prąd przepływający pomiędzy elektrodami, przez

roztwór chlorku litu, powoduje wydzielanie się ciepła, które powoduje parowanie wody z roztworu i wykrystalizowanie się soli chlorku litu. Krystaliczny chlorek litu posiada większy opór elektryczny niż jego wodny roztwór. Zwiększenie oporu powoduje zmniejszenie natężenia płynącego prądu oraz zmniejszenie ilości wydzielanego ciepła. Kryształki chlorku litu posiadają silne właściwości higroskopijne i pobierają wilgoć z otaczającego powietrza. To powoduje zmniejszenie oporu, wzrost natężenia prądu i temperatury (ponowne odparowywanie wody itd.). Proces ten powtarza się aż do ustalenia się stanu równowagi w temperaturze przemiany, odpowiadającej temperaturze punktu rosy, w której nie występuje wymiana wilgoci między chlorkiem litu a otoczeniem. Znacząc temperaturę punktu rosy i temperaturę powietrza można określić wilgotność względną powietrza. Czujniki chlorolitowe są stosowane w zakresie temperatur od -20 do 100 [°C] i wilgotności względnej od 10 do 100%.

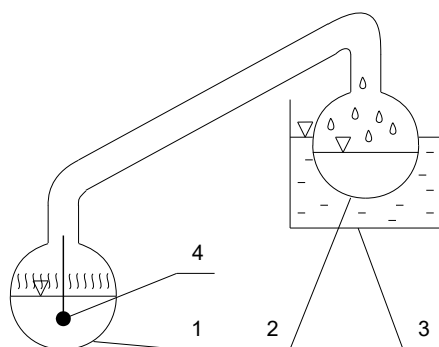


Rys. 7.11 Schemat higrometru chlorolitowego:
1 – czujnik termometryczny, 2 – włókno szklane nasycone wodnym roztworem chlorku litu,
3 – elektrody, 4 – transformator,
5 – rezystor rozruchowy

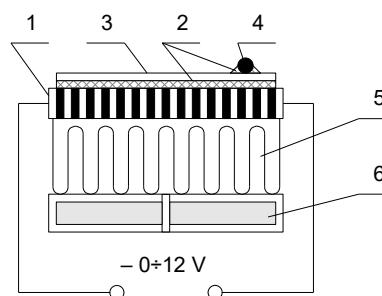
7.2.9 Pomiar wilgotności metodą kondensacyjną

Istotą metody jest pomiar temperatury stopniowo oziębianej powierzchni i obserwacja jej stanu.

Głównym elementem higrometrów kondensacyjnych jest specjalnie przygotowana gładka powierzchnia, którą oziębia się powoli, aż do jej zmatowienia. Zmatowienie powierzchni oznacza, że zaczęła się na niej kondensować para wodna, a więc osiągnięta została temperatura punktu rosy. Oziębianie powierzchni osiągnąć można poprzez stosowanie czynników o niskiej temperaturze (zimna woda, lód itp.), chemicznie (reakcją endotermiczną), wykorzystując ciepło parowania cieczy (metoda Daniela) lub też elektrycznie z zastosowaniem modułów Peltiera. W metodzie Daniela (Rys. 7.12) wykorzystuje się dwa szczelnie połączone zbiorniczki z łatwo parującą cieczą (np. eterem). Pomiar rozpoczyna się, gdy cała ciecz znajduje się w zbiorniczku dolnym. Wskutek tego, że para nad lustrem cieczy jest parą nienasyconą, ciecz znajdująca się w naczyniu dolnym (1) zaczyna parować, a para przemieszcza się do góry, aż do zbiorniczka (2). Proces parowania zakończyłby się po osiągnięciu stanu nasycenia. Aby tego uniknąć, górny zbiorniczek zanurza się w wodzie z lodem (3). W efekcie część znajdującej się tam pary ulegnie skropleniu, ciśnienie cząstkowe pary się zmniejszy i parowanie w zbiorniczku dolnym będzie zachodziło w sposób ciągły. Ponieważ przejście ze stanu ciekłego do gazowego wymaga dostarczenia ciepła parowania, ciecz znajdująca się w dolnym zbiorniczku zacznie się stopniowo ochładzać. Obserwując zewnętrzną powierzchnię dolnego zbiorniczka można określić moment, w którym zacznie się na niej osadzać para wodna z powietrza. Temperaturę punktu rosy odczytuje się z termometru (4) umieszczonego wewnątrz aparatu.



Rys. 7.12 Metoda Daniela:
1 – zbiornik dolny, 2 – zbiornik górny,
3 – zbiornik z cieczą chłodzącą, 4 – czujnik temperatury



Rys. 7.13 Metoda wykorzystująca moduł Peltiera:
1 – moduł Peltiera, 2 – pasta dobrze przewodząca ciepło,
3 – polerowana płytką szklaną, 4 – czujnik temperatury,
5 – radiator, 6 – wentylator

W metodzie elektrycznej wykorzystującej moduł Peltiera (Rys. 7.13), elementem na którym obserwuje się matowienie powierzchni jest szklana lub wykonana z polerowanego metalu płytka. Aby usprawnić przepływ ciepła, płytkę przykleja się do modułu Peltiera za pomocą specjalnej, termoprzewodzącej pasty. Przepuszczając przez moduł Peltiera prąd powoduje się ochładzanie jednej strony a ogrzewanie drugiej (ta strona musi być dodatkowo chłodzona, np. wentylatorem). Obserwując powierzchnię płytki określić można moment, w którym zacznie się na niej osadzać para wodna z powietrza. Temperaturę punktu rosy odczytuje się z termometru (4) przyklejonego do płytki. Podczas pomiaru należy zwrócić uwagę, aby spadek temperatury nie był zbyt szybki, gdyż opóźnienie czujnika termometru może spowodować duży błąd pomiaru.

W czujnikach przemysłowych, opartych na modułach Peltiera (wykorzystujących zjawisko Peltiera), odczyt punktu rosy odbywa się za pomocą dodatkowego układu optycznego składającego się z diody i fotodetektora. Spadek natężenia światła odbitego od płytki jest sygnałem rozpoczęcia się kondensacji pary wodnej.

Wilgotność względną gazu obliczyć można wykorzystując następujący wzór

$$T_{pr} = \sqrt[8]{\frac{\phi}{100}} \cdot [112 + 0.9 \cdot T] + 0.1 \cdot T - 112 \quad , \quad (7.20)$$

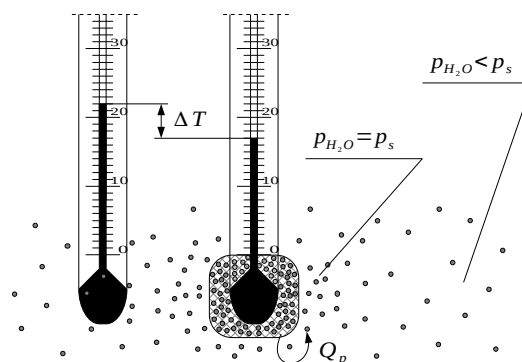
gdzie: T_{pr} - temperatura punktu rosy [°C], ϕ - wilgotność względna [%], T - temperatura gazu [°C].

Wzór (7.20) wiąże temperaturę punktu rosy z wilgotnością względną. Mając jeden z tych parametrów można wyznaczyć drugi.

7.2.10 Pomiar wilgotności metodami psychrometrycznymi

Istotą metody jest pomiar różnicy wskazań termometru suchego i mokrego (tzw. różnicy psychrometrycznej), umieszczonych w wilgotnym gazie. Przyrządy oparte na tej metodzie noszą nazwę psychrometrów.

Psychrometr składa się z dwóch jednakowych termometrów, przy czym naczynie z cieczą termometryczną jednego z nich owinięte jest warstwą mokrego materiału higroskopijnego, np. gazy, waty lub tkaniny (Rys. 7.14). Pomiar opiera się na założeniu, że w warstwie gazu graniczącej bezpośrednio z termometrem mokrym ustali się stan nasycenia parą wodną ($p_{pw} = p_s$). Na skutek różnicy ciśnień cząstkowych pary wodnej w tej warstwie oraz w otoczeniu (w którym $p_{H_2O} < p_s$) rozpocznie się proces odparowywania. Ciepło parowania Q_p zużyte na odparowanie części wody do otoczenia obniży temperaturę warstwy, przez co wskazanie termometru mokrego będzie niższe. Różnica wskazań ΔT zależy od ciśnienia cząstkowego pary wodnej i maleje wraz ze wzrostem wilgotności powietrza. W przypadku skrajnym, gdy gaz jest nasycony, oba termometry wskazują taką samą temperaturę.



Rys. 7.14 Istota metody psychrometrycznej

Do wyznaczania wilgotności powietrza dla temperatury do 50 [°C] można stosować wzór Sprunga

$$\phi = \frac{p_{sm} - A \cdot (T_s - T_m) \cdot p_b}{p_{ss}} \cdot 100\% \quad , \quad (7.21)$$

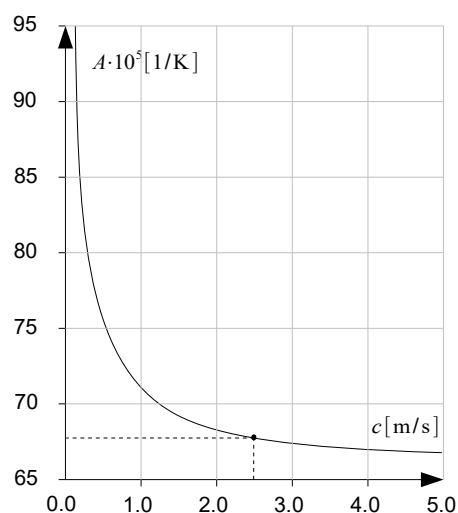
gdzie: p_{sm} - ciśnienie nasycenia pary wodnej w temperaturze termometru mokrego [Pa], p_{ss} - ciśnienie nasycenia pary wodnej w temperaturze termometru suchego [Pa], p_b - ciśnienie barometryczne [Pa], T_m - temperatura wskazywana przez termometr mokry [°C], T_s - temperatura wskazywana przez termometr suchy [°C], A - stała psychrometru [1/K].

Stała psychrometru zależy głównie od rodzaju gazu i od prędkości przepływu tego gazu wokół termometru mokrego (Rys. 7.15). Dla powietrza stałą psychrometru wyznaczyć można ze wzoru empirycznego

$$A = \left(65 + \frac{6.75}{c} \right) \cdot 10^{-5}, \quad (7.22)$$

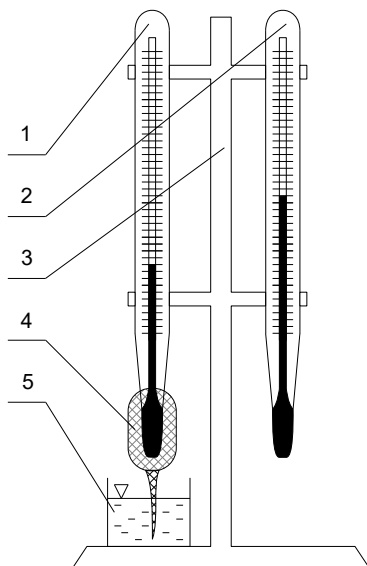
gdzie: c - średnia prędkość przepływu gazu wokół czujnika termometru mokrego [m/s].

Rys. 7.15 Zależność stałej psychrometrycznej od prędkości przepływu powietrza



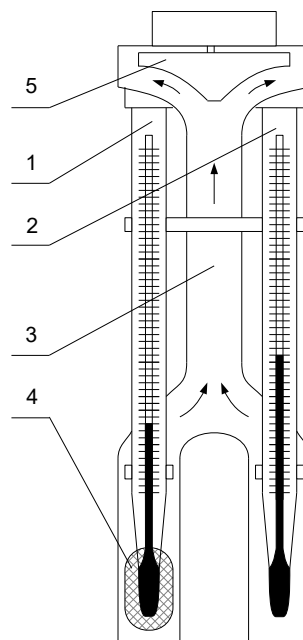
Zależnie od kwestii dotyczących wspomnianej wyżej prędkości przepływu rozróżnia się psychrometry Augusta oraz Assmanna. W psychrometrze Augusta (Rys. 7.16) ruch powietrza wokół termometrów nie jest unormowany i w pomieszczeniach zamkniętych wynika głównie z konwekcji naturalnej cząsteczek powietrza. Zazwyczaj zakłada się, że prędkość powietrza w otoczeniu termometru mokrego wynosi 0.5 [m/s] (dla tej prędkości

$A = 78.5 \cdot 10^{-5}$ [1/K]). Jest to przybliżenie prowadzące do znacznych błędów, dochodzących nawet do 15%, przez co psychrometry Augusta nadają się tylko do pomiarów orientacyjnych. W psychrometrze Assmanna (Rys. 7.17) ruch powietrza jest wymuszony przez wmontowany w urządzenie wentylator i ma zawsze określoną wartość – najczęściej 2.5 [m/s]. Przy takiej prędkości stała A wynosi $67.7 \cdot 10^{-5}$ [1/K]. W psychrometrze Assmanna wykorzystuje się spostrzeżenie, że wrażliwość stałej psychrometru na zmianę prędkości wokół termometru mokrego spada wraz ze wzrostem tej prędkości (Rys. 7.15). Przy odpowiednio dużej prędkości krzywa jest na tyle płaska, że błąd pomiarowy spada nawet do około $\pm 1\%$. Prosta budowa, duża dokładność i łatwość w użyciu sprawiają, że psychrometry Assmanna są miernikami popularnymi, często spotykanymi w laboratoriach.



Rys. 7.16 Psychrometr Augusta:

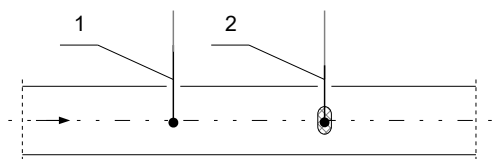
1 – termometr mokry, 2 – termometr suchy, 3 – stojak,
4 – warstwa higroskopijna, 5 – naczynie z wodą destylowaną



Rys. 7.17 Psychrometr Assmanna:

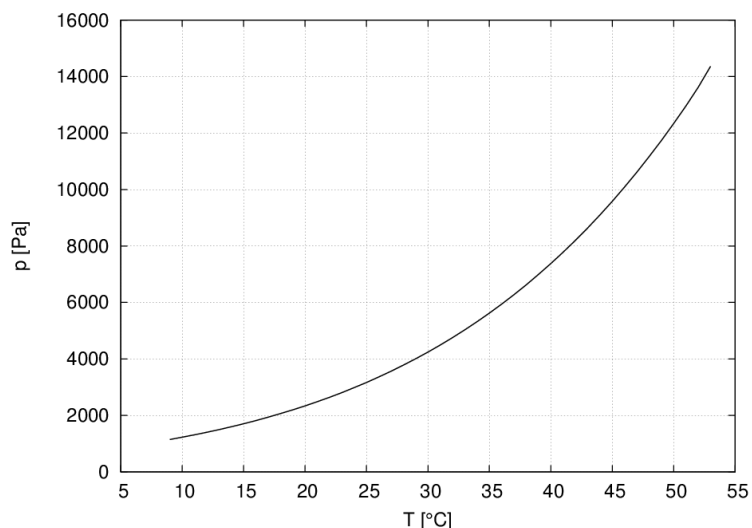
1 – termometr mokry, 2 – termometr suchy,
3 – obudowa z kanałami przepływowymi,
4 – warstwa higroskopijna, 5 – wentylator

Metoda psychrometryczna nadaje się do pomiaru wilgotności w kanałach i rurociągach (Rys. 7.18). Należy jednak pamiętać, aby termometr suchy znajdował się w górze przepływu oraz, aby powłoka termometru mokrego była cały czas wilgotna. Dodatkowo, dowolną metodą, należy zmierzyć średnią prędkość powietrza.



Rys. 7.18 Pomiar psychrometryczny w kanale:
1 – termometr suchy, 2 – termometr mokry

T	p_s	T	p_s	T	p_s
[°C]	[Pa]	[°C]	[Pa]	[°C]	[Pa]
9	1147	24	2982	39	6991
10	1227	25	3166	40	7375
11	1312	26	3360	41	7777
12	1402	27	3563	42	8198
13	1497	28	3779	43	8639
14	1597	29	4004	44	9100
15	1704	30	4242	45	9582
16	1817	31	4491	46	10086
17	1936	32	4754	47	10612
18	2063	33	5029	48	11162
19	2196	34	5318	49	11736
20	2337	35	5622	50	12335
21	2486	36	5940	51	12960
22	2642	37	6274	52	13620
23	2808	38	6624	53	14360

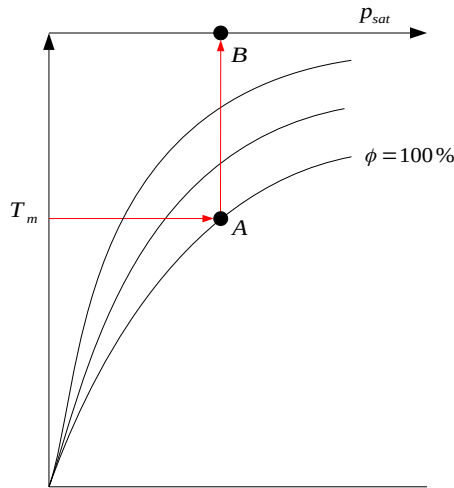


Rys. 7.19 Tabela i wykres ciśnienia nasycenia pary wodnej w funkcji temperatury

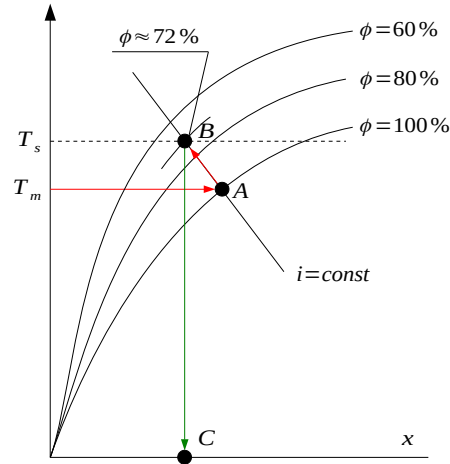
W metodzie psychrometrycznej wilgotność względną określić można na trzy sposoby:

- za pomocą wzoru Sprunga (7.21). Stosowanie tej metody wymaga określenia ciśnienia barometrycznego oraz stałej psychrometrycznej. Ciśnienie atmosferyczne można zmierzyć za pomocą barometru lub alternatywnie przyjąć wartość średnią dla Polski, wynoszącą 745 [mm Hg] (99308.5 [Pa]). Stała psychrometryczną wyznacza się ze wzoru (7.22), przyjmując $c=0.5$ [m/s] dla psychrometru Augusta oraz $c=2.5$ [m/s] dla psychrometru Assmanna. Wzór Sprunga wymaga jeszcze znajomości wartości ciśnienia nasycenia w temperaturze termometru suchego i mokrego. Wartość tę można odczytać z tablic par nasyconych (Rys. 7.19) lub z wykresu Moliera (Rys. 7.25). Aby odczytać ciśnienie nasycenia z wykresu Moliera (Rys. 7.20), należy na osi temperatur (po lewej) znaleźć pożądaną wartość temperatury, a następnie poprowadzić z niej w prawo linię poziomą, aż do przecięcia się z krzywą $\phi=100$ (punkt A). Otrzymany punkt odpowiada parametrom pary nasyconej. Ciśnienie nasycenia wyznacza się prowadząc z tego punktu linię pionową aż do osi znajdującej się na górze wykresu (punkt B). Z osi tej odczytuje się poszukiwaną wartość ciśnienia pary wodnej.
- za pomocą gotowych tablic lub wykresów psychrometrycznych, przy czym tablice te są inne dla psychrometru Augusta (Rys. 7.23) a inne dla Assmanna (Rys. 7.24). Odczyt polega na tym, że z osi poziomej, z punktu odpowiadającego temperaturze wskazywanej przez termometr suchy, prowadzi się linię pionową, aż do jej przecięcia z krzywą odpowiadającą zmierzonej różnicy psychrometrycznej ΔT . Z punktu przecięcia prowadzi się następnie linię poziomą – jej przecięcie z osią wilgotności względnej wskaże poszukiwaną wartość.

- z wykresu Moliera. W tym celu (Rys. 7.21) należy na osi temperatur (po lewej) znaleźć wartość temperatury odpowiadającą wskazaniu termometru mokrego, a następnie poprowadzić z niej w prawo linię poziomą, aż do przecięcia się z krzywą $\phi=100$ (punkt A). Otrzymany punkt odpowiada parametrom pary nasyconej. Z punktu przecięcia prowadzi się następnie linię równoległą do linii stałych entalpii (wyjątkowo, entalpia jest tu oznaczona symbolem i), aż do osiągnięcia izolinii temperatur, odpowiadającej wskazaniu termometru suchego. Tak otrzymany punkt (B) pozwala na odczyt wilgotności względnej, na podstawie krzywych stałych wartości wilgotności względnej.



Rys. 7.20 Sposób odczytywania z wykresu Moliera ciśnienia nasyconego pary wodnej



Rys. 7.21 Sposób odczytywania z wykresu Moliera wilgotności względnej oraz zawartości wilgoci

Ze względu na niebyt ściśle założenie o przemianie adiabatycznej oraz ze względu na nierównomierność procesu wymiany ciepła, termometr mokry wskazuje zawsze temperaturę nieco wyższą niż temperatura odpowiadająca stanowi pełnego nasycenia. Błąd ten można skorygować za pomocą wykresu przedstawionego na Rys. 7.22. Aby to zrobić, należy na osi poziomej odszukać wartość temperatury wskazywaną przez termometr mokry, a następnie poprowadzić linię pionową, aż do jej przecięcia z krzywą reprezentującą odpowiednią prędkość przepływu powietrza. Prowadząc poziomą linię z punktu przecięcia, na osi pionowej odczytuje się wartość błędu B . Znając wartość błędu, rzeczywistą temperaturę nasycenia w warstwie granicznej można wyliczyć ze wzoru

$$T_m' = T_m - \frac{B}{100} \cdot (\Delta T) \quad (7.23)$$

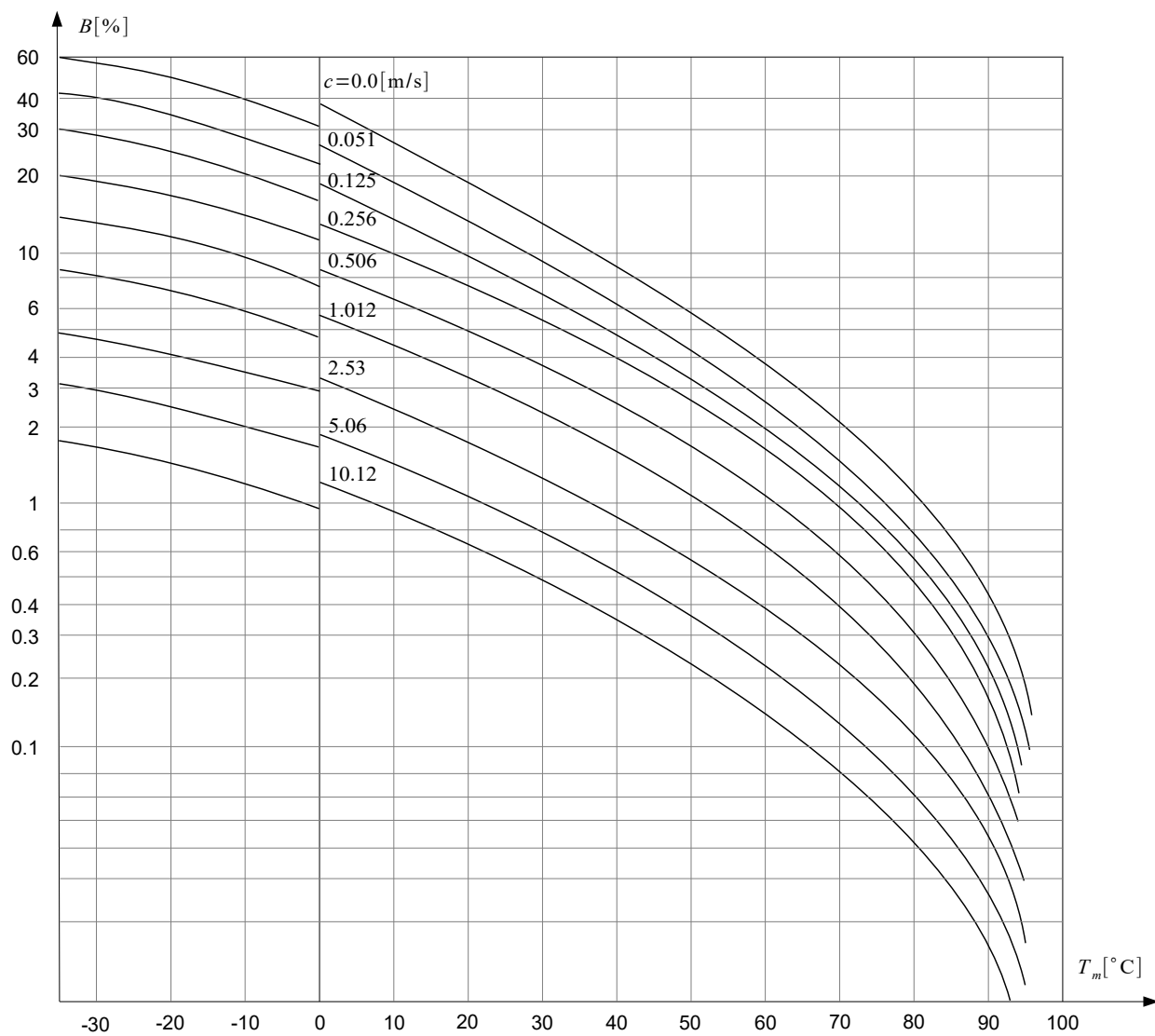
Następnie powtarza się procedurę wyznaczania wilgotności z wykresu Moliera, rozpoczynając jednak tym razem nie od wartości T_m , ale od T_m' . Okazuje się, że wilgotność względna po korekcie ma wartość nieco wyższą niż w przypadku bez korekty.

7.2.11 Pomiar wilgotności metodą mikrofalową

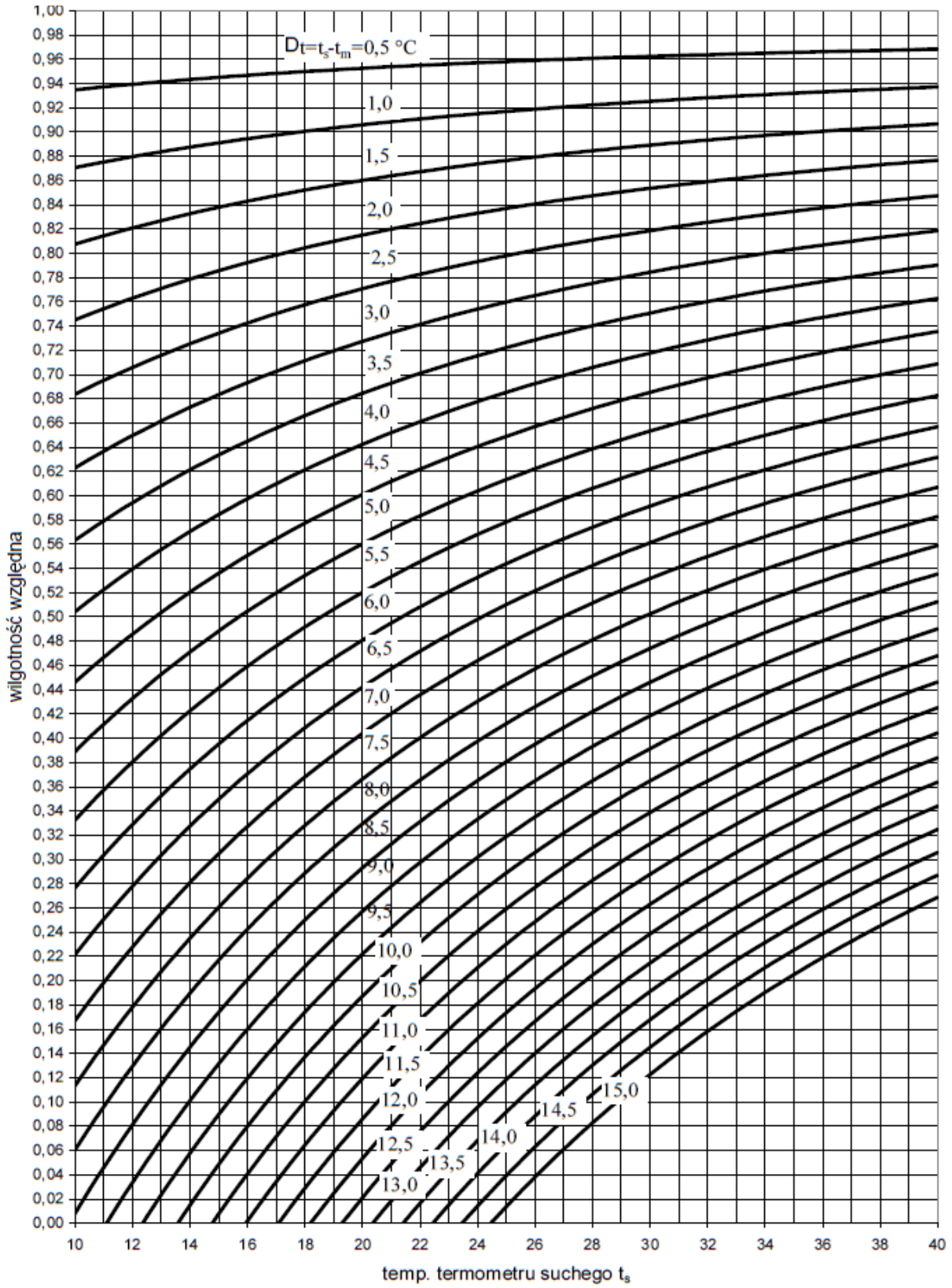
Istotą metody jest pomiar stopnia absorpcji mikrofal przez cząsteczki wody znajdujące się w powietrzu.

Właściwości dielektryczne powietrza (przenikalność dielektryczna) zależą od koncentracji i aktywności dipoli elektrycznych, od temperatury oddziałującej na ruch cząsteczek oraz od ich ustawienia zgodnie ze zmieniającym się polem elektrycznym. Cząsteczki wody są dipolami, które przy braku pola zewnętrznego na skutek ruchów cieplnych pozostają nieuporządkowane. Kiedy zewnętrzne pole zostaje przyłożone do materiału dielektrycznego, energia tego pola ulega rozproszeniu, co związane jest z polaryzacją dielektryka. Wilgotność określa się mierząc stopień absorpcji energii mikrofal w powietrzu.

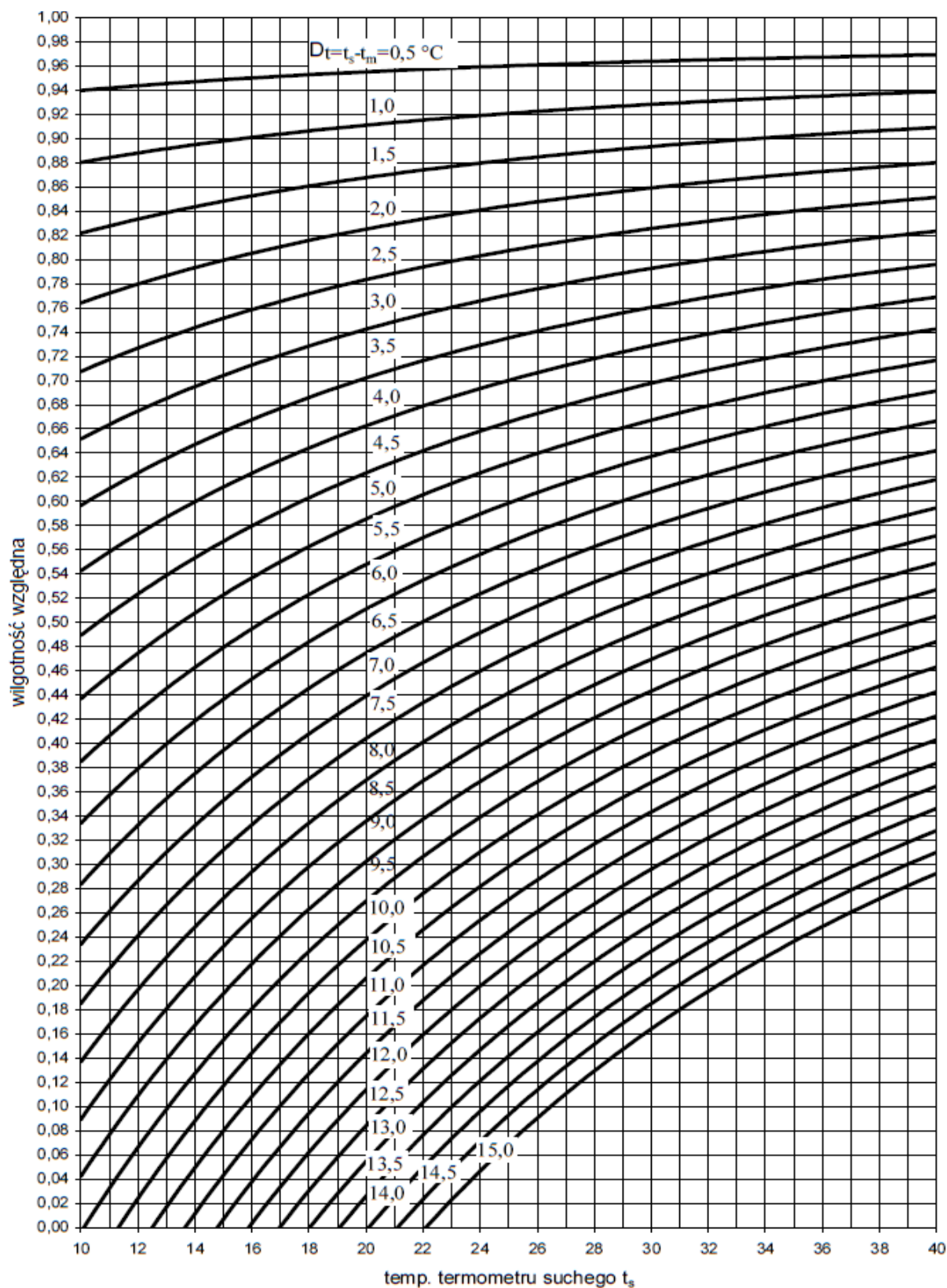
Układ pomiarowy w metodzie mikrofalowej składa się z nadajnika i odbiornika, pomiędzy którymi znajduje się warstwa mierzonego powietrza. Zależnie od konstrukcji, miernikami mikrofalowymi mierzyć można wilgotność powietrza atmosferycznego lub też wilgotność gazów przepływających przez rury i kanały.



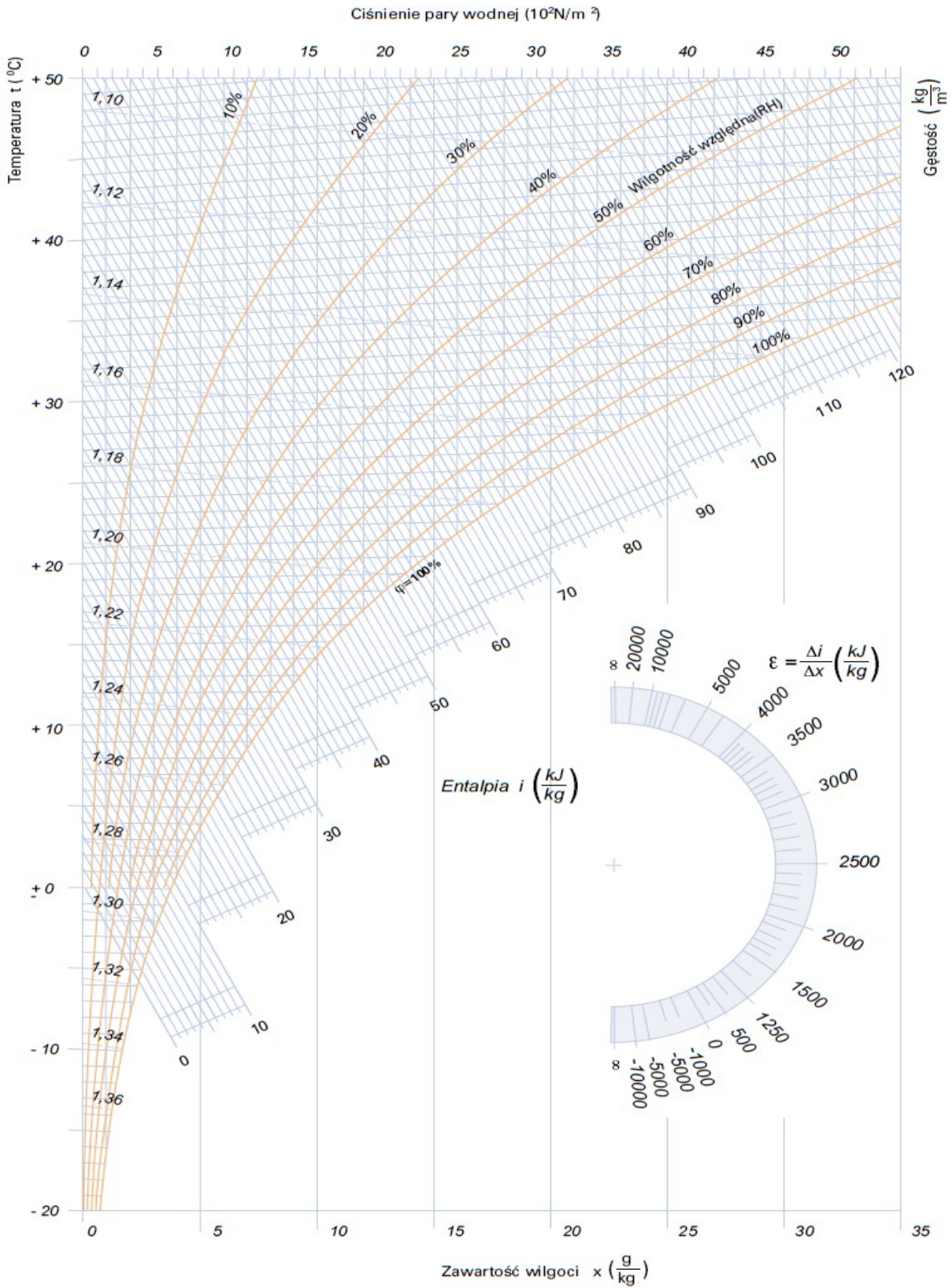
Rys. 7.22 Wykres błędów dla wskazań psychrometrów



Rys. 7.23 Wykres psychrometryczny dla psychrometru Augusta



Rys. 7.24 Wykres psychrometryczny dla psychrometru Assmanna



Rys. 7.25 Wykres Molliera
 [http://wentylacja.com.pl/Attachment/molier-pdf-2176]

Część B
Eksperymentalne potwierdzenie zasad termodynamiki

8 Badanie podstawowych praw gazowych

8.1 Wprowadzenie

Gaz doskonały (idealny) – abstrakcyjny, matematyczny model gazu spełniający następujące warunki:

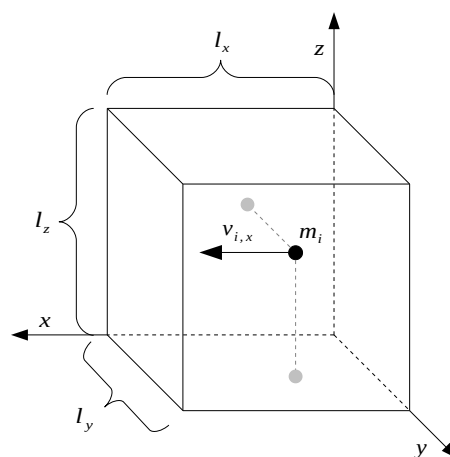
- cząstki gazu znajdują się w ciągłym chaotycznym ruchu,
- cząstki gazu nie posiadają objętości (są nieskończenie małe),
- cząsteczki gazu posiadają masę,
- cząstki gazu nie oddziałują na siebie z wyjątkiem momentów zderzeń,
- zderzenia cząstek są idealnie sprężyste (pomija się lepkość),
- połączenia atomów w cząsteczkach są sztywne (pomija się drgania atomów w cząstce),
- ciepło właściwe nie zależy od temperatury i ciśnienia.

Gaz pół-doskonały – model gazu uwzględniający występowanie drgań atomów. Ciepło właściwe gazu pół-doskonałego jest funkcją temperatury. Pozostałe warunki są takie same jak dla gazu doskonałego.

Gaz rzeczywisty – model gazu nie dopuszczający żadnych uproszczeń; uwzględnia wszystkie czynniki pominięte w modelu gazu doskonałego. Gaz rzeczywisty zachowuje się jak gaz doskonały gdy ma małą gęstość i umiarkowaną temperaturę. W wyższych temperaturach (ale nadal przy małych gęstościach) gaz rzeczywisty można traktować jako gaz pół-doskonały.

Teoria kinetyczna gazu (kinetyczno-molekularna) – teoria pozwalająca łączyć kinematyczne wielkości dotyczące pojedynczych cząstek gazu z termodynamicznymi parametrami takimi jak ciśnienie czy temperatura. Teoria opiera się na następujących założeniach:

- gaz składa się z cząsteczek (atomów) będących w nieustającym, przypadkowym ruchu;
- cząsteczki (atomy) można traktować jako punkty bezwymiarowe;
- zderzenia cząsteczek i atomów są zderzeniami sprężystymi.



Rys. 8.1 Ilustracja do teorii kinetycznej gazu

Na rysunku 8.1 przedstawiono elementarną objętość V , wewnątrz której cząstka i o masie m_i porusza się z prędkością $v_{i,x}$ w kierunku x . Jeżeli cząstka ta dotrze do ścianki, a następnie ulegnie sprężystemu odbiciu (bez strat pędu), to jej pęd $p_{i,x}$ ulegnie zmianie o wartość

$$\Delta p_{i,x} = m_i \cdot v_{i,x} - (-m_i \cdot v_{i,x}) = 2 \cdot m_i \cdot v_{i,x} \quad (8.1)$$

Ponieważ długość drogi na kierunku x wynosi l_x , to czas t jaki upłynie do ponownego uderzenia w tę samą ściankę

$$t = \frac{2 \cdot l_x}{v_{i,x}} = \frac{1}{f} \quad (8.2)$$

gdzie f jest częstością zderzeń i -tej cząstki ze ścianką [Hz].

Sumaryczna zmiana pędu i -tej cząstki w jednostce czasu zależy od częstości zderzeń f , a zatem

$$\sum \Delta p_{i,x} = f \cdot 2 \cdot m_i \cdot v_{i,x} = \frac{v_{i,x}}{2 \cdot l_x} \cdot 2 \cdot m_i \cdot v_{i,x} = \frac{m_i \cdot v_{i,x}^2}{l_x} \quad (8.3)$$

Zgodnie z II Zasadą Dynamiki, do zmiany pędu ciała potrzebna jest siła. W tym przypadku jest to siła z jaką ścianka działa na cząsteczkę podczas zderzenia. A skoro ścianka działa na cząsteczkę gazu, to, zgodnie z III Zasadą Dynamiki, cząsteczka ta z taką samą siłą oddziałuje na ściankę, a zatem

$$\sum \Delta p_{i,x} = \frac{m_i \cdot v_{i,x}^2}{l_x} = F_{i,x} \quad (8.4)$$

Ponieważ w rozpatrywanej objętości znajduje się więcej cząstek, to siła ta musi zostać odpowiednio powiększona:

$$F_x = N \cdot \frac{m_i \cdot v_{i,x}^2}{l_x} \quad (8.5)$$

gdzie: F_x - sumaryczna siła wywierana przez wszystkie cząstki na pojedynczą ściankę prostopadłą do osi x [N], N - całkowita liczba cząstek gazu w objętości V [-].

Wykorzystując ogólny związek między składowymi prędkościami a jej wartością wypadkową

$$v_i^2 = v_{i,x}^2 + v_{i,y}^2 + v_{i,z}^2 \quad (8.6)$$

oraz pamiętając, że żaden kierunek przestrzenny nie jest uprzywilejowany

$$v_{i,x} = v_{i,y} = v_{i,z} \quad (8.7)$$

można uzyskać następujące zależności

$$v_{i,x}^2 = \frac{1}{3} \cdot v_i^2 \quad , \quad v_{i,y}^2 = \frac{1}{3} \cdot v_i^2 \quad , \quad v_{i,z}^2 = \frac{1}{3} \cdot v_i^2 \quad (8.8)$$

Wstawiając pierwszą z tych zależności do wzoru (8.5) otrzyma się wyrażenie

$$F_x = \frac{N \cdot m_i \cdot v_i^2}{3 \cdot l_x} \quad (8.9)$$

Siła ta odniesiona do jednostki powierzchni jest miarą ciśnienia wywieranego przez gaz na ścianę

$$p_x = \frac{F_x}{A_x} = \frac{F_x}{l_y \cdot l_z} = \frac{N \cdot m_i \cdot v_i^2}{3 \cdot l_x \cdot l_y \cdot l_z} \quad (8.10)$$

lub

$$p_x = \frac{N \cdot m_i \cdot v_i^2}{3 \cdot V} \quad (8.11)$$

Wykonując takie same rozważania dla pozostałych kierunków przestrzennych okaże się, że wynik jest identyczny. Oznacza to, że ciśnienie wywierane przez płyn na ścianki naczynia nie zależy od kierunku (co jest zgodne z prawem Eulera), a zatem

$$p = \frac{N \cdot m_i \cdot v_i^2}{3 \cdot V} \quad (8.12)$$

lub

$$p \cdot V = \frac{1}{3} \cdot N \cdot m_i \cdot v_i^2 \quad . \quad (8.13)$$

Wzór (8.13) można przekształcić tak, aby ujawniło się w nim wyrażenie opisujące energię kinetyczną i-tej cząstki

$$p \cdot V = \frac{1}{3} \cdot N \cdot 2 \cdot \left(\frac{m_i \cdot v_i^2}{2} \right) \quad . \quad (8.14)$$

Kinetyczna teoria gazów zakłada, że energia kinetyczna cząstek jest proporcjonalna do temperatury bezwzględnej (czyli, że w temperaturze zera absolutnego zanika wszelki ruch cząstek). Zależność tę zapisuje się następująco

$$E_{k,i} = \frac{m_i \cdot v_i^2}{2} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \quad , \quad (8.15)$$

gdzie: $k = 1.3806 \cdot 10^{-23}$ - stała Boltzmanna [J/K].

Wprowadzając powyższe wyrażenie do wzoru (8.14) uzyskuje się formułę

$$p \cdot V = N \cdot k \cdot T \quad . \quad (8.16)$$

Wykorzystując wzór (8.23) uzyskuje się wyrażenie równoważne

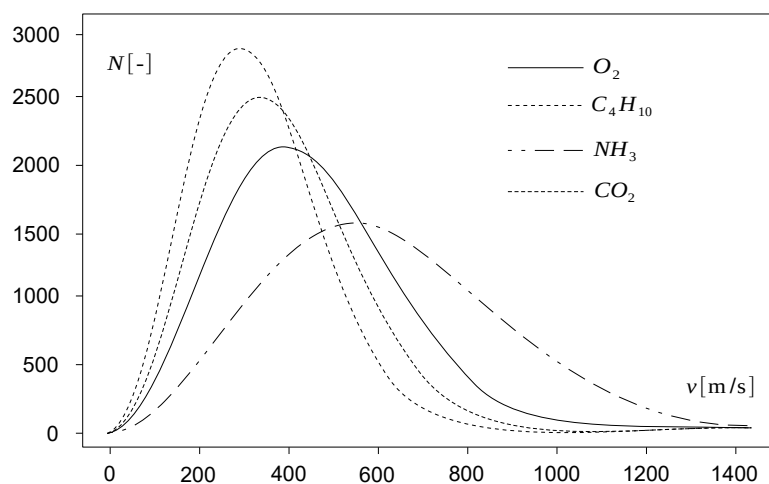
$$p \cdot V = n \cdot N_A \cdot k \cdot T \quad , \quad (8.17)$$

lub

$$p \cdot V = n \cdot R_u \cdot T \quad , \quad (8.18)$$

gdzie: $R_u = N_A \cdot k = 8.314472 \pm 0.000015$ - uniwersalna stała gazowa [J/(mol·K)].

Uzyskana zależność nosi nazwę równania stanu gazu doskonałego lub równania Clapeyrona (inne spotykane nazwy to równanie Clausiusa-Clapeyrona lub równanie Mendelejewa-Clapeyrona).



Rys. 8.2 Rozkład Maxwella dla tlenu, butanu, amoniaku i dwutlenku węgla w temperaturze 20 [°C]

Układ okresowy pierwiastków chemicznych

		1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18	
		1,00794		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18	
		1H		2He		3Li		4Be		5B		6C		7N		8O		9F		10Ne		11Na		12Mg		13Al		14Si		15P		16S		17Cl		18Ar	
		Wodór		Beryl		Lit		Wapń		Tytan		Wanad		Chrom		Mangan		Żelazo		Kobalt		Nikiel		Miedź		Cynk		Gal		German		Arsen		Selen		Brom	
		K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr	
		Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe	
		Cs		Ba		La		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn	
		Fr		Ra		Ac		Rf		Db		Sg		Bh		Hs		Mt		Ds		Rg		Cn		Nh		Fl		Lv		Uu		Uuo			
		Francjum		Radium		Actynium		Rutherfordium		Dubnium		Seaborgium		Bohr		Hassium		Meitnerium		Darmstadtium		Roentgenium		Copernicium		Flerovium		Livermorium		Ununseptium		Ununoctium					
		1,00794	4,002602	6,941	9,012182	22,98976928	24,305	39,0983	40,078	47,867	50,9415	51,9961	54,938045	55,845	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	
		1,00794	4,002602	6,941	9,012182	22,98976928	24,305	39,0983	40,078	47,867	50,9415	51,9961	54,938045	55,845	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	
		1,00794	4,002602	6,941	9,012182	22,98976928	24,305	39,0983	40,078	47,867	50,9415	51,9961	54,938045	55,845	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195
		1,00794	4,002602	6,941	9,012182	22,98976928	24,305	39,0983	40,078	47,867	50,9415	51,9961	54,938045	55,845	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195	58,933195

masa atomowa

Symbol

liczba atomowa

nazwa

2	K	E	L	L
8	L	L	L	L
18	M	K	K	K
32	N	T	T	T
18	O	R	R	R
1	P	O	O	O
		N	N	N
		Y	Y	Y



© 2012 www.gim2jaslo.edu.pl

Dla pierwiastków nie posiadających stabilnych izotopów podano w nawiasach liczbę masową izotopu o najdłuższym czasie połowicznego rozkładu.

Źródło: Ptable.com

Rys. 8.3 Układ okresowy pierwiastków
<http://www.gim2jaslo.edu.pl/konkursy/ignacy1853/pulpit.php>

Rozkład Maxwella – równanie określające, jaka część ogólnej liczby cząsteczek gazu doskonałego porusza się w danej temperaturze z określoną prędkością przy założeniu równowagi termicznej tego gazu (Rys. 8.2). Zależność ta ma charakter rozkładu gęstości prawdopodobieństwa

$$f(v_i) = 4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{m_i}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v_i^2 \cdot \exp \left(- \frac{\frac{1}{2} \cdot m_i \cdot v_i^2}{k \cdot T} \right), \quad (8.19)$$

gdzie: v_i - prędkość i-tej cząsteczki [m/s], m_i - masa i-tej cząsteczki [kg], k - stała Boltzmanna [J/K].

Równanie stanu – równanie określające związki między zmiennymi niezależnymi w izolowanym układzie termodynamicznym. Zazwyczaj za zmienne niezależne przyjmuje się gęstość (lub objętość właściwą) oraz temperaturę, wówczas

$$p = p(\rho, T) \quad \text{lub} \quad p = p(v, T), \quad (8.20)$$

gdzie: p - ciśnienie czynnika [Pa], ρ - gęstość czynnika [kg/m³], v - objętość właściwa czynnika [m³/kg], T - temperatura [K].

Prawo Avogadra – prawo stanowiące, że w tych samych warunkach fizycznych – przy takim samym ciśnieniu i temperaturze – w równych objętościach gazu znajduje się taka sama liczba cząstek. Prawo Avogadra jest prawem przybliżonym, zależnym od podobieństwa porównywanych gazów do gazu doskonałego.

Mol – ilość substancji posiadająca tyle cząstek (atomów, cząsteczek, jonów, elektronów i innych indywiduów), ile jest atomów w 12 gramach węgla ¹²C (przy założeniu, że węgiel jest w stanie niezwiązany chemicznie, w spoczynku, a jego atomy nie znajdują się w stanie wzbudzenia).

Oprócz mola, miarami ilości substancji może być: masa (kilogram), masa jednostkowa, czyli gęstość (kilogram na metr sześcienny), objętość (metr sześcienny), objętość właściwa (metr sześcienny na kilogram).

Liczba Avogadra (stała Avogadra) – liczba cząstek w 1 molu substancji składającej się z tychże cząstek

$$N_A = 6.02214179 \pm 0.00000030 \times 10^{23}. \quad (8.21)$$

Jeżeli substancją jest pierwiastek lub związek chemiczny o określonej masie molowej M , wówczas liczność materii w molach jest równa

$$n = \frac{m}{M}, \quad (8.22)$$

gdzie m jest masą substancji [kg] a n liczbą moli [mol].

Liczność materii w molach można także wyrazić wzorem

$$n = \frac{N}{N_A}, \quad (8.23)$$

gdzie: N - całkowita liczba cząstek substancji [-], N_A - liczba (stała) Avogadra [1/mol].

Jednostka masy atomowej – masa referencyjna (wzorcowa), równa 1/12 masy izotopu węgla ¹²C :

$$u = 1.66057 \cdot 10^{-24}. \quad (8.24)$$

Jednostką masy referencyjnej jest [g/u].

Masa atomowa – masa atomu wyrażona w jednostkach masy atomowej (liczba określająca, ile razy masa jednego atomu danego pierwiastka chemicznego jest większa od masy referencyjnej)

$$M_A = \frac{m_A}{u} = m_A \cdot N_A \quad , \quad (8.25)$$

gdzie: M_A - masa atomowa [u], m_A - masa atomu [g], u - masa referencyjna [g/u].

Masa atomowa tradycyjnie podawana jest w układzie okresowym pierwiastków (Rys. 8.3).

Masa cząsteczkowa – suma mas atomów wchodzących w skład cząsteczki wyrażona w jednostkach masy atomowych (liczba określająca, ile razy masa jednej cząsteczki danej substancji jest większa od masy referencyjnej)

$$M_C = \frac{m_C}{u} = m_C \cdot N_A \quad , \quad (8.26)$$

gdzie: M_C - masa cząsteczkowa [u], m_C - masa cząsteczki [g], u - masa referencyjna [g/u].

Masa molowa – masa 1 mola molekuł (atomów, cząsteczek, jonów itp.) wyrażona w gramach na mol. Masa molowa równa jest liczbowo masie atomowej lub cząsteczkowej danej substancji.

Aby obliczyć masę cząsteczkową lub masę molową trzeba znać wzór chemiczny substancji.

Uniwersalna stała gazowa – stała fizyczna równa pracy wykonanej przez 1 mol gazu doskonałego podgrzewanego o 1 kelwin (stopień Celsjusza) podczas przemiany izobarycznej. Wartość stałej

$$R_u = 8.3144621 \quad . \quad (8.27)$$

Jednostką uniwersalnej stałej gazowej jest [J/(mol·K)]

Dla gazu doskonałego, uniwersalna stała gazowa jest równa różnicy ciepła właściwego molowego przy stałej objętości oraz przy stałym ciśnieniu (patrz Rozdział 9)

$$R_u = C_p - C_V \quad . \quad (8.28)$$

Indywidualna stała gazowa – stała fizyczna równa pracy wykonanej przez 1 kilogram gazu doskonałego podgrzewanego o 1 kelwin (stopień Celsjusza) podczas przemiany izobarycznej. Jednostką indywidualnej stałej gazowej jest [J/(kg·K)].

Dla gazu doskonałego, indywidualna stała gazowa jest równa różnicy między ciepłem właściwym przy stałej objętości a ciepłem właściwym przy stałym ciśnieniu (patrz Rozdział 9 oraz Tabela 8.1)

$$R_i = c_p - c_V \quad . \quad (8.29)$$

Pomiędzy uniwersalną a indywidualną stałą gazową występuje związek

$$R_u = R_i \cdot M \quad , \quad (8.30)$$

gdzie: M - masa molowa gazu [kg/kmol].

8.2 Prawo Gay-Lussaca

Prawo Gay-Lussaca opisuje zachowanie gazu doskonałego w przemianie izobarycznej (przy stałym ciśnieniu). Prawo stanowi, że przy stałym ciśnieniu, objętość danej masy gazu jest wprost proporcjonalna do temperatury względnej (parametry obliczane są względem warunków normalnych – Rys. 8.4):

$$V_T = V_0 + V_0 \cdot \alpha \cdot T = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot T) \quad , \quad \text{dla } p = \text{const} \quad , \quad (8.31)$$

gdzie: V_T - objętość gazu w temperaturze T [°C], V_0 - objętość gazu w temperaturze $T_0 = 0$ [°C],
 α - temperaturowy współczynnik rozszerzalności objętościowej (jest taki sam dla wszystkich gazów i wynosi $1/273.15$ [1/°C]).

Prawo Gay-Lussaca zapisać można bardziej ogólnie, dla dowolnych dwóch stanów gazu, wówczas

$$V_2 = V_1 + V_1 \cdot \alpha \cdot \Delta T_{2-1} = V_1 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T_{2-1}) \quad . \quad (8.32)$$

Po wprowadzeniu do wzoru (8.31) pojęcia temperatury bezwzględnej oraz podstawieniu wartości temperaturowego współczynnika rozszerzalności objętościowej

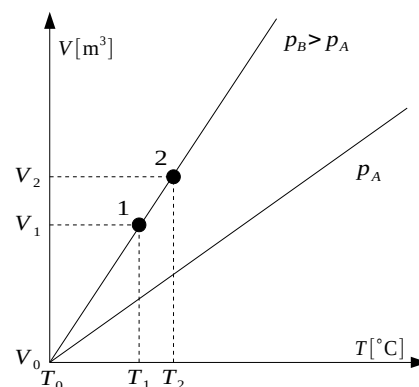
$$V_T = V_0 \cdot \left(1 + \frac{T - 273.15}{273.15}\right) = V_0 \cdot \left(1 + \frac{T}{273.15} - 1\right) = V_0 \cdot \frac{T}{T_0} \quad , \quad (8.33)$$

lub ostatecznie

$$\frac{V_T}{T} = \frac{V_0}{T_0} \quad . \quad (8.34)$$

Porównując dwa stany w przemianie izobarycznej można zapisać

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad . \quad (8.35)$$



Rys. 8.4 Graficzna interpretacja prawa Gay-Lussaca

8.3 Prawo Charlesa

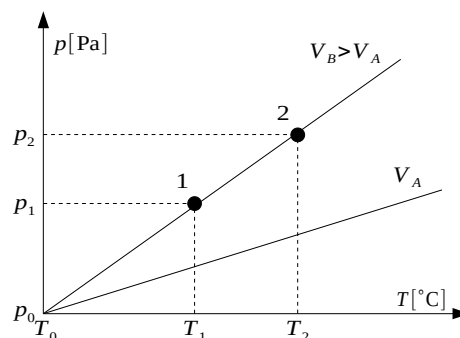
Prawo Charlesa opisuje zachowanie gazu doskonałego w przemianie izochorycznej (przy stałej objętości). Prawo to stanowi, że w stałej objętości ciśnienie danej masy gazu jest wprost proporcjonalne do temperatury względnej (parametry obliczane są względem warunków normalnych – Rys. 8.5):

$$p_T = p_0 + p_0 \cdot \beta \cdot T = p_0 \cdot (1 + \beta \cdot T) \quad , \quad \text{dla } V = \text{const} \quad , \quad (8.36)$$

gdzie: p_T - ciśnienie gazu w temperaturze T [°C],
 p_0 - ciśnienie gazu w temperaturze $T_0 = 0$ [°C],
 β - temperaturowy współczynnik ściśliwości (jest taki sam dla wszystkich gazów i wynosi $1/273.15$ [1/°C]).

Prawo Charlesa zapisać można bardziej ogólnie, dla dowolnych dwóch stanów gazu, wówczas

$$p_2 = p_1 + p_1 \cdot \beta \cdot \Delta T = p_1 \cdot (1 + \beta \cdot \Delta T_{2-1}) \quad . \quad (8.37)$$



Rys. 8.5 Graficzna interpretacja prawa Charlesa

Wprowadzając do wzoru (8.36) pojęcie temperatury bezwzględnej oraz podstawiając wartość współczynnika β

$$p_T = p_0 \cdot \left(1 + \frac{T - 273.15}{273.15}\right) = p_0 \cdot \left(1 + \frac{T}{273.15} - 1\right) = p_0 \cdot \frac{T}{T_0} \quad , \quad (8.38)$$

lub ostatecznie

$$\frac{p_T}{T} = \frac{p_0}{T_0} . \quad (8.39)$$

Porównując dwa stany w przemianie izochorycznej można zapisać

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} . \quad (8.40)$$

8.4 Prawo Boyle'a-Mariotte'a

Prawo Boyle'a-Mariotte'a opisuje zachowanie gazu doskonałego w przemianie izotermicznej (w stałej temperaturze). Stanowi ono, że w przemianie takiej iloczyn ciśnienia p i zajmowanej przez gaz doskonały objętości V jest stały (Rys. 8.6):

$$p \cdot V = const . \quad (8.41)$$

Porównując dwa stany w przemianie izotermicznej można zapisać (co graficznie wynika z symetrii hiperboli)

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 , \quad (8.42)$$

lub

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} , \quad (8.43)$$

co oznacza, że w stałej temperaturze objętość gazu jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia.

8.5 Równanie Clapeyrona

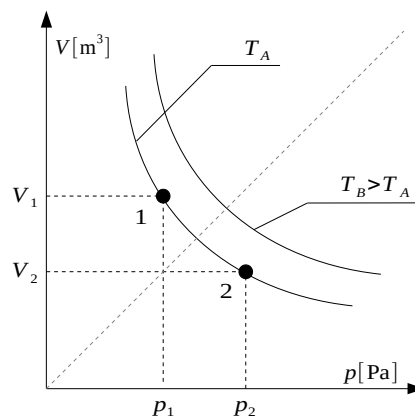
Równanie stanu zwane równaniem lub prawem Clapeyrona wyprowadzić można w oparciu o kinetyczną teorię gazów (co zostało przedstawione we wprowadzeniu) lub też bazując na innych podstawowych prawach gazowych. Niniejszy rozdział przedstawia drugą z tych możliwości.

Na Rysunku 8.7 przedstawiono dwie przemiany czynnika: izotermiczną i izobaryczną. Niech ilość substancji biorącej udział w przemianach równa jest 1 [mol].

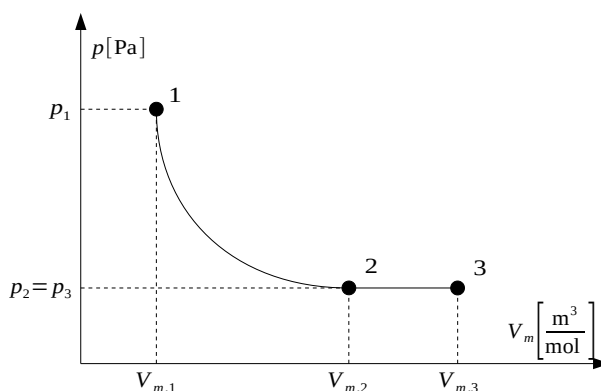
Dla przemiany izotermicznej 1-2 zastosować można prawo Boyle'a-Mariotte'a, wówczas

$$p_1 \cdot V_{m,1} = p_2 \cdot V_{m,2} , \quad (8.44)$$

gdzie V_m oznacza objętość molową (objętość 1 mola substancji) [m^3/mol].



Rys. 8.6 Graficzna interpretacja prawa Boyle'a-Mariotte'a



Rys. 8.7 Ilustracja do wyprowadzenia prawa Clapeyrona

Dla przemiany izobarycznej, dla punktów 2 i 3, można zastosować prawo Gay-Lussaca, a zatem

$$\frac{V_{m,2}}{V_{m,3}} = \frac{T_2}{T_3} \quad (8.45)$$

Wyznaczając $V_{m,2}$ ze wzoru (8.45) i wstawiając uzyskane wyrażenie do wzoru (8.44) otrzyma się formułę

$$p_1 \cdot V_{m,1} = p_2 \cdot V_{m,3} \cdot \frac{T_2}{T_3} \quad (8.46)$$

lub

$$\frac{p_1 \cdot V_{m,1}}{T_2} = \frac{p_2 \cdot V_{m,3}}{T_3} \quad (8.47)$$

Ponieważ $T_1 = T_2$ oraz $p_2 = p_3$, to

$$\frac{p_1 \cdot V_{m,1}}{T_1} = \frac{p_3 \cdot V_{m,3}}{T_3} \quad (8.48)$$

Zależność tę można uogólnić do postaci

$$\frac{p \cdot V_m}{T} = \text{const} = R_u \quad (8.49)$$

gdzie R_u jest uniwersalną stałą gazową [J/(mol·K)].

Ostateczne więc równanie stanu jednego mola substancji w przemianach 1-2-3 uzyska postać

$$p \cdot V_m = R_u \cdot T \quad (8.50)$$

Ponieważ objętość molowa

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (8.51)$$

to równanie dla dowolnej liczby moli substancji otrzyma postać

$$p \cdot V = n \cdot R_u \cdot T \quad (8.52)$$

Równanie to jest zgodne z równaniem (8.18).

Inne spotykane formy zapisu równania stanu zestawiono w Tabeli 8.2.

Tabela 8.2: Postacie równania Clapeyrona

Równanie stanu dla n moli gazu doskonałego	$p \cdot V = n \cdot R_u \cdot T$
Równanie stanu dla jednego mola gazu doskonałego	$p \cdot V_m = R_u \cdot T$
Równanie stanu dla m kilogramów gazu doskonałego	$p \cdot V = m \cdot R_i \cdot T$ lub $p = \rho \cdot R_i \cdot T$
Równanie stanu dla jednego kilograma gazu doskonałego	$p \cdot v = R_i \cdot T$

Tabela 8.1: Stałe charakterystyczne wybranych gazów

Substancja	Wzór	M	R_i	c_p	c_v
		[kg/kmol]	[J/(kg·K)]	[kJ/(kg·K)]	
Acetylen	C ₂ H ₂	26.038	319.31	1.610	1.289
Amoniak	NH ₃	17.031	488.19	2.056	1.560
Azot	N ₂	28.013	296.80	1.039	0.742
Azot powietrzny	-	28.150	295.36	1.030	0.737
Dwutlenek siarki	SO ₂	64.063	129.78	0.607	0.477
Dwutlenek węgla	CO ₂	44.010	188.92	0.815	0.626
Etan	C ₂ H ₆	30.070	276.50	1.647	1.371
Etylen	C ₂ H ₄	28.054	296.37	1.460	1.163
Hel	He	4.0026	2077.2	5.234	3.161
Metan	CH ₄	16.043	518.25	2.165	1.647
Para wodna	H ₂ O	18.015	461.52	1.859	1.398
Powietrze	-	28.967	287.03	1.004	0.716
Tlen	O ₂	31.999	259.83	0.915	0.655
Tlenek węgla	CO	28.011	296.82	1.040	0.743
Wodór	H ₂	2.0159	4124.36	14.195	10.071

W literaturze zauważyć można pewien problem związany z oznaczaniem stałych gazowych. Wielu autorów stosuje w obu przypadkach taki sam symbol literowy, co bez dokładnego wyjaśnienia i podania jednostek czasami prowadzi do nieporozumień. Generalnie, jeśli rozważania prowadzone są w odniesieniu do moli, to stosuje się uniwersalną stałą gazową, jeżeli zaś do kilogramów, to korzysta się ze stałej indywidualnej (Tab. 8.1).

8.6 Równanie van der Waalsa

Równanie van der Waalsa jest rozszerzoną wersją równania Clapeyrona, przeznaczoną do opisu gazów rzeczywistych. Dla jednego mola substancji równanie to ma postać

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) \cdot (V_m - b) = R_u \cdot T \quad , \quad (8.53)$$

gdzie: a - stała charakterystyczna dla danego gazu, uwzględniająca oddziaływanie między cząsteczkami gazu (cząsteczki gazu przyciągają się, w wyniku czego rzeczywiste ciśnienie gazu na ścianki naczynia jest mniejsze niż w przypadku, gdyby tego oddziaływania nie było) $[(J \cdot m^3)/mol^2]$, $[(N \cdot m^4)/mol^2]$ lub $[(Pa \cdot m^6)/mol^2]$ b - stała charakterystyczna dla danego gazu, uwzględniająca skończone rozmiary cząsteczek, ma wymiar objętości, przez co uznawana jest za objętość mola cząsteczek gazu $[m^3/mol]$.

Wartości stałych Van der Waalsa dla wybranych substancji przedstawiono w Tabeli 8.3. Należy podkreślić, że w literaturze spotyka się pewne różnice w wartościach stałych a i b , a dodatkowo są one często podawane w jednostkach spoza układu SI.

Tabela 8.3: Przykłady stałych Van der Waalsa³

Symbol	a $[(J \cdot m^3)/mol^2]$	$b \cdot 10^{-5}$ $[m^3/mol]$	Symbol	a $[(J \cdot m^3)/mol^2]$	$b \cdot 10^{-5}$ $[m^3/mol]$
NH ₃	0.423	3.71	CH ₄	0.228	4.28
Ar	0.137	3.22	Ne	0.0214	1.71
CO ₂	0.3643	4.27	N ₂	0.141	3.91
CO	0.151	3.99	O ₂	0.138	3.18
C ₂ H ₆	0.556	6.38	Air	0.1358	3.64
He	0.00346	2.37	C ₃ H ₈	0.877	8.45
H ₂	0.0247	2.661	SO ₂	0.68	5.64
Kr	0.235	3.98	Xe	0.425	5.11

Dla dowolnej ilości substancji równanie van der Waalsa przybiera postać

$$\left(p + n^2 \cdot \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R_u \cdot T \quad . \quad (8.54)$$

Równanie van der Waalsa stanowi jakościowo bardzo dobre przybliżenie równania stanu gazów rzeczywistych, szczególnie dla dużych ciśnień lub dla temperatur i ciśnień zbliżonych do parametrów skraplania gazu. Jeśli $a=b=0$, to równanie van der Waalsa staje się równaniem Clapeyrona.

W literaturze spotkać można wiele innych propozycji powiązania parametrów termodynamicznych gazu rzeczywistego. Przykładami mogą być równania Clausiusa, Berthelota, Dietericiego, Wukałowicza-Nowikowa, Callendara czy Beattie i Bridgmana.

8.7 Równanie Poissona

Równanie Poissona opisuje zależność między parametrami stanu w procesie adiabatycznym (gdy nie ma wymiany ciepła pomiędzy układem termodynamicznym a otoczeniem). Zgodnie z I Zasadą Termodynamiki

$$dQ = dU + dL \quad . \quad (8.55)$$

3 Altig J.: Gas models [on-line]. URL: <http://infohost.nmt.edu/~jaltig/GasModels.pdf>

Ponieważ w przemianie adiabatycznej nie ma zmian ciepła, to

$$dU + dL = 0 \quad . \quad (8.56)$$

Zmiana energii wewnętrznej jednego mola gazu jest równa

$$dU = C_V \cdot dT \quad , \quad (8.57)$$

praca zaś

$$dL = p \cdot dV_m \quad . \quad (8.58)$$

Wzór (8.56) można więc zapisać w postaci

$$C_V \cdot dT + p \cdot dV_m = 0 \quad (8.59)$$

lub

$$dT = -\frac{p \cdot dV_m}{C_V} \quad . \quad (8.60)$$

Z drugiej strony, elementarna zmiana parametrów jednego mola gazu wg równania stanu Clapeyrona:

$$d(p \cdot V_m) = d(R_u \cdot T) \quad . \quad (8.61)$$

Uwzględniając, że w wyrażeniu z lewej strony równania występuje funkcja złożona a w członie po prawej stronie wielkość stała, można zapisać

$$dp \cdot V_m + dV_m \cdot p = R_u \cdot dT \quad (8.62)$$

lub po uwzględnieniu związku (8.28) i przekształceniu

$$dT = \frac{dp \cdot V_m + dV_m \cdot p}{C_p - C_V} \quad . \quad (8.63)$$

Przyrównując względem temperatury wzory (8.60) i (8.63) otrzyma się jedno równanie

$$\frac{dp \cdot V_m + dV_m \cdot p}{C_p - C_V} + \frac{p \cdot dV_m}{C_V} = 0 \quad . \quad (8.64)$$

Równanie (8.64) można doprowadzić do prostszej postaci (zobacz konsekwencje wzoru (8.30))

$$V_m \cdot dp + p \cdot dV_m \cdot \frac{C_p}{C_V} = V_m \cdot dp + p \cdot dV_m \cdot \frac{c_p \cdot M}{c_V \cdot M} = 0 \quad . \quad (8.65)$$

Stosunek ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu i ciepła właściwego przy stałej objętości można oznaczyć jednym symbolem κ , wówczas

$$V_m \cdot dp + p \cdot dV_m \cdot \kappa = 0 \quad , \quad (8.66)$$

lub, po podzieleniu obu stron przez ciśnienie i objętość molową

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV_m}{V_m} \cdot \kappa = 0 \quad . \quad (8.67)$$

Powyższe równanie zapisać można tożsamo jako pochodną z całki

$$d[\ln p + \kappa \cdot \ln V_m] = 0 \quad . \quad (8.68)$$

Po zastosowaniu twierdzeń o logarytmach uzyska się postać

$$d \ln p + d \ln V_m^\kappa = 0 \quad (8.69)$$

lub też

$$d \ln(p \cdot V_m^\kappa) = 0 \quad . \quad (8.70)$$

Ponieważ różniczka logarytmu jest zerem, to sam logarytm musi być stały

$$\ln(p \cdot V_m^\kappa) = const \quad . \quad (8.71)$$

Aby powyższe równanie było zawsze spełnione, wartość logarytmowana również musi być zawsze stała

$$p \cdot V_m^\kappa = const \quad . \quad (8.72)$$

Uzyskane wyrażenie nosi nazwę równania Poissona. Wstawiając do niego równanie stanu i odpowiednio przekształcając, uzyskuje się drugą, często spotykaną postać równania

$$T \cdot V_m^{\kappa-1} = const \quad . \quad (8.73)$$

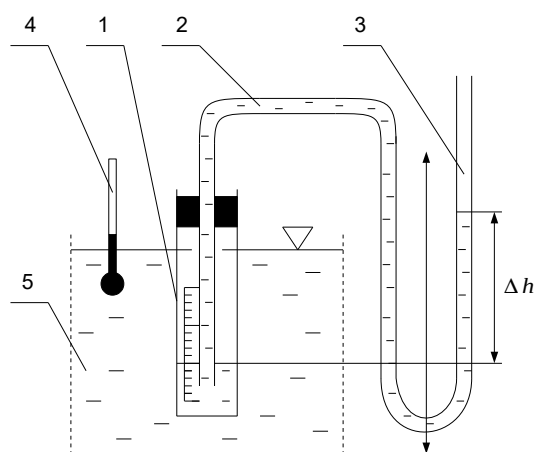
8.8 Metody sprawdzania podstawowych praw gazowych

Sprawdzenie słuszności praw gazowych polega na pomiarze zmian podstawowych parametrów stanu gazu w warunkach poszczególnych przemian jednostkowych. Aby zastosowany w badaniach czynnik był możliwie bliski gazowi idealnemu, pomiary należy wykonywać przy niezbyt wysokich temperaturach i ciśnieniach oraz przy możliwie małej wilgotności względnej gazu.

8.8.1 Sprawdzenie prawa Gay-Lussaca

Istotą metody jest wyznaczenie zmian objętości w funkcji temperatury przy stałym ciśnieniu (w przemianie izobarycznej). Jeżeli prawo Gay-Lussaca jest słuszne, otrzymany wykres powinien mieć charakter liniowy.

Przykład układu pomiarowego umożliwiającego sprawdzenie prawa Gay-Lussaca przedstawia Rys. 8.8. Układ składa się z cylindra miarowego (1) zanurzonego w kąpielii termostatującej (5) oraz z dołączonego do niego manometru w postaci przesuwnej w pionie U-rurki (3). Cylinder i manometr muszą być połączone elastycznym przewodem (2), umożliwiającym zmianę położenia U-rurki. Po zwiększeniu temperatury kąpielii, ciśnienie wewnątrz cylindra wzrośnie, a ciecz manometryczna przepłynie częściowo do U-rurki. Ponieważ ciśnienie ma być stałe, należy przesunąć U-rurkę w górę na taką wysokość, aby różnica poziomów luster cieczi w cylindrze i w U-rurce była zawsze stała.



Rys. 8.8 Schemat układu pomiarowego do sprawdzenia prawa Gay-Lussaca:
1 – cylinder miarowy, 2 – elastyczna rurka,
3 – przesuwna w pionie U-rurka, 4 – termometr,
5 – ciecz termostatująca

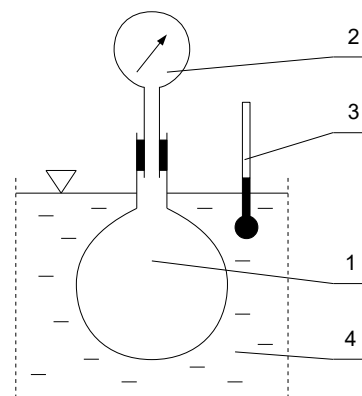
Aby zminimalizować błędy, układ pomiarowy należy tak zbudować, aby objętość przewodów połączeniowych była możliwie mała w stosunku do objętości cylindra. Ponadto po każdej zmianie temperatury, należy odczekać pewien czas, tak aby gaz znajdujący się w cylindrze (powietrze) osiągnął taką samą temperaturę jak kąpiel termostatująca. Stanie się tak, gdy wskazanie manometru przestanie się zmieniać. Po osiągnięciu takiego stanu, można przystąpić do kompensacji ciśnienia.

8.8.2 Sprawdzenie prawa Charlesa

Istotą metody jest wyznaczenie zmian ciśnienia w funkcji temperatury przy stałej objętości (w przemianie izochorycznej). Jeżeli prawo Charlesa jest słuszne, otrzymany wykres powinien mieć charakter liniowy.

Przykład układu pomiarowego umożliwiającego sprawdzenie prawa Charlesa przedstawia Rys. 8.9. Układ składa się z kolby szklanej zanurzonej w kąpeli termostatującej oraz z dołączonego do niej manometru. Pomiar polega na rejestracji zmian ciśnienia w funkcji zmian temperatury.

Aby zminimalizować błędy, układ pomiarowy należy tak zbudować, aby objętość przewodów połączeniowych była możliwie mała w stosunku do objętości kolby. Ponadto po każdej zmianie temperatury, należy odczekać pewien czas, tak aby gaz znajdujący się w kolbie (powietrze) osiągnął taką samą temperaturę jak kąpiel termostatująca. Stanie się tak, gdy wskazanie manometru przestanie się zmieniać.



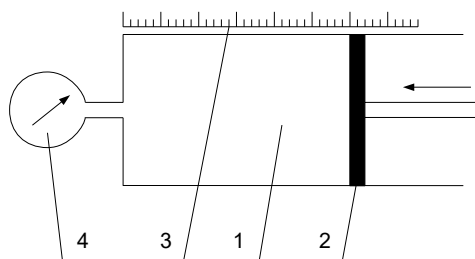
Rys. 8.9 Schemat układu pomiarowego do sprawdzenia prawa Charlesa:
1 – kolba szklana, 2 – manometr,
3 – termometr, 4 – ciecz termostatująca

8.8.3 Sprawdzenie prawa Boyle'a-Mariotte'a

Istotą metody jest wyznaczenie zmian ciśnienia w funkcji objętości przy stałej temperaturze (w przemianie izotermicznej). Jeżeli prawo Boyle'a-Mariotte'a jest słuszne, otrzymany wykres powinien mieć charakter hiperboli.

Przykład układu pomiarowego umożliwiającego sprawdzenie prawa Boyle'a-Mariotte'a przedstawia Rys. 8.10. Układ składa się z cylindra zamkniętego szczelnie przesuwным tłokiem oraz z manometru. Znając średnicę tłoka oraz jego przesunięcie wyznaczyć można objętość zamkniętego w tłoku gazu (powietrza). Rejestrując tę objętość oraz odpowiadające jej ciśnienie wykresić można niezbędną charakterystykę i sprawdzić słuszność badanego prawa.

Aby zminimalizować błędy, układ pomiarowy należy tak zbudować, aby objętość przewodów połączeniowych była możliwie mała w stosunku do objętości cylindra. Ponadto po każdej zmianie objętości, należy odczekać pewien czas, tak aby nie wpłynąć na temperaturę gazu w cylindrze.



Rys. 8.10 Schemat układu pomiarowego do sprawdzenia prawa Boyle'a-Mariotte'a:
1 – cylinder, 2 – przesuwany tłok, 3 – skala objętości, 4 – manometr

8.8.4 Sprawdzenie prawa Clapeyrona

Istotą metody jest wyznaczenie zmian dowolnych parametrów gazu. Jeżeli ciśnienie, objętość i temperatura gazu będą zachowywać się zgodnie z równaniem Clapeyrona, udowodnione zostanie, że jest ono słuszne (przynajmniej dla badanego zakresu parametrów).

Przykład układu pomiarowego umożliwiającego sprawdzenie równania stanu gazu idealnego przedstawia Rys. 8.11. Układ składa się z cylindra miarowego (1) z korkiem, przez który przelozona jest rurka szklana (3) o znacznej długości (2÷3 [m]), zanurzonego w kapieci termostatującej (4). Regulując temperaturę znajdującego się w cylindrze miarowym gazu (powietrza) za pomocą ultratermostatu oraz zmieniając jego ciśnienie i objętość (poprzez dolewanie wody przez rurkę (3)) uzyskuje się różne stany badanego gazu.

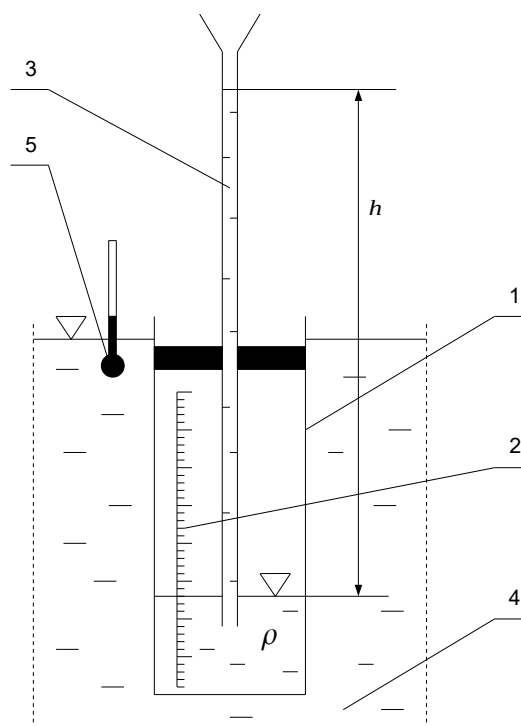
Do dalszych obliczeń wykorzystać można równanie (8.7) przekształcone do postaci

$$\frac{p_i \cdot V_i}{T_i} = n \cdot R_u \quad (8.74)$$

Ponieważ układ jest szczelnie zamknięty, to liczba moli substancji w każdym stanie jest taka sama, co oznacza że wynik działania

$$\frac{p_i \cdot V_i}{T_i} \quad (8.75)$$

powinien być dla każdego z badanych stanów taki sam.



Rys. 8.11 Schemat układu pomiarowego do sprawdzenia równania stanu:

1 – cylinder miarowy, 2 – podziałka objętości, 3 – rurka szklana, 4 – ciecz termostatująca, 5 – termometr

8.8.5 Sprawdzenie prawa Clapeyrona (przypadek szczególny)

Istotą metody jest eksperymentalne i analityczne (za pomocą równania Clapeyrona) porównanie parametrów gazu w dwóch stanach. Jeżeli wynik będzie taki sam, w granicach błęd, można uznać, że równanie to jest spełnione.

Korzystając z równania stanu, dla układu jak na Rys. 8.12 można zapisać następujące zależności

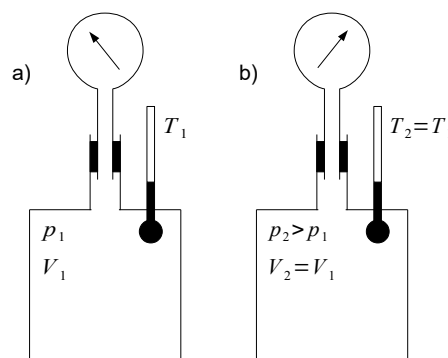
$$p_1 \cdot V_1 = m_1 \cdot R_i \cdot T_1 \quad (8.76)$$

oraz

$$p_2 \cdot V_2 = m_2 \cdot R_i \cdot T_2 \quad (8.77)$$

Oba równania można ze sobą porównać względem indywidualnej stałej gazowej, uzyskując wyrażenie

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{m_1 \cdot T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{m_2 \cdot T_2} \quad (8.78)$$



Rys. 8.12 Schemat układu pomiarowego

Biorąc pod uwagę fakt, że przed i po sprężeniu gazu w zbiorniku temperatura gazu jest taka sama (po sprężeniu należy odczekać, aż wskazanie manometru przestanie się zmieniać) oraz, że zbiornik ma stałą objętość, równanie uprości się do postaci

$$\frac{p_1}{m_1} = \frac{p_2}{m_2} \quad , \quad (8.79)$$

lub

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad . \quad (8.80)$$

O słuszności wyrażenia 8.80 (będącego szczególnym przypadkiem zastosowania równania Clapeyrona) można się przekonać ważąc zbiornik przed sprężeniem i po sprężeniu w nim powietrza.

8.8.6 Wyznaczenie temperaturowego współczynnika rozszerzalności objętościowej gazów

Istotą metody jest zastosowanie prawa Gay-Lussaca dla danych eksperymentalnych.

Znając temperaturę i objętość tej samej ilości gazu w dwóch różnych stanach, można na podstawie wzoru (8.32) wyznaczyć temperaturowy współczynnik rozszerzalności objętościowej gazów

$$\alpha = \frac{V_2 - V_1}{V_1 \cdot \Delta T_{2-1}} = \frac{V_2 - V_1}{V_1 \cdot (T_2 - T_1)} \quad . \quad (8.81)$$

Wartość współczynnika powinna wynosić $1/273.15 = 0.00367$ [1/°C] lub [1/K].

8.8.7 Wyznaczenie temperaturowego współczynnika ściśliwości gazów

Istotą metody jest zastosowanie prawa Charlesa dla danych eksperymentalnych.

Znając temperaturę i ciśnienie bezwzględne gazu w dwóch różnych stanach, można na podstawie wzoru (8.37) wyznaczyć współczynnik prężności gazów

$$\beta = \frac{p_2 - p_1}{p_1 \cdot \Delta T_{2-1}} = \frac{p_2 - p_1}{p_1 \cdot (T_2 - T_1)} \quad . \quad (8.82)$$

Wartość współczynnika powinna wynosić $1/273.15 = 0.00367$ [1/°C] lub [1/K].

8.8.8 Wyznaczenie temperatury zera bezwzględnego

Istotą metody jest obliczenie współrzędnych punktu zerowego krzywej $p = p(T)$ lub $V = V(T)$ dla danych pomiarowych pochodzących ze sprawdzenia praw Charlesa oraz Gay-Lussaca.

Dla prawa Charlesa należy skorzystać ze wzoru (8.36). Ponieważ współczynnik prężności wynosi 0.00367 a ciśnienie powietrza w warunkach normalnych (czyli dla 0 [°C]) równe jest 101325 [Pa], wzór ten przyjmie postać

$$p_i = 101325 \cdot (1 + 0.00367 \cdot T_i) \quad , \quad (8.83)$$

gdzie: p_i - ciśnienie bezwzględne i-tego stanu gazu [Pa], T_i - temperatura względna i-tego stanu gazu [°C].

Mając odpowiednio dużą liczbę punktów pomiarowych można sporządzić wykres $p = p(T)$, a następnie za pomocą funkcji regresji wyznaczyć współczynniki równania liniowego $y = A \cdot x + B$ opisującego uzyskaną prostą. Przyrównując wartość funkcji do zera, obliczyć można miejsce zerowe funkcji – tu będzie to wartość temperatury bezwzględnej, wyrażona w stopniach Celsjusza

$$T_0 = -\frac{B}{A} \quad . \quad (8.84)$$

Dla prawa Gay-Lussaca postępuje się analogicznie, z tym że należy skorzystać ze wzoru (8.31).

Znając objętość badanego gazu w temperaturze $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperaturowy współczynnik rozszerzalności objętościowej α oraz mając odpowiednią liczbę punktów pomiarowych, wyznaczyć można współczynniki równania liniowego opisującego prostą $V=V(T)$, a następnie na ich podstawie wartość zera bezwzględnego.

8.8.9 Pomiar wykładnika adiabaty powietrza

Istota metody polega na wykonaniu szybkiego rozprężenia gazu o znanej objętości i wykorzystaniu praw Poissona i Boyle'a-Mariotte'a.

Przykład zestawu służącego do wyznaczenia wykładnika adiabaty przedstawiono na Rys. 8.13. Zestaw składa się ze szklanego naczynia o znanej objętości (1), zamkniętego szczelnie korkiem gumowym (2) zawierającym trzy króćce: do podłączenia pompki (3), manometru (4) oraz zaworu rozprężnego (5). Przed rozpoczęciem pomiaru należy za pomocą pompki nieznacznie podnieść ciśnienie w zbiorniku. Po ustaleniu się temperatur (stan I) należy na chwilę otworzyć zawór rozprężny, tak aby ciśnienie gazu (powietrza) w naczyniu zrównało się z ciśnieniem atmosferycznym. Ponieważ rozprężanie zachodzi bardzo szybko, można przyjąć, że gaz nie zdążył wymienić ciepła z otoczeniem, czyli że proces ma charakter adiabatyczny, zgodnie z prawem Poissona

$$(p_0 + p_1) \cdot V_1^\kappa = p_2 \cdot V_2^\kappa, \quad (8.85)$$

gdzie: p_0 - ciśnienie atmosferyczne [Pa], p_1 - ciśnienie gazu przed rozprężeniem [Pa], p_2 - ciśnienie gazu po rozprężeniu [Pa], V_1 - objętość gazu przed rozprężeniem [m^3], V_2 - objętość gazu po rozprężeniu [m^3], κ - wykładnik adiabaty (patrz Rozdział 9).

Po rozprężeniu gaz w naczyniu oziębi się, ale po pewnym czasie jego temperatura zrówna się z temperaturą otoczenia (w procesie izochorycznym) i będzie taka sama jak przed rozprężeniem. Podczas nagrzewania się gazu jego ciśnienie będzie nieznacznie rosło i ustali się ostatecznie na poziomie p_2 (stan II). Ponieważ podczas przemian nie występują duże ciśnienia, można uznać, że między stanami I a II zaszła przemiana izotermiczna, zgodnie z prawem Boyle'a-Mariotte'a

$$(p_0 + p_1) \cdot V_1 = (p_0 + p_2) \cdot V_2, \quad (8.86)$$

lub

$$V_2 = V_1 \cdot \frac{(p_0 + p_1)}{(p_0 + p_2)}. \quad (8.87)$$

Wstawiając powyższą zależność do wzoru (8.85) uzyska się następujące wyrażenie

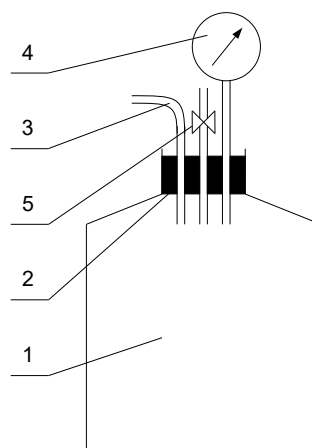
$$(p_0 + p_1) \cdot V_1^\kappa = p_0 \cdot V_1^\kappa \cdot \left(\frac{p_0 + p_1}{p_0 + p_2} \right)^\kappa. \quad (8.88)$$

Po skróceniu objętości, podzieleniu przez ciśnienie atmosferyczne i zlogarytmowaniu

$$\ln \left(\frac{p_0 + p_1}{p_0} \right) = \kappa \cdot \ln \left(\frac{p_0 + p_1}{p_0 + p_2} \right) \quad (8.89)$$

lub

$$\ln \left(\frac{p_0 + p_1}{p_0} \right) = \kappa \cdot \ln \left(\frac{p_0 + p_1}{p_0 + p_2} \right). \quad (8.90)$$



Rys. 8.13 Schemat układu pomiarowego do wyznaczenia wykładnika adiabaty powietrza:
1 – naczynie szklane, 2 – korek, 3 – króćciec pompki, 4 – manometr, 5 – zawór rozprężny

Stosując dalsze przekształcenia

$$\kappa = \frac{\ln\left(\frac{p_0+p_1}{p_0}\right)}{\ln\left(\frac{p_0+p_1}{p_0+p_2}\right)} = \frac{\ln(p_0+p_1) - \ln p_0}{\ln(p_0+p_1) - \ln(p_0+p_2)} \quad (8.91)$$

Wyrażenia $\ln(p_0+p_1)$ oraz $\ln(p_0+p_2)$ można rozwinąć w szereg, wówczas

$$\ln(p_0+p_1) = \ln p_0 + \frac{1}{p_0} \cdot p_1 - \frac{1}{p_0^2} \cdot \frac{p_1^2}{2!} + \dots \quad (8.92)$$

oraz

$$\ln(p_0+p_2) = \ln p_0 + \frac{1}{p_0} \cdot p_2 - \frac{1}{p_0^2} \cdot \frac{p_2^2}{2!} + \dots \quad (8.93)$$

Ponieważ ciśnienie atmosferyczne p_0 jest dużo większe niż nadciśnienia p_1 i p_2 , wyrazy drugiego i wyższych rzędów można zaniedbać. Wzór (8.91) przyjmie wówczas postać

$$\kappa = \frac{\ln p_0 + \frac{p_1}{p_0} - \ln p_0}{\ln p_0 + \frac{p_1}{p_0} - \ln p_0 - \frac{p_2}{p_0}} = \frac{\frac{p_1}{p_0}}{\frac{p_1}{p_0} - \frac{p_2}{p_0}} = \frac{p_1}{p_1 - p_2} \quad (8.94)$$

Wykładnik adiabaty powiązany jest z ciepłem właściwym oraz indywidualną stałą gazową wzorami

$$c_p = R_i \cdot \frac{\kappa}{\kappa - 1} \quad (8.95)$$

oraz

$$c_v = R_i \cdot \frac{1}{\kappa - 1} \quad (8.96)$$

Wzory (8.95) i (8.96) można wykorzystać do wyliczenia, z pewnym przybliżeniem, ciepła właściwego powietrza przy stałym ciśnieniu i przy stałej objętości.

9 Badanie procesów akumulacji ciepła

9.1 Wprowadzenie

Energia – skalarna wielkość fizyczna służąca do opisu różnych procesów i zjawisk. Energia może być rozpatrywana makroskalowo (energia potencjalna, energia kinetyczna) lub mikroskalowo (energia wewnętrzna, chemiczna, atomowa). Podstawowymi sposobami doprowadzania lub odprowadzania energii są: praca, ciepło, energia niesiona ze strugą substancji (energia strugi) oraz energia elektryczna.

Energia potencjalna⁴ – energia równa pracy, jaką należy wykonać, aby podnieść ciało z poziomu zerowego na określoną wysokość względem przyjętego układu współrzędnych

$$E_p = m \cdot g \cdot z \quad , \quad (9.1)$$

gdzie: E_p - całkowita energia potencjalna [J], m - masa ciała [kg], g - stała przyspieszenia grawitacyjnego [m/s^2], z - wysokość względem poziomu odniesienia [m].

Energia potencjalna jednostkowa – energia potencjalna przypadająca na jednostkę masy substancji

$$e_p = \frac{E_p}{m} \quad , \quad (9.2)$$

gdzie: e_p - energia potencjalna jednostkowa [J/kg].

Energia kinetyczna – energia równa pracy jaką należy wykonać, by ciału o niezerowej masie nadać określoną prędkość liniową lub kątową względem przyjętego układu odniesienia.

Energia kinetyczna ruchu postępowego

$$E_k = \frac{m \cdot v^2}{2} \quad , \quad (9.3)$$

obrotowego zaś

$$E_k = \frac{I \cdot \omega^2}{2} \quad , \quad (9.4)$$

gdzie: E_k - całkowita energia kinetyczna [J], m - masa ciała [kg], v - prędkość ciała [m/s], I - moment bezwładności ciała [$kg \cdot m^2$], ω - prędkość kątowa [rad/s].

Energia kinetyczna jednostkowa – energia kinetyczna przypadająca na jednostkę masy substancji

$$e_k = \frac{E_k}{m} \quad , \quad (9.5)$$

gdzie: e_k - energia kinetyczna jednostkowa [J/kg].

Energia Mechaniczna – suma energii potencjalnej i kinetycznej.

Zasada Zachowania Energii Mechanicznej – zasada stanowiąca, że w wybranych układach termodynamicznych energia mechaniczna jest stała.

4 Mowa tu tylko o energii potencjalnej grawitacyjnej.

Energia wewnętrzna – całkowita energia układu będąca sumą energii kinetycznych (ruchu postępowego, obrotowego oraz drgań) wszystkich cząsteczek, z których zbudowane jest ciało, i energii potencjalnych związanych z wzajemnego oddziaływania tych cząsteczek. Do energii wewnętrznej nie wlicza się energii kinetycznej układu jako całości oraz jego energii potencjalnej w polu sił. Istnienie energii wewnętrznej wynika z I Zasady Termodynamiki.

Energia wewnętrzna jednostkowa – energia wewnętrzna przypadająca na jednostkę masy substancji

$$u = \frac{U}{m} \quad , \quad (9.6)$$

gdzie: U - całkowita energia wewnętrzna [J], u - energia wewnętrzna jednostkowa [J/kg], m - masa ciała [kg].

Energia termiczna – część energii wewnętrznej, która jest związana z chaotycznym ruchem cząsteczek układu. Miarą energii termicznej jest temperatura. Składowe energii termicznej cząstki wieloatomowej: energia ruchu postępowego, obrotowego oraz energia drgań wewnętrznych (zmiana odległości między atomami w cząsteczce).

Entalpia – suma energii wewnętrznej, czyli energii jaka jest potrzebna do utworzenia układu gdy jest on tworzony w otoczeniu próżni, oraz iloczynu $p \cdot V$, który to z kolei jest równy pracy, jaką należy wykonać nad otoczeniem by w danych warunkach uzyskać miejsce na układ (jest to tzw. praca wtłoczenia)

$$H = U + p \cdot V \quad , \quad (9.7)$$

gdzie: H - całkowita entalpia układu [J], U - całkowita energia wewnętrzna układu [J], p - ciśnienie bezwzględne [Pa], V - całkowita objętość układu [m³].

Pojęcie entalpii dotyczy gazów. Dla ciał stałych i cieczy entalpia sprowadza się do pojemności cieplnej.

Entalpia właściwa – entalpia odniesiona do jednostki masy substancji

$$h = \frac{H}{m} \quad , \quad (9.8)$$

gdzie: m - masa [kg].

Entalpię łatwo jest zilustrować na przykładzie dwóch jednakowych butli, w których znajduje się taki sam gaz w takiej samej temperaturze, ale pod różnym ciśnieniem – oczywiście jest, że więcej energii zawiera w sobie czynnik posiadający wyższe ciśnienie: sprężony w butli gaz można wykorzystać np. do napędu silnika pneumatycznego.

Entalpia jest funkcją stanu, z której jest dogodnie korzystać przy przemianach prowadzonych pod stałym ciśnieniem, dla układów, których objętość może się zmieniać w czasie przemiany. Dla takich przemian zmiana entalpii, jaka się w ich czasie odbywa, równa jest ciepłu tych przemian. Przemiany takie są bardzo często spotykane w praktyce (silniki atmosferyczne, przemiany fazowe, reakcje chemiczne w roztworach itp.) stąd entalpia jest bardzo często wykorzystywaną funkcją stanu.

Energia strugi – energia poruszającej się masy płynu, będąca sumą entalpii i energii mechanicznej strugi, odniesioną do czasu

$$\dot{E}_r = \frac{1}{t} [H + E_k + E_p] \quad , \quad (9.9)$$

gdzie: \dot{E}_r - całkowita energia strugi [W], t - czas [s].

Wykorzystując związki (9.1), (9.3) oraz (9.8)

$$\dot{E}_r = \frac{1}{t} \left[m \cdot h + \frac{m \cdot c^2}{2} + m \cdot g \cdot z \right] \quad , \quad (9.10)$$

lub też

$$\dot{E}_r = \dot{m} \cdot \left(h + \frac{c^2}{2} + g \cdot z \right) = \dot{m} \cdot \left(u + p \cdot v + \frac{c^2}{2} + g \cdot z \right) , \quad (9.11)$$

gdzie: \dot{m} - strumień masy (masowe natężenie przepływu) [kg/s], c - średnia prędkość przepływu [m/s].

Po wykorzystaniu związku między objętością właściwą a gęstością (wzór (3.5)) oraz po wyciągnięciu stałej przyspieszenia grawitacyjnego przed nawias, wzór (9.11) przyjmie postać

$$\dot{E}_r = \dot{m} \cdot g \cdot \left(\frac{c^2}{2 \cdot g} + \frac{p}{\rho \cdot g} + z + \frac{u}{g} \right) , \quad (9.12)$$

lub

$$\dot{E}_r = \dot{m} \cdot g \cdot H , \quad (9.13)$$

gdzie H jest znaną w klasycznej mechanice płynów wysokością rozporządzalną strugi [m] (oznaczenia nie mylić z symbolem entalpii całkowitej). Warto zwrócić uwagę, że wysokość ta odpowiada stałej równania Bernoulliego, uzupełnionej o człon związany z energią wewnętrzną (w równaniu Bernoulliego nie bilansuje się ciepła, przez co energia wewnętrzna w nim nie występuje).

Dżul – jednostka pracy, energii oraz ciepła w układzie SI, oznaczana symbolem [J]. Jeden dżul to praca wykonana przez siłę o wartości 1 [N] przy przesunięciu punktu przyłożenia siły o 1 [m] w kierunku równoległym do kierunku działania siły.

Wat – jednostka mocy lub strumienia energii w układzie SI (jednostka pochodna układu SI), oznaczana symbolem [W]. Jeden wat równy jest pracy jednego dżula wykonanej w czasie 1 sekundy.

Praca – sposób przekazywania energii powodujący makroskopowe zmiany układu; w fizyce wielkość skalarna definiowana jako iloczyn skalarny wektora siły i wektora przemieszczenia

$$L = \vec{F} \circ \vec{x} = F \cdot x \cdot \cos \alpha , \quad (9.14)$$

gdzie α to kąt pomiędzy wektorem siły a wektorem przemieszczenia x .

Ciepło – sposób przekazywania energii nie powodujący makroskopowych zmian układu; jedno z podstawowych pojęć w termodynamice, przy czym jego sens zależy od kontekstu.

Ciepło może być rozumiane jest jako ta część energii wewnętrznej, która przekazywana jest między cząsteczkami i/lub atomami w oparciu o mikroskopowy mechanizm zderzeń. Aby nastąpił przepływ ciepła między dwoma punktami przestrzeni muszą zostać spełnione dwa warunki: materia między punktami musi być ciągła, między punktami musi istnieć różnica temperatur.

Ciepło może być rozumiane jako ilość energii termicznej zgromadzonej przez ciało. W praktyce rozważa się najczęściej zmiany ilości tego ciepła:

$$\Delta Q = m \cdot \int_{T_p}^{T_k} c(T) \cdot dT = m \cdot c \Big|_{T_1}^{T_2} \cdot (T_k - T_p) , \quad (9.15)$$

gdzie: m - masa czynnika [kg], T_p - początkowa temperatura przemiany [K], T_k - końcowa temperatura przemiany [K], $c \Big|_{T_1}^{T_2}$ - pojemność cieplna właściwa dla danego zakresu temperatur [J/(kg·K)] (ciepło właściwe).

Ciepło może być rozumiane jako ilość energii potrzebna do zmiany stanu skupienia ciała (jest to tzw. **ciepło utajone**).

Ciepło jednostkowe przemiany – ciepło przypadające na jednostkę masy substancji

$$\Delta q = \frac{\Delta Q}{m}, \quad (9.16)$$

gdzie: Δq - ciepło jednostkowe przemiany [J/kg].

Ciepło właściwe molowe – ciepło potrzebne do zwiększenia temperatury 1 [mola] substancji o jeden kelwin (lub stopień Celsjusza).

$$C = \frac{1}{n} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta T}, \quad (9.17)$$

gdzie: ΔQ - ciepło dostarczone ciału [J], n - liczba moli substancji [mol], ΔT - przyrost temperatury [K, °C].

Ciepło właściwe – ciepło potrzebne do zwiększenia temperatury substancji o masie 1 [kg] o jeden kelwin (lub stopień Celsjusza).

$$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta T}, \quad (9.18)$$

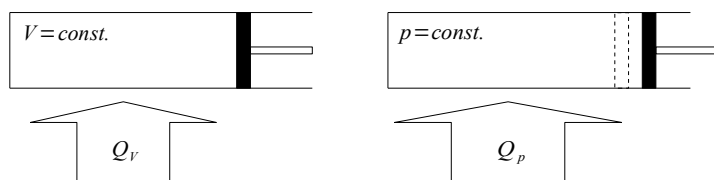
gdzie: ΔQ - ciepło dostarczone ciału [J], m - masa ciała [kg], ΔT - przyrost temperatury [K] lub [°C].

Ciepło właściwe jest takie samo dla procesu podgrzewania jak i oziębiania czynnika. W układzie SI jednostką ciepła właściwego jest džul przez kilogram i przez kelwin [J/(kg·K)] lub džul przez kilogram i przez stopień Celsjusza [J/(kg·°C)]. Ponieważ zazwyczaj rozważa się zmiany ciepła, w obliczeniach nie ma znaczenia, w której z tych jednostek podawane są wartości temperatur. Ciepło właściwe jest wielkością charakterystyczną (stałą materiałową) danej substancji. Wartości ciepła właściwego dla wybranych substancji zawiera Tabela. 9.1.

Tabela 9.1: Ciepło właściwe wybranych substancji w temperaturze 20 [°C] i przy ciśnieniu 101300 [Pa]

Ciało stałe	c [J/(kg·K)]	Ciecze	c [J/(kg·K)]	Gazy	c [J/(kg·K)]
Aluminium (Glin)	896	Alkohol etylowy	2 380	Amoniak	2 140
Cyna (Sn)	220	Benzyna	2 090	Azot (N)	1 050
Cynk (Zn)	380	Eter	2 350	Dwutlenek węgla	846
Lód	2 100	Gliceryna	2 430	Hel (He)	5 200
Miedź (Cu)	380	Nafta	2 200	Metan	2 370
Mosiądz	400	Olej hydrauliczny (Hydrol)	1 885	Para wodna (nieco powyżej 100 [°C])	2 200
Nikiel (Ni)	460	Rtęć (Hg)	130	Powietrze	1 000
Ołów (Pb)	130	Woda	4 186	Tlen (O)	916
Srebro (Ag)	250			Wodór (H)	14 300
Szkło	840				
Złoto (Au)	129				
Żelazo (Fe)	460				

W przypadku gazów, które są ściśliwe, inną ilość ciepła należy dostarczyć ogrzewając go o 1 [°C] przy niezmiennym ciśnieniu (jest to tzw. ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu c_p), a inną przy niezmiennym objętości (tzw. ciepło właściwe przy stałej objętości c_v). Różnica wynika z faktu, że podczas objętościowej ekspansji układu (niezbędnej do zachowania stałego ciśnienia) musi być wykonana dodatkowa praca na uzyskanie miejsca na rozszerzony układ (patrz definicja entalpii). Stąd też ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu (przemianie izobarycznej) jest zawsze nieco większe od ciepła właściwego przy stałej objętości (przemianie izochorycznej). Zjawisko to ilustruje schematycznie Rys. 9.1.



Rys. 9.1 Ilustracja do zagadnienia ciepła właściwego przy stałej objętości i stałym ciśnieniu

Wykładnik adiady – iloraz ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu do ciepła właściwego przy stałej objętości

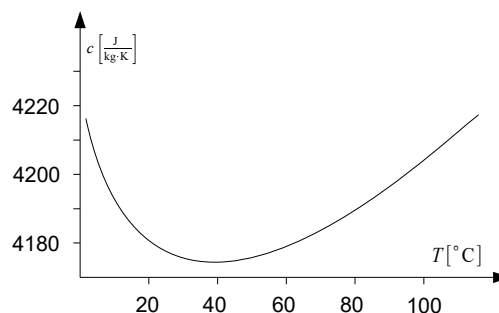
$$\kappa = \frac{c_p}{c_V} \quad . \quad (9.19)$$

Dla powietrza suchego w temperaturach 0, 20 i 100 [°C] wykładnik adiady wynosi odpowiednio: 1.403, 1.4 oraz 1.401. Wykładnik adiady nie posiada jednostki.

Porównując stronami wzory (9.17) i (9.18) oraz wykorzystując zależność (8.22) uzyskać można związek między ciepłem właściwym a ciepłem właściwym molowym

$$C = c \cdot \frac{m}{n} = c \cdot M \quad . \quad (9.20)$$

Ciepło właściwe gazów doskonałych nie zależy od temperatury. Podczas ogrzewania 1 [kg] takiego gazu o 1 [°C] od temperatury 0 do 1 [°C], należy dostarczyć tyle samo ciepła, co podczas ogrzewania od 100 do 101 [°C]. W przypadku gazów rzeczywistych ciepło właściwe (zarówno c_p jak i c_V) jest zależne od temperatury. Rośnie ono wraz z temperaturą, a więc ogrzewając gaz od 100 do 101 [°C] trzeba dostarczyć więcej ciepła, niż ogrzewając tę samą ilość gazu od 0 do 1 [°C].



Rys. 9.2 Wykres ciepła właściwego wody

W przypadku gazów wyróżnić można trzy główne grupy modeli opisujących ciepło właściwe:

- $c \Big|_{T_1}^{T_2} = c = const$ - najczęściej dla gazów doskonałych, (9.21)
- $c \Big|_{T_1}^{T_2} = c(T)$ - najczęściej dla gazów półdoskonałych, (9.22)
- $c \Big|_{T_1}^{T_2} = c(T, p)$ - najczęściej dla gazów rzeczywistych. (9.23)

W przypadku cieczy zazwyczaj nie uwzględnia się wpływu ciśnienia i ciepło właściwe przyjmuje się jako stałe lub też jako zależne jedynie od temperatury (Rys. 9.2).

Obliczanie wartości ciepła właściwego ma związek z wartością różnicy temperatur początku i końca przemiany. Dla małych różnic temperatur można wyznaczyć ciepło dla temperatury średniej. Dla dużych różnic temperatur należy obliczyć tzw. średnie ciepło właściwe, odpowiednie dla danego zakresu temperatur (patrz wzór (9.15))

$$c \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{\Delta Q}{m \cdot (T_2 - T_1)} \quad . \quad (9.24)$$

Powyższe równanie przekształcić można do postaci

$$c \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{c \Big|_{T_0}^{T_2} \cdot (T_2 - T_0) - c \Big|_{T_0}^{T_1} \cdot (T_1 - T_0)}{T_2 - T_1} \quad , \quad (9.25)$$

gdzie: $c|_0^{T_1}$ - średnie ciepło właściwe w zakresie temperatur od 0 do T_1 , $c|_0^{T_2}$ - średnie ciepło właściwe w zakresie temperatur od 0 do T_2 , T_0 - temperatura odniesienia, względem której podaje się wartości ciepła właściwego.

Ciepło właściwe w danej temperaturze wyszukać można w odpowiednich tablicach termodynamicznych lub też określić na podstawie, indywidualnych dla każdego czynnika, funkcji wielomianowych

$$c(T) = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3, \quad (9.26)$$

gdzie: T - temperatura [°C] lub [K], zależnie od formuły, a_i - stałe charakterystyczne dla danej substancji.

Zerowa Zasada Termodynamiki – zasada stanowiąca, że wszystkie układy, które są w równowadze termicznej z dowolnym układem odniesienia mają tę samą temperaturę.

Stan ustalony – stan, w którym wszystkie parametry stanu układu przyjmują wartości stałe.

Czas relaksacji – czas, po którym wszystkie parametry stanu układu przyjmują wartości stałe.

Zasada Zachowania Energii – zasada stanowiąca, że w dowolnym procesie całkowita energia układu izolowanego jest stała. Zasada Zachowania Energii jest formą wyjściową (bo nie precyzuje jeszcze rodzajów bilansowanej energii) dla I Zasady Termodynamiki. Ma ona postać

$$E_d = \Delta E_u + E_w, \quad (9.27)$$

gdzie: E_d - energia doprowadzona do układu [J], E_w - energia wyprowadzona z układu [J], ΔE_u - przyrost energii układu [J].

Perpetuum mobile pierwszego rodzaju – maszyna wykonująca pracę w sposób ciągły bez dostarczania energii.

Pierwsza Zasada Termodynamiki dla układów zamkniętych – szczególna postać Zasady Zachowania Energii dla zamkniętych układów termodynamicznych, w której to postaci bilansuje się ciepło, energię wewnętrzną i pracę. Zasada stanowi, że – w układzie ustalonym – suma energii wewnętrznej czynnika termodynamicznego, ciepła (doprowadzanego i/lub odprowadzanego) oraz pracy (wkładanej do układu i/lub przez układ wykonywanej) jest równa zeru. Uproszczoną wersję I Zasady Termodynamiki, w której bilansuje się wyłącznie ciepło, nazywa się **Zasadą Bilansu Ciepłego** (lub krócej **bilansem ciepła**).

Ogólny zapis I Zasady Termodynamiki dla układu zamkniętego ma postać

$$Q + \Delta U + L = 0, \quad (9.28)$$

gdzie: Q - ciepło [J], ΔU - zmiana energii wewnętrznej [J], L - praca bezwzględna [J].

Pierwsza Zasada Termodynamiki dla układów otwartych – szczególna postać Zasady Zachowania Energii dla otwartych układów termodynamicznych, w której to postaci bilansuje się strumień ciepła, strumień pracy (moc) oraz energię dopływających i wypływających z układu strug czynnika termodynamicznego. Zasada stanowi, że – w układzie ustalonym – suma energii strug czynnika (dopływających i wypływających), ciepła (doprowadzanego i/lub odprowadzanego w jednostce czasu) oraz pracy (wkładanej do układu i/lub przez układ wykonywanej w jednostce czasu) jest równa zeru.

Ogólny zapis Pierwszej Zasady Termodynamiki dla układu otwartego ma postać

$$\dot{E}_r^{\text{in}} + \dot{E}_r^{\text{out}} + \dot{Q} + N = 0, \quad (9.29)$$

gdzie: \dot{E}_r^{in} - energia strug dopływających do układu [W], \dot{E}_r^{out} - energia strug wypływających z układu [W], \dot{Q} - wypadkowa strumieni ciepła wpływających do układu oraz z niego wypływających [W], N - wypadkowa mocy wprowadzanych do układu oraz z niego wyprowadzanych [W].

Zależnie od rozważanego przypadku, poszczególne człony Pierwszej Zasady Termodynamiki otrzymują konkretne znaki. Obowiązuje przy tym obecnie następująca konwencja:

- $L > 0$ - gdy do układu doprowadzana jest energia na sposób pracy (układ pobiera pracę),
- $L < 0$ - gdy układ traci energię na sposób pracy (układ wykonuje pracę),
- $Q > 0$ - gdy do układu doprowadzana jest energia na sposób ciepła,
- $Q < 0$ - gdy układ traci energię na sposób ciepła,
- $\dot{E}_p > 0$ - gdy struga wpływa do układu,
- $\dot{E}_p < 0$ - gdy struga wypływa z układu.

Prawo stygnięcia Newtona – prawo stanowiące, że różnica temperatur dT o jaką ciało ostygnie w czasie dt jest proporcjonalna od różnicy temperatur między ciałem i otoczeniem. Im bardziej temperatura ciała zbliżać się będzie do temperatury otoczenia, tym wolniejsze będzie stygnięcie. Prawo zapisać można następująco

$$\frac{dT}{dt} = -k \cdot (T_p - T_{ot}) \quad , \quad (9.30)$$

gdzie: T_p - początkowa temperatura ciała [K], T_{ot} - temperatura otoczenia [K], k - stała stygnięcia [1/s].

Współczynnik proporcjonalności k w powyższym wzorze zależy od różnych czynników, min. od pojemności cieplnej badanej cieczy, czyli iloczynu masy i ciepła właściwego. Im pojemność cieplna układu jest większa tym wolniej układ stygnie.

Rozdzielając zmienne we wzorze (9.30) uzyskuje się równanie

$$\frac{dT}{T_p - T_{ot}} = -k \cdot dt \quad , \quad (9.31)$$

które to następnie można poddać całkowaniu, przyjmując jako dolną granicę całkowania dla temperatury T , temperaturę w chwili początkowej $T(t=0) = T_p$

$$\int_{T_p}^T \frac{1}{T - T_{ot}} \cdot dT = -k \cdot \int_0^t dt \quad . \quad (9.32)$$

Po całkowaniu otrzyma się wyrażenie

$$\ln(T - T_{ot}) \Big|_{T_p}^T = -k \cdot t \Big|_0^t \quad , \quad (9.33)$$

a po podstawieniu granic całkowania

$$\ln(T - T_{ot}) - \ln(T_p - T_{ot}) = -k \cdot t \quad . \quad (9.34)$$

Stosując wzór na odejmowanie logarytmów

$$\ln\left(\frac{T - T_{ot}}{T_p - T_{ot}}\right) = -k \cdot t \quad . \quad (9.35)$$

Powyższe wyrażenie zapisać można w postaci równoważnej jako

$$e^{-k \cdot t} = \frac{T - T_{ot}}{T_p - T_{ot}} \quad , \quad (9.36)$$

lub

$$T = T_{ot.} + (T_p - T_{ot.}) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (9.37)$$

Jak już zostało wspomniane wcześniej, współczynnik k zależy od wielu czynników, można jednak zapisać, że

$$k = \frac{h}{c \cdot m} \quad (9.38)$$

gdzie: h - współczynnik zależny od wielkości i rodzaju powierzchni oraz od parametrów otoczenia (a nie zależny od rodzaju stygnącego ciała) [J/s], c - ciepło właściwe ciała [J/(kg·K)], m - masa ciała [kg].

Równanie (9.37) przyjmie wobec powyższego postać

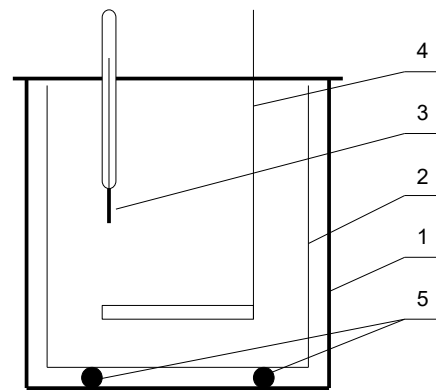
$$T = T_{ot.} + (T_p - T_{ot.}) \cdot e^{-\frac{h}{c \cdot m} \cdot t} \quad (9.39)$$

Równanie to można wykorzystać między innymi do wyznaczenia ciepła właściwego stygnącego ciała.

9.2 Podstawy kalorymetrii

Kalorymetr – przyrząd laboratoryjny do pomiaru ciepła wydzielanego lub pobieranego przez znajdujące się wewnątrz elementy, a także ścianki samego naczynia, podczas różnorodnych procesów chemicznych i fizycznych.

Schemat najprostszego kalorymetru, tzw. „szkolnego” przedstawiono na Rys. 9.3. Główną jego częścią jest naczynie wewnętrzne, wykonane w całości z aluminium lub też z innego metalu o znanych właściwościach i dobrze przewodzącego ciepło. Naczynie to izoluje się maksymalnie od otoczenia. W kalorymetrze pokazanym na rysunku obok, izolację termiczną uzyskuje się poprzez płaszcz powietrzny znajdujący się między wewnętrznym a zewnętrznym naczyniem oraz poprzez pokrywę. Zamiast płaszcza izolacyjnego i naczynia zewnętrznego, w niektórych rozwiązaniach stosuje się specjalną warstwę wykonaną ze styropianu, K-Fleksu lub innego, dobrze izolującego ciepło materiału. Istotne jest jedynie, aby znana była masa wewnętrznej metalowej części kalorymetru. Znając masy oraz zmiany temperatur ciał biorących udział w wymianie ciepła można wyznaczyć pobrane i oddane ilości ciepła i zastosować równanie bilansu. Kalorymetr szkolny można stosować jedynie do układów ciekłych, i to tylko takich, w których zmiany temperatury są dość duże.



Rys. 9.3 Schemat kalorymetru:
1 – naczynie zewnętrzne (izolujące),
2 – naczynie wewnętrzne,
3 – termometr, 4 – mieszkadło,
5 – podstawki z termoizolującego materiału

Bilanse cieplne buduje się zakładając, że układ jest izolowany, wg następującej zasady

$$\sum_{i=1}^{n_i} \Delta Q_i = \sum_{j=1}^{n_j} \Delta Q_j \quad (9.40)$$

gdzie: ΔQ_i - ciepło dostarczone do układu przez i -te źródło ciepła [J], n_i - liczba źródeł ciepła [-],
 ΔQ_j - ciepło odebrane w układzie przez j -ty odbiornik [J], n_j - liczba odbiorników ciepła [-].

W bilansach kalorymetrycznych bierze się zazwyczaj pod uwagę ciepło zmieniające temperaturę poszczególnych elementów układu oraz ciepło przemian fazowych.

Zgodnie ze wzorem (9.15), ilość energii doprowadzonej (lub odprowadzonej) do danej substancji ocenia się wg zmiany jej temperatury

$$\Delta Q = m \cdot c_{T_1}^{T_2} \cdot (T_k - T_p) \quad (9.41)$$

gdzie: m - masa substancji [kg], $c_{T_1}^{T_2}$ - ciepło właściwe substancji dla rozpatrywanego zakresu temperatur $[\text{J}/(\text{kg}\cdot^\circ\text{C})]$, T_k - końcowa temperatura procesu $[\text{°C}]$, T_p - początkowa temperatura procesu $[\text{°C}]$.

Ciepło przemian fazowych oblicza się podobnie, z tym że podczas całego procesu temperatura jest stała

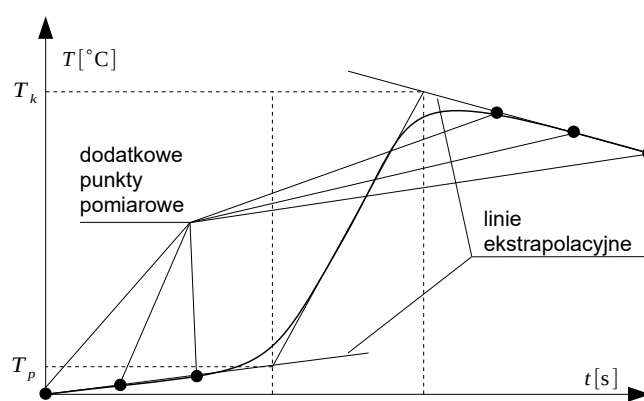
$$\Delta Q = m \cdot r_s, \quad (9.42)$$

gdzie: m - masa substancji [kg], r_s - ciepło topnienia lub ciepło parowania w danej temperaturze $[\text{J}/\text{kg}]$ (w indeksie dolnym, zamiast symbolu s , pisze się zazwyczaj wzór chemiczny lub nazwę substancji).

Kalometry, szczególnie kalorymetr „szkolny”, nie izolują układu od otoczenia w sposób doskonały, co jest oczywiście przyczyną pewnych błędów. Źródłem niedokładności pomiaru jest również to, że nie można dokładnie wyznaczyć temperatury początkowej T_p i końcowej T_k procesu wymiany ciepła. Aby ten błąd zminimalizować wprowadza się graficzny sposób ich określenia. W tym celu mierzy się temperaturę w kalorymetrze przez pewien czas przed oraz po wykonaniu doświadczenia. Temperatury te nanosi się na wykres, a następnie ekstrapoluje tak, aby uzyskać wartości w chwilach rozpoczęcia i zakończenia pomiarów. Gdy temperatura końcowa wody będzie wyższa od początkowej oraz nieco wyższa od temperatury otoczenia (na zewnątrz osłony kalorymetru), otrzymany wykres będzie miał przebieg jak na Rys. 9.4.

Warto zauważyć, że nachylenie początkowej i końcowej część wykresu charakteryzuje właściwości izolacyjne kalorymetru. Gdyby były doskonałe, to obie części wykresu byłyby poziome.

Znacznie dokładniejsze pomiary efektów cieplnych przemian można dokonywać nie poprzez pomiar zmian temperatury, lecz poprzez pośredni lub bezpośredni pomiar energii dostarczonej do elementów grzejno-chłodzących, które albo zapewniają stałą temperaturę układu, albo zmieniają ją w ściśle zaprogramowany sposób.



Rys. 9.4 Wyznaczanie początkowej i końcowej temperatury procesu metodą ekstrapolacyjną

Do tego rodzaju kalorymetrów zaliczają się:

- kalorymetr wodno-lodowy – jest to urządzenie, w którym efekt cieplny przemiany jest mierzony ilością wody wytopionej z lodu umieszczonego w płaszczu chłodzącym urządzenia. Jest to najstarszy typ kalorymetru laboratoryjnego;
- bomba kalorymetryczna – specjalny rodzaj kalorymetru wodno-lodowego o wzmocnionej konstrukcji, umożliwiający pomiar procesów przebiegających bardzo gwałtownie (eksplozji). W kalorymetrach tych inicjuje się eksplozję próbki, np: iskrą elektryczną, po czym mierzy temperaturę wydostającego się z kalorymetru powietrza. Znając również masę (lub objętość) oraz temperaturę powietrza przed eksplozją, można obliczyć ilość powstałego w badanym procesie ciepła;
- kalorymetr przepływu ciepła – jest to urządzenie, w którym pomiar ciepła dokonuje się poprzez porównanie temperatury medium chłodząco-grzejjego i badanego układu z uwzględnieniem energii dostarczonej lub odebranej medium dla utrzymania jego temperatury w określonym przedziale. Metoda ta jest mało dokładna, ale nie wymaga złożonej aparatury;
- kalorymetr bilansu ciepła – kalorymetr, w którym badany układ utrzymuje się w stałej temperaturze, zaś ciepło przemiany oblicza się z energii dostarczonej lub odebranej z medium chłodząco-grzejjego, które utrzymuje stałą temperaturę układu. Metoda ta jest dużo dokładniejsza od poprzedniej, ale wymaga bardzo skutecznego chłodzenia-grzania;
- kalorymetr różnicowy – kalorymetr, w którym ogrzewaniu lub chłodzeniu poddaje się dwa układy: analizowany i odniesienia. Oba układy albo utrzymuje się w stałej temperaturze, albo ogrzewa-chłodzi w zadanym z góry tempie. Pomiar ciepła przemian zachodzących w analizowanym układzie oblicza się z różnicy energii dostarczonej do obu układów potrzebnej dla utrzymania ich w jednakowej temperaturze.

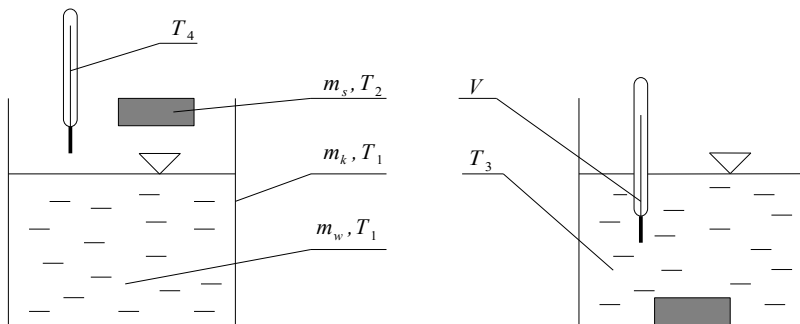
Układ odniesienia dobiera się tak, aby w badanym zakresie temperatury nie zachodziły w nim żadne przemiany fizyczne i chemiczne i aby jego zmiana ciepła właściwego wraz ze zmianą temperatury była funkcją liniową; są to najczęściej bardzo czyste próbki metalu o bardzo wysokich temperaturach topnienia. Gdy kalorymetr umożliwia pomiar efektu ciepła w funkcji zmian temperatury nazywa się go różnicowym kalorymetrem skaningowym.

9.3 Metody badania cech procesów akumulacji ciepła

Ciepło właściwe substancji wyznacza się układając bilans cieplny dla kalorymetru i znajdujących się w nim ciał z zastosowaniem I Zasady Termodynamiki. Znając masy i temperatury ciał biorących udział w bilansie oraz niektóre stałe materiałowe, wyliczyć można ciepło właściwe dowolnego z wymieniających ciepło ciał. Znając z kolei ciepło właściwe substancji oraz jej masę, określić można np. moc urządzeń grzewczych, niezbędną do jej podgrzania do żądanej temperatury.

9.3.1 Wyznaczanie ciepła właściwego ciał stałych

Pomiar polega na umieszczeniu podgrzanej próbki ciała stałego w znajdującym się w równowadze termicznej kalorymetrze (Rys. 9.5). Mierząc masy poszczególnych elementów biorących udział w wymianie ciepła oraz początkowe i końcowe ich temperatury, można ułożyć bilans cieplny i wyznaczyć z niego pożądaną wielkość. W typowym bilansie cieplnym uwzględnia się ciepło oddane do układu przez nagrzane ciało stałe, ciepło pobrane przez wodę oraz ciepło pobrane przez wewnętrzne naczynie kalorymetru (i ewentualnie pokrywę oraz mieszadło). Czasami uwzględnia się też ciepło pobrane przez zanurzony w wodzie termometr. W bilansie cieplnym zakłada się, że izolacja termiczna naczynia wewnętrznego jest na tyle dobra, że straty ciepła do otoczenia można pominąć.



Rys. 9.5 Schemat początkowy (po lewej) i końcowy (po prawej) bilansowanego układu

Zakładając, że rozpatrywany układ jest układem izolowanym, to ilość ciepła ΔQ_s oddana przez ciało stałe równa jest ilości ciepła wchłoniętego przez otoczenie (wodę ΔQ_w i kalorymetr ΔQ_k)

$$\Delta Q_s = \Delta Q_w + \Delta Q_k \quad . \quad (9.43)$$

Poszczególne składowe bilansu wynoszą:

$$\Delta Q_s = m_s \cdot c_s \cdot (T_2 - T_3) \quad , \quad (9.44)$$

$$\Delta Q_w = m_w \cdot c_w \cdot (T_3 - T_1) \quad , \quad (9.45)$$

$$\Delta Q_k = m_k \cdot c_k \cdot (T_3 - T_1) \quad , \quad (9.46)$$

gdzie: m_s - masa badanego ciała stałego [kg], m_w - masa wody w kalorymetrze [kg], m_k - masa kalorymetru wraz z pokrywą i mieszadłem [kg], c_s - ciepło właściwe badanego ciała stałego [J/(kg·°C)], c_w - ciepło właściwe wody [J/(kg·°C)], c_k - ciepło właściwe materiału, z którego wykonany jest kalorymetr [J/(kg·°C)], T_1 - początkowa temperatura wody i kalorymetru [°C], T_2 - początkowa temperatura badanego ciała [°C], T_3 - końcowa temperatura wody, kalorymetru i badanego ciała [°C].

Ciepło właściwe badanej substancji można obliczyć ze wzoru:

$$c_s = \frac{(m_w \cdot c_w + m_k \cdot c_k) \cdot (T_3 - T_1)}{m_s \cdot (T_2 - T_3)} \quad (9.47)$$

Jeżeli w każdym pomiarze używana jest dokładnie taka sama masa wody (dozowana np. za pomocą menzurki), wzór (9.47) można zapisać następująco

$$c_s = \frac{M \cdot (T_3 - T_1)}{m_s \cdot (T_2 - T_3)} \quad (9.48)$$

gdzie

$$M = m_w \cdot c_w + m_k \cdot c_k \quad (9.49)$$

jest tzw. równoważnikiem wodnym kalorymetru. Wielkość ta jest stała dla konkretnego kalorymetru.

W celu otrzymania dokładniejszego wyniku, do wzoru (9.43) można wprowadzić poprawkę uwzględniającą ciepło ΔQ_t pobrane przez znajdujący się wewnątrz układu termometr, wówczas

$$\Delta Q_s = \Delta Q_w + \Delta Q_k + \Delta Q_t \quad (9.50)$$

gdzie:

$$\Delta Q_t = V \cdot R \cdot (T_3 - T_4) \quad (9.51)$$

W powyższym wzorze V oznacza objętość zanurzonego w wodzie termometru [m^3], T_4 temperaturę termometru przed zanurzeniem do znajdującej się w kalorymetrze wody [$^{\circ}\text{C}$], zaś R objętościowe ciepło właściwe termometru [$\text{J}/(\text{m}^3 \cdot ^{\circ}\text{C})$].

Objętościowe ciepło właściwe termometru wyznacza się korzystając z faktu, że ilość energii potrzebnej do zwiększenia temperatury jednostkowej masy szkła i rtęci o 1 [$^{\circ}\text{C}$] jest w przybliżeniu jednakowa. Masa 1 [cm^3] szkła wynosi średnio 2.5 [g], a jego ciepło właściwe 831.6 [$\text{J}/(\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C})$], zaś masa 1 [cm^3] rtęci wynosi 13.6 [g], a jego ciepło właściwe 138.6 [$\text{J}/(\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C})$]. Ponieważ

$$2.5 \cdot 831.6 \approx 13.6 \cdot 138.6 \quad (9.52)$$

to można uznać, że do zwiększenia temperatury masy 1 [cm^3] materiału złożonego ze szkła i rtęci o 1 [$^{\circ}\text{C}$] potrzeba około 1982 [J].

W literaturze podaje się, że średnie objętościowe ciepło właściwe termometrów rtęciowych wynosi $1.93 \cdot 10^6$ [$\text{J}/(\text{m}^3 \cdot ^{\circ}\text{C})$]. Dla termometrów, w których ciałem termometrycznym jest (zabarwiony) alkohol, współczynnik ten posiada wartość $1.88 \cdot 10^6$ [$\text{J}/(\text{m}^3 \cdot ^{\circ}\text{C})$]. Po uwzględnieniu poprawki, końcowy wzór na ciepło właściwe badanego ciała przyjmie postać:

$$c_s = \frac{M \cdot (T_3 - T_1) + V \cdot R \cdot (T_3 - T_4)}{m_s \cdot (T_2 - T_3)} \quad (9.53)$$

9.3.2 Wyznaczanie ciepła właściwego cieczy

Wyznaczanie ciepła właściwego cieczy można przeprowadzić identycznie jak poprzednio, z tym że zmienia się rola zastosowanych w pomiarze substancji. W doświadczeniu poprzednim znane było ciepło właściwe cieczy, a nieznanie ciała stałego. Teraz należy użyć ciała stałego o znanym ciepłe właściwym i na tej podstawie określić ciepło właściwe badanej cieczy. Uwzględniając od razu poprawkę na ciepło pobrane przez znajdujący się wewnątrz układu termometr, bilans cieplny układu otrzyma postać (indeks dolny c oznacza tu badaną ciecz)

$$\Delta Q_s = \Delta Q_c + \Delta Q_k + \Delta Q_t \quad , \quad (9.54)$$

co po rozpisaniu poszczególnych członów daje następujące równanie

$$m_s \cdot c_s \cdot (T_2 - T_3) = m_c \cdot c_c \cdot (T_3 - T_1) + m_k \cdot c_k \cdot (T_3 - T_1) + V \cdot R \cdot (T_3 - T_4) \quad . \quad (9.55)$$

Ostatecznie

$$c_c = \frac{m_s \cdot c_s \cdot (T_2 - T_3) - m_k \cdot c_k \cdot (T_3 - T_1) - V \cdot R \cdot (T_3 - T_4)}{m_c \cdot (T_3 - T_1)} \quad . \quad (9.56)$$

Warto zwrócić uwagę, że w tym wariancie bilansu kalometrycznego pojęcie równoważnika wodnego kalometru nie ma zastosowania.

9.3.3 Wyznaczanie ciepła właściwego ciał na podstawie prawa stygnięcia Newtona

Istota pomiaru polega na zastosowaniu prawa stygnięcia Newtona. Metodę tą stosuje się głównie w odniesieniu do cieczy, ze względu na łatwość wykonania pomiaru temperatury o odpowiedniej dokładności.

W celu wyznaczenia ciepła właściwego badanej cieczy należy posłużyć się inną cieczą wzorcową o znanej wartości ciepła właściwego (zazwyczaj jest to woda). Jeżeli warunki pomiaru obu cieczy są identyczne (takie same naczynia, objętość, warunki otoczenia, czas i sposób pomiaru temperatury itp.), to wystarczy dla obu podgrzanych układów wyznaczyć czas ochładzania się od temperatury T_1 do temperatury T_2 , identycznych dla obu cieczy (Rys. 9.6).

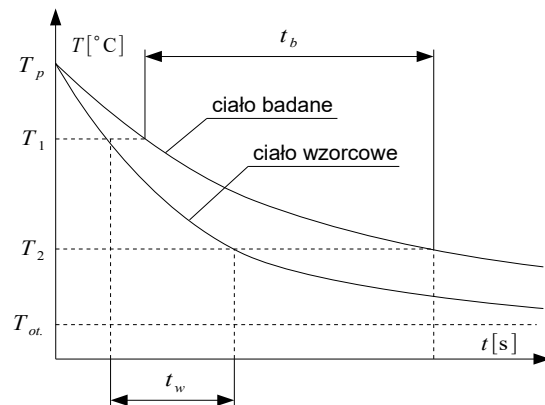
Ciepło właściwe badanej cieczy wyznacza się wykorzystując wzory (9.35) i (9.38), wówczas

$$\ln \left(\frac{T - T_{ot.}}{T_p - T_{ot.}} \right) = - \frac{h}{c_w \cdot m_w} \cdot t_w \quad , \quad (9.57)$$

oraz

$$\ln \left(\frac{T - T_{ot.}}{T_p - T_{ot.}} \right) = - \frac{h}{c_b \cdot m_b} \cdot t_b \quad , \quad (9.58)$$

gdzie indeksy w i b odnoszą się odpowiednio do cieczy wzorcowej i cieczy badanej.



Rys. 9.6 Ilustracja metody wyznaczania stałej stygnięcia

Ponieważ warunki wykonywania pomiarów były w obu przypadkach identyczne, zarówno współczynnik h , jak i temperatury stojące po lewej stronie równań są takie same, a zatem

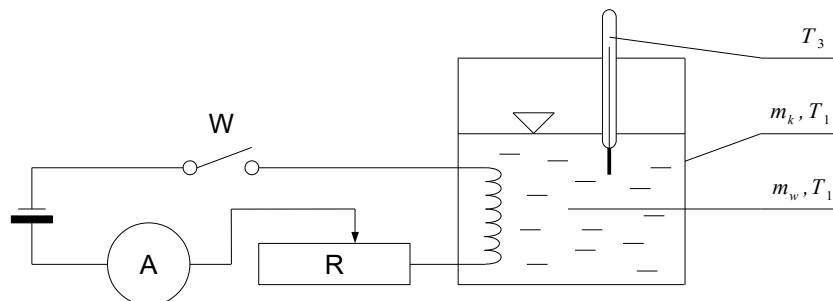
$$\frac{1}{c_w \cdot m_w} \cdot t_w = \frac{1}{c_b \cdot m_b} \cdot t_b \quad . \quad (9.59)$$

Powyższy wzór przekształcić można tak, aby umożliwić obliczenie ciepła właściwego cieczy badanej

$$c_b = c_w \cdot \frac{m_w \cdot t_b}{m_b \cdot t_w} \quad . \quad (9.60)$$

9.3.4 Sprawdzanie prawa Joule'a-Lenza

Pomiar polega na umieszczeniu w kalorymtrze elektrycznego elementu grzejnego i określeniu ilości dostarczonego przez ten element ciepła. Znając czas nagrzewania oraz natężenie prądu, można z prawa Joule'a-Lenza obliczyć teoretyczne ciepło oddane do układu i porównać je z ciepłem zmierzonym eksperymentalnie. Schemat układu przedstawiony jest na Rys. 9.7.



Rys. 9.7 Schemat układu pomiarowego do sprawdzenia prawa Joule'a: R – rezystor z regulacją oporności, A – amperomierz, W – włącznik.

Energia pobrana przez układ i zmierzona eksperymentalnie

$$\Delta Q = \Delta Q_w + \Delta Q_k + \Delta Q_t, \quad (9.61)$$

gdzie: ΔQ - całkowita energia (ciepło) dostarczona do układu [J], ΔQ_w - ciepło pobrane przez wodę [J], ΔQ_k - ciepło pobrane przez kalorymtr [J], ΔQ_t - ciepło pobrane przez termometr [J].

Po rozpisaniu poszczególnych członów równanie przyjmie formę

$$\Delta Q = m_k \cdot c_k \cdot (T_2 - T_1) + m_w \cdot c_w \cdot (T_2 - T_1) + V \cdot R \cdot (T_2 - T_3) \quad (9.62)$$

lub

$$\Delta Q = (m_k \cdot c_k + m_w \cdot c_w) \cdot (T_3 - T_1) + V \cdot R \cdot (T_2 - T_3), \quad (9.63)$$

gdzie: m_k - masa kalorymtru wraz z pokrywą i mieszadłem [kg], m_w - masa wody w kalorymtrze [kg], c_k - ciepło właściwe materiału, z którego wykonany jest kalorymtr [J/(kg·°C)], c_w - ciepło właściwe wody [J/(kg·°C)], T_1 - początkowa temperatura wody i kalorymtru [°C], T_2 - końcowa temperatura wody i kalorymtru [°C] ($T_2 = 100$), T_3 - temperatura termometru przed zanurzeniem do znajdującej się w kalorymtrze wody [°C].

Jeżeli prawo Joule'a-Lenza jest słuszne, to całkowita energia ΔQ powinna być taka sama, w granicach błędów pomiarowych, jak energia teoretyczna dostarczona przez element grzejny:

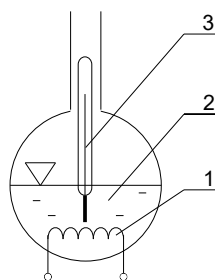
$$\Delta Q_t = I^2 \cdot R \cdot t, \quad (9.64)$$

gdzie: I - natężenie płynącego przez układ prądu [A], R - rezystancja opornika [Ω], t - czas nagrzewania [s].

9.3.5 Wyznaczanie mocy grzałki elektrycznej

Istota pomiaru polega na wykonaniu bilansu cieplnego dla próbki cieczy o znanej masie i znanym ciepłe właściwym.

Przykładowy schemat układu pomiarowego przedstawia Rys. 9.8. Układ składa się z kolby z cieczą (2), grzałki elektrycznej (1) oraz termometru (3). Do kolby należy nalać znaną masę wody destylowanej, a następnie podgrzać ją aż do osiągnięcia temperatury wrzenia.



Rys. 9.8 Schemat układu do wyznaczenia mocy grzałki: 1 – grzałka, 2 – ciecz, 3 – termometr

Ilość energii potrzebnej do ogrzania wody

$$\Delta Q = m_w \cdot c_w \cdot (T_w - T_0) \quad , \quad (9.65)$$

gdzie: ΔQ - ciepło dostarczone do układu [J], m_w - masa wody [kg], c_w - ciepło właściwe wody [J/(kg·K)], T_w - temperatura wrzenia wody [°C], T_0 - temperatura początkowa wody [°C].

Ciepło dostarczone przez grzałkę

$$\Delta Q_g = N \cdot t \quad , \quad (9.66)$$

gdzie: ΔQ_g - ciepło dostarczone przez grzałkę [J], N - moc grzałki [W], t - czas nagrzewania od temperatury otoczenia do temperatury wrzenia [s].

Zakładając, że moc grzałki zużyta zostanie w całości na ogrzanie wody, zastosować można zasadę zachowania energii

$$\Delta Q = \Delta Q_t \quad (9.67)$$

lub po rozpisaniu

$$m_w \cdot c_w \cdot (T_w - T_0) = N \cdot t \quad . \quad (9.68)$$

Stąd, po przekształceniach, wyznaczyć można moc użytej w doświadczeniu grzałki

$$N = \frac{m_w \cdot c_w \cdot (T_w - T_0)}{t} \quad . \quad (9.69)$$

W rzeczywistości moc grzałki jest nieco większa, gdyż część wygenerowanej przez nią energii trafia do otoczenia w postaci strat. Znając teoretyczną wartość mocy grzałki można określić sprawność grzewczą układu

$$\eta = \frac{N}{N_t} \quad , \quad (9.70)$$

przy czym, zgodnie z prawem Joule'a-Lenza, moc prądu elektrycznego

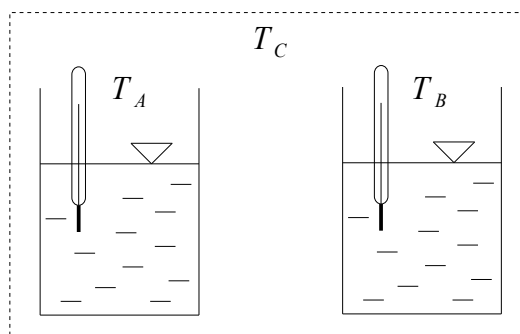
$$N_t = U \cdot I = I^2 \cdot R \quad , \quad (9.71)$$

gdzie: U - napięcie przyłożone do grzałki [V], I - wartość płynącego przez grzałkę prądu [A], R - rezystancja elementu grzejnego [Ω].

9.3.6 Sprawdzanie słuszności Zerowej Zasady Termodynamiki

Istota pomiaru polega na umieszczeniu w układzie odniesienia (powietrzu atmosferycznym) dwóch ciał o różnych temperaturach.

Przykładowy układ pomiarowy przedstawiono na Rys. (9.9). Składa się z dwóch szklanych menzurerek z wodą o różnej temperaturze (masa wody w menzurkach nie ma znaczenia). Jeżeli Zerowa Zasada Termodynamiki jest słuszna, to po pewnym czasie temperatura w obu menzurkach będzie taka sama.



Rys. 9.9 Schemat układu do sprawdzenia Zerowej Zasady Termodynamiki

10 Badanie procesów przemian fazowych

10.1 Wprowadzenie

Faza – stan materii, który jest jednorodny w całym obszarze, nie tylko pod względem składu chemicznego, lecz również pod względem stanu fizycznego. Dla pojedynczej substancji rozróżnia się fazę gazową, ciekłą oraz fazy stałe (jedna substancja może mieć więcej niż jedną postać stałą).

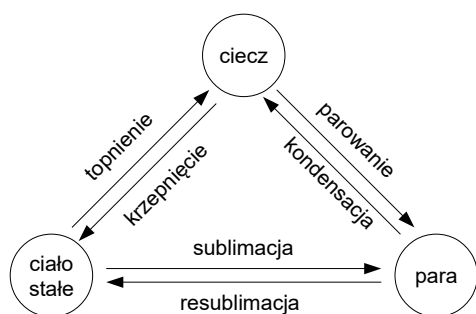
Przemiana fazowa – proces prowadzący do zmiany stanu skupienia: parowanie, skraplanie, krystalizacja lub krzepnięcie oraz topnienie, sublimacja i resublimacja (Rys. 10.1), lub – w przypadku niektórych ciał stałych – do zmiany postaci alotropowej.

Wykres fazowy – graficzna reprezentacja krzywych opisujących równowagę termodynamiczną współistniejących ze sobą różnych faz układu. Wykres fazowy pojedynczej substancji składa się najczęściej z trzech krzywych: krzywej sublimacji, krzywej topnienia oraz krzywej parowania (wrzenia). Krzywe łączą się w tzw. punkcie potrójnym. Wykres fazowy wody przedstawiony jest na Rys. 10.2.

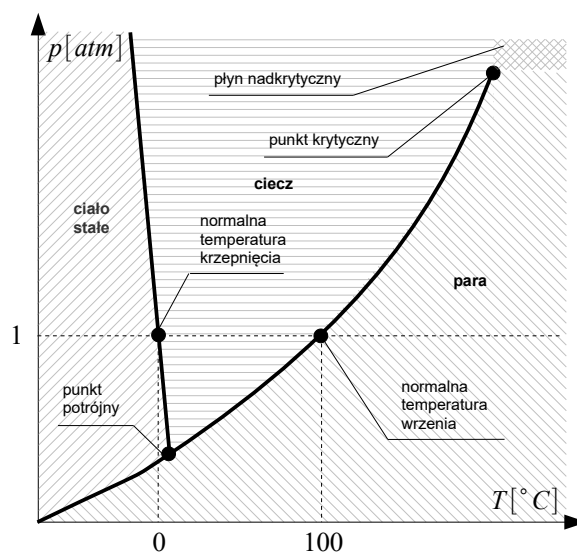
Reguła faz Gibbsa – zależność obowiązująca dla każdego układu będącego w równowadze termodynamicznej, łącząca liczbę faz w układzie, liczbę składników niezależnych oraz liczbę stopni swobody:

$$s = \alpha - \beta + 2 \quad , \quad (10.1)$$

gdzie: s - liczba stopni swobody, czyli liczba zmiennych intensywnej, które można zmieniać bez jakościowej zmiany układu (bez zmiany liczby faz w równowadze), α - liczba niezależnych składników, β - liczba faz.



Rys. 10.1 Schematyczne przedstawienie przemian fazowych prowadzących do zmiany stanu skupienia



Rys. 10.2 Wykres fazowy wody

Dla układu jednoskładnikowego ($\alpha=1$) z jedną fazą ($\beta=1$), takiego jak np. czysta woda, liczba stopni swobody wynosi 2. Oznacza to, że można zmieniać niezależnie zarówno ciśnienie jak i temperaturę, nie powodując zmiany liczby faz. Pojedynczą fazę na wykresie fazowym reprezentuje powierzchnia. Gdy w układzie znajdują się w równowadze dwie fazy ($\beta=2$), liczba stopni swobody równa jest jeden. W tym przypadku, jeśli ustali się np. ciśnienie, to obie fazy współistnieją w ściśle określonej temperaturze, czyli równowaga współistnienia dwóch faz określona jest za pomocą linii. Jeżeli zaś w znajdującym się w równowadze układzie występują trzy fazy, to liczba stopni swobody wynosi zero. W takim punkcie nie można zmienić żadnej zmiennej intensywnej bez zmiany liczby faz w układzie. W układzie jednoskładnikowym punkt taki nazywa się punktem potrójnym.

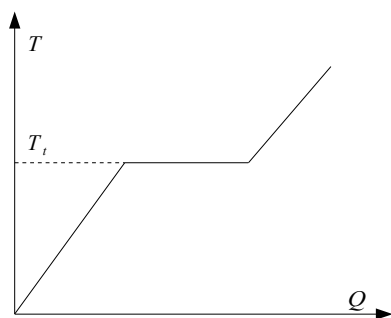
Punkt potrójny – punkt na wykresie fazowym, w którym ciecz, para i faza stała mogą współistnieć w równowadze. W przypadku wody, współrzędne punktu potrójnego wynoszą: $T = 0.01$ [°C], $P = 611$ [Pa].

Układ inwariantny (niezmienniczy) – układ, w którym w stanie równowagi występują wszystkie możliwe fazy.

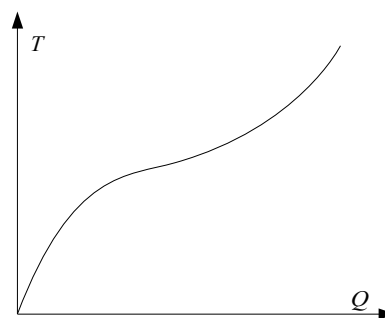
Punkt krytyczny – punkt na wykresie fazowym, w którym gęstość pary równa jest gęstości cieczy. W takich warunkach zanika napięcie powierzchniowe i powierzchnia swobodna cieczy. Powyżej temperatury krytycznej nie jest możliwe wytworzenie się fazy ciekłej działaniem wysokiego ciśnienia. Z tego powodu linia równowagi ciecz – para urywa się w punkcie krytycznym. Jedna wspólna faza istniejąca powyżej tego punktu nosi nazwę fazy nadkrytycznej. W przypadku wody, parametry punktu krytycznego wynoszą: $T = 374.2$ [°C], $p = 22.05$ [MPa]. Przykłady parametrów krytycznych kilku innych substancji przedstawiono w Tabeli 10.1.

Ciała krystaliczne – ciała, które podlegają przemianom fazowym w ściśle określonych warunkach. Jeżeli ciałom krystalicznym będzie dostarczana energia w postaci ciepła (Rys. 10.3), zwiększą one swoją temperaturę aż do osiągnięcia tzw. temperatury topnienia. Dalsze dostarczanie im ciepła nie spowoduje wzrostu temperatury dopóty, dopóki cała faza stała nie zamieni się w fazę ciekłą. W tym okresie całe dostarczane do układu ciepło wykorzystywane jest na zwiększenie energii wewnętrznej układu. Istotne jest – że mimo tej samej temperatury – ciecz posiada wyższą energię wewnętrzną niż ciało stałe. W tej samej temperaturze ciecz, jeśli będzie ochładzana, zacznie krzepnąć.

Ciała bezpostaciowe – ciała, które w miarę dostarczania ciepła mięknią i stają się coraz bardziej plastyczne, aż w końcu zamieniają się w ciecz. Dla ciał bezpostaciowych nie można wyznaczyć określonej temperatury topnienia ani temperatury krzepnięcia (Rys. 10.4). Przykładem ciała bezpostaciowego może być szkło, smoła czy wosk.



Rys. 10.3 Krzywa topnienia ciał krystalicznych



Rys. 10.4 Krzywa topnienia ciał bezpostaciowych

Topnienie – przemiana fazowa polegająca na przejściu substancji ze stanu stałego w stan ciekły. Temperatura topnienia równoważna jest zazwyczaj temperaturze krzepnięcia (pewne odstępstwa mogą wynikać z wpływu zanieczyszczeń, szybkości schładzania lub ogrzewania, tworzenia zarodków krystalizacji oraz ze zjawisk powierzchniowych i międzyfazowych). Dla czystych pierwiastków i większości związków chemicznych, przy określonym ciśnieniu można wyznaczyć jedną, ściśle określoną temperaturę topnienia, która zarazem jest też jej temperaturą krzepnięcia (Tabela 10.2). Pomiary temperatury topnienia wykonuje się na bardzo małych próbkach i przy jak najwolniejszym tempie zmiany temperatury. W przypadku mieszanin związków chemicznych i związków o bardzo wysokich masach cząsteczkowych (polimery, biopolimery), wyznaczanie jednej temperatury topnienia jest niewykonalne, gdyż proces ten jest dla takich substancji bardzo złożony. Niektóre związki chemiczne nie topią się w ogóle, gdyż rozkładają się przed osiągnięciem temperatury topnienia. W przypadku polimerów, kompozytów i stopów metali, bardzo często zamiast mówić o temperaturze topnienia, mówi się raczej o zakresie temperatur mięknięcia.

Krzepnięcie – przemiana fazowa z cieczy w ciało stałe, polegająca na odbudowie struktury sieci krystalicznej na skutek spadku energii ruchu cząsteczek.

Sublimacja – przemiana fazowa polegająca na bezpośrednim przejściu ze stanu stałego w stan gazowy (parę) z pominięciem stanu ciekłego. Aby sublimacja mogła zajść, muszą wystąpić dwa warunki: ciśnienie cząstkowe pary substancji przy powierzchni ciała musi być niższe niż ciśnienie w punkcie potrójnym; temperatura musi być niższa od temperatury topnienia. Substancjami, które łatwo sublimują, są np.: suchy lód, kamfora, jod.

Resublimacja (desublimacja) – przemiana fazowa polegająca na bezpośrednim przejściu substancji z fazy gazowej (pary) w fazę stałą z pominięciem stanu ciekłego. Resublimacja zachodzi, gdy przy danym ciśnieniu temperatura spadnie poniżej temperatury topnienia tej substancji. W wyniku resublimacji wody (pary wodnej) powstaje szron.

Tabela 10.1: Parametry krytyczne wybranych substancji

Substancja	T_{kr} [°C]	p_{kr} [MPa]	ρ_{kr} [g/cm ³]
metan	- 82.5	4.64	0.16
etylen	10.0	5.12	0.22
ditlenek węgla	31.1	7.38	0.47
etan	32.2	4.88	0.2
propylen	91.9	4.61	0.24
propan	96.7	4.25	0.22
amoniak	132.5	11.28	0.24
n-pentan	196.5	3.37	0.24
aceton	235.0	4.76	0.27
izopropanol	235.2	4.76	0.27
metanol	239.5	8.1	0.27
etanol	243.5	6.38	0.28
benzen	289.0	4.89	0.3
woda	374.2	22.05	0.32

Tabela 10.2: Ciepło topnienia i ciepło parowania wybranych substancji

Substancja	Ciepło topnienia [J/kg]	Ciepło parowania [J/kg]
Alkohol etylowy	104 000	854 000
Aluminium	396 000	10 855 000
Argon	29 400	163 200
Azot	25 600	198 200
Benzen	127 000	392 000
Cyna	60 000	2 446 000
Cynk	111 000	1 754 000
Gliceryna	199 000	-
Hel	5 200	20 900
Lód	335 000	-
Miedź	205 000	4 784 000
Naftalen	148 000	-
Ołów	23 000	866 000
Platyna	111 000	2 291 000
Rtęć	11 500	292 000
Siarka	54 000	2 285 000
Srebro	105 000	2 357 000
Tlen	13 900	213 000
Woda	-	2 258 000
Wolfram	191 000	4 346 000
Złoto	65 000	1 647 000
Żelazo	278 000	6 339 000

Parowanie – przemiana fazowa polegająca na przejściu substancji ze stanu ciekłego w stan gazowy. Zgodnie z kinetyczno-molekularną teorią budowy materii (patrz Rozdział 8), cząsteczki cieczy poruszają się z różnymi prędkościami. Dużym prędkościom odpowiadają duże energie kinetyczne. Jeżeli cząsteczka o dużej energii kinetycznej znajdzie się w pobliżu powierzchni swobodnej cieczy, to może się wydostać na zewnątrz, stając się cząsteczkami pary. Nierównomierność w rozkładzie prędkości tłumaczy dlaczego parowanie zachodzi również poniżej linii wrzenia.

Skraplanie (kondensacja) – przemiana fazowa polegająca na przejściu substancji ze stanu gazowego (pary) w fazę ciekłą. Skraplanie może zachodzić przy odpowiednim ciśnieniu i w temperaturze niższej od temperatury krytycznej. Zestaw parametrów (ciśnienie i temperatura), dla których rozpoczyna się proces skraplania nazywany jest punktem rosy. Kondensacja wiąże się ze zmniejszeniem odległości między cząsteczkami substancji. Spadek temperatury powoduje, że cząsteczki poruszają się wolniej. Siły oddziaływania między nimi wzrastają, aż do momentu uzyskania nowego stanu równowagi. Przy tym zachodzi wydzielanie energii w postaci ciepła. Cząsteczki tworzą zwartą masę, jednak nie powstają między nimi trwale wiązania charakterystyczne dla ciał stałych.

Wrzenie – zachodząca w całej objętości cieczy zmiana stanu skupienia cieczy w parę. Gdy ciecz w oddaleniu od ścianki ma temperaturę wyższą od temperatury nasycenia, to pęcherzyki te rosną, wskutek parowania cieczy do ich wnętrza, a następnie przemieszczają pod wpływem działania siły wyporu. Jeżeli zaś ciecz ma temperaturę niższą od temperatury nasycenia, to występuje zanik pęcherzyków poprzez ich kondensację. Proces taki nazywany jest wrzeniem przechłodzonym.

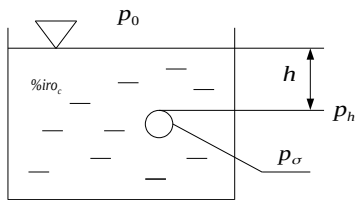
Ciśnienie p jakiemu poddany jest pęcherzyk gazu znajdujący się w cieczy (Rys. 10.5) jest sumą ciśnienia p_0 wywieranego na powierzchnię cieczy (jeżeli naczynie jest otwarte, ciśnienie to równe jest ciśnieniu atmosferycznemu), ciśnienia hydrostatycznego p_h wywieranego przez słup cieczy znajdujący się nad pęcherzykiem oraz ciśnienia p_σ , wynikającego z zakrzywienia powierzchni pęcherzyka spowodowanego siłami napięcia powierzchniowego

$$p = p_0 + p_h + p_\sigma \quad (10.2)$$

co da po rozpisaniu

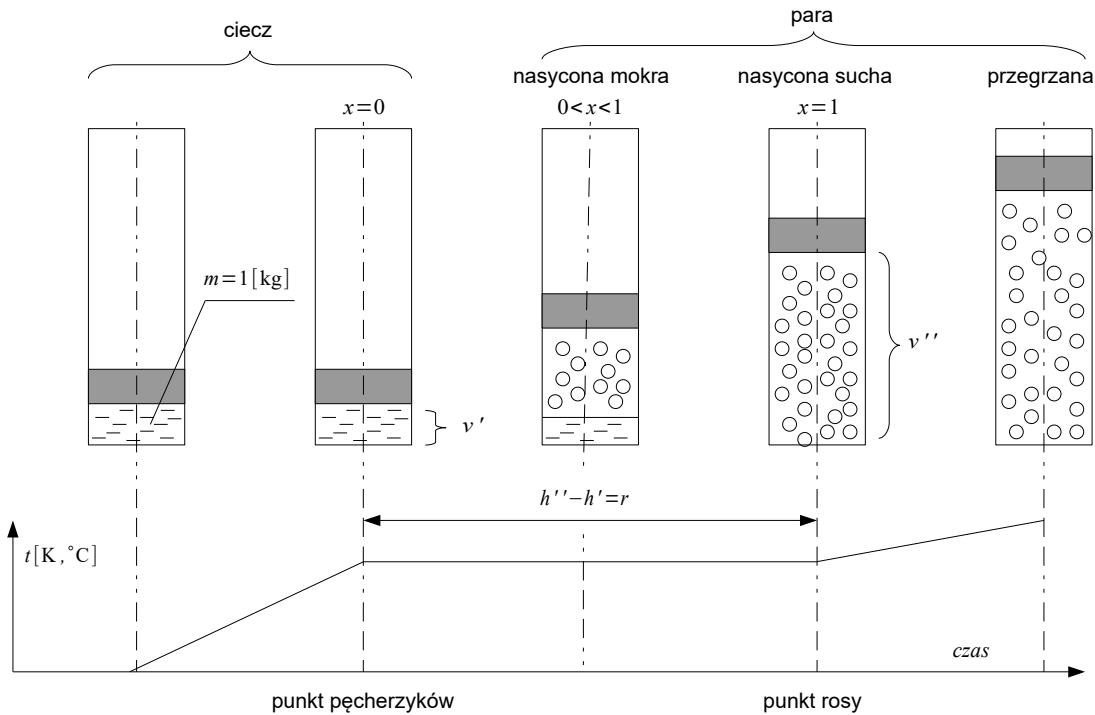
$$p = p_0 + \rho_c \cdot g \cdot h + \frac{2 \cdot \sigma}{r} \quad (10.3)$$

gdzie: ρ_c - gęstość cieczy [kg/m³], g - wartość przyspieszenia ziemskiego [m²/s], h - wysokość słupa cieczy nad pęcherzykiem [m], σ - wartość napięcia powierzchniowego cieczy [N/m], r - promień pęcherzyka [m].



Rys. 10.5 Schematyczne przedstawienie ciśnień działających na znajdujący się w cieczy pęcherzyk gazowo-parowy

Jeżeli ciśnienie pary nasyconej p_n w pęcherzyku jest większe niż ciśnienie wypadkowe p działające na pęcherzyk, to rośnie on i wypływa na powierzchnię. W przeciwnym wypadku para wewnątrz pęcherzyka ulega kondensacji i pęcherzyk znika. Jeżeli pominie się w rozważaniach ciśnienie hydrostatyczne p_h (najczęściej h jest niewielkie) oraz ciśnienie p_σ , to okaże się, że wrzenie zależy przede wszystkim od wartości ciśnienia nad swobodną powierzchnią cieczy. Wyjaśnia to dlaczego temperatura wrzenia zależy od ciśnienia: im ciśnienie jest wyższe, tym większe musi być ciśnienie pary nasyconej (które z kolei rośnie wraz ze wzrostem temperatury).



Rys. 10.6 Izobaryczny proces parowania

Na Rys. 10.6 przedstawiony jest izobaryczny proces parowania cieczy w cylindrze. Istotne jest, że tłok zamykający cylinder może się swobodnie poruszać, przez co wewnątrz panuje cały czas takie samo ciśnienie – zmienia się jedynie objętość czynnika termodynamicznego.

Ciecz nasycona – ciecz w „punkcie pęcherzyków”, czyli w momencie rozpoczęcia procesu wrzenia podczas ogrzewania przy stałym ciśnieniu. Na wykresach termodynamicznych ciecz nasycona jest reprezentowana przez linię nasycenia poniżej punktu krytycznego, czyli dla stopnia suchości pary $x=0$.

Para nasycona – para pozostająca w równowadze z fazą ciekłą tej samej substancji. Para nasycona ma największe możliwe dla danej temperatury ciśnienie i gęstość. Ciśnienie pary nasyconej jest niezależne od objętości. Zmniejszanie objętości w stałej temperaturze powoduje skraplanie pary, a stan równowagi w dalszym ciągu istnieje. Zwiększanie objętości powoduje parowanie cieczy bez obniżenia ciśnienia pary nasyconej. Para nasycona może być mokra, gdy zawiera kropelki cieczy, lub sucha, gdy kropelki cieczy w niej nie występują. Na wykresach termodynamicznych para nasycona reprezentowana jest przez linię nasycenia powyżej punktu krytycznego, czyli dla stopnia suchości pary $x=1$.

Para mokra – mieszanina pary nasyconej i cieczy nasyconej. Ma temperaturę równą temperaturze parowania cieczy przy danym ciśnieniu, czyli temperaturze nasycenia. Stopień suchości pary mokrej zawiera się między 0 a 1.

Stopień suchości pary – parametr określający zawartość pary nasyconej w parze mokrej (mieszaninie cieczy nasyconej i pary nasyconej suchej)

$$x = \frac{m_p}{m_p + m_c}, \quad (10.4)$$

gdzie: x - stopień suchości pary (porównaj z zawartością wilgoci, wzór (7.12)) [-], m_p - masa fazy gazowej (pary nasyconej suchej) [kg], m_c - masa fazy ciekłej (cieczy nasyconej) w parze mokrej [kg].

W literaturze parametry leżące na liniach granicznych wody i pary oznacza się często symbolem $'$ dla linii $x=0$ oraz $''$ dla linii $x=1$ (patrz Tab. 10.3).

Para nienasycona (przegrzana) – para, która ma mniejszą gęstość niż para nasycona w danej temperaturze i przy danym ciśnieniu. Zmiana parametrów takiej pary nie prowadzi do skroplenia, a jedynie do zmiany jej gęstości. Obniżając temperaturę lub zwiększając ciśnienie można parę nienasyconą przekształcić w parę nasyconą.

Ciepło przemiany fazowej – ilość ciepła pochłonięta lub oddana w trakcie izobarycznej zmiany fazy

$$\Delta Q = dq_p, \quad (10.5)$$

gdzie: ΔQ - ciepło przemiany fazowej [J], dq_p - zmiana ciepła przy stałym ciśnieniu [J].

Ciepło topnienia – ilość energii jaką należy dostarczyć, aby 1 [kg] fazy stałej w temperaturze 0 [°C] zamienić na fazę ciekłą o tej samej temperaturze. Wymiarem ciepła topnienia w układzie SI jest [J/kg]. Ciepło topnienia wyznacza się ze wzoru (9.42).

Ciepło parowania – ilość energii jaką należy dostarczyć, aby 1 [kg] cieczy zamienić na parę nasyconą o tej samej temperaturze (w przemianie izotermicznej). Wymiarem ciepła parowania w układzie SI jest [J/kg]. Ciepło parowania w dużym stopniu zależy od temperatury, dlatego przy wyznaczaniu ciepła parowania należy zawsze podawać temperaturę, w której odbywa się pomiar. Ciepło parowania maleje ze wzrostem temperatury i wynosi zero dla temperatury krytycznej. Ciepło parowania wyznacza się ze wzoru (9.42) lub też z zależności

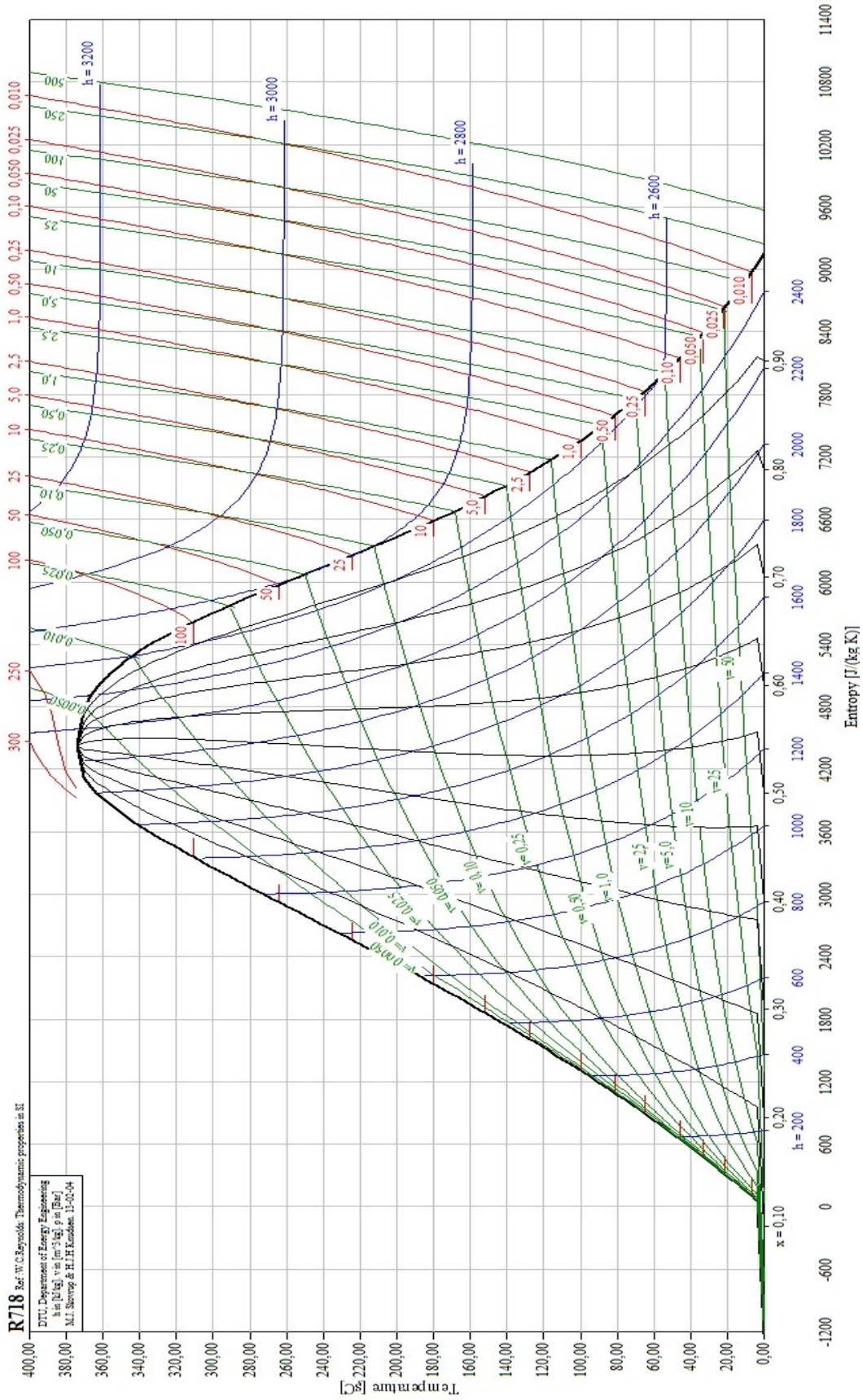
$$r_s = h'' - h', \quad (10.6)$$

gdzie: r_s - ciepło parowania substancji [J/kg], h'' - entalpia pary nasyconej ($x=1$) [J/kg], h' - entalpia cieczy w punkcie pęcherzyków ($x=0$) [J/kg].

Tabela 10.3: Parametry określające stan wody na linii granicznej $x=0$ i $x=1$

Ciśnienie	Temperatura	Objętość właściwa		Entalpia właściwa		Ciepło parowania	Entropia właściwa	
		cieczy	pary	cieczy	pary		cieczy	pary
p	T	v'	v''	h'	h''	r_s	s'	s''
[MPa]	[K]	[m ³ /kg]	[m ³ /kg]	[kJ/kg]	[kJ/kg]	[kJ/kg]	[kJ/(kg·K)]	[kJ/(kg·K)]
0.0010	280.132	0.0010001	129.208	29.33	2513.8	2484.5	0.1060	8.9756
0.0015	286.184	0.0010006	87.982	54.71	2525.0	2470.3	0.1956	8.8278
0.002	290.661	0.0010012	67.006	73.45	2533.2	2459.8	0.2606	8.7236
0.003	297.248	0.0010027	45.668	101.00	2545.2	2444.2	0.3543	8.5776
0.004	302.131	0.0010040	34.803	121.41	2554.1	2432.7	0.4224	8.4747
0.005	306.05	0.001005	28.196	137.77	2561.2	2423.4	0.4762	8.3952
0.006	309.33	0.001006	23.742	151.50	2567.1	2415.6	0.5209	8.3305
0.008	314.68	0.001008	18.106	173.87	2576.7	2402.8	0.5926	8.2289
0.010	318.98	0.001010	14.676	191.84	2584.4	2392.6	0.6493	8.1505
0.012	322.60	0.001012	12.364	206.94	2590.9	2384.0	0.6963	8.0867
0.015	327.15	0.001014	10.025	225.98	2598.9	2372.9	0.7549	8.0089
0.020	333.24	0.001017	7.6515	251.46	2609.6	2358.1	0.8321	7.9092
0.025	338.14	0.001020	6.2060	271.99	2618.1	2346.1	0.8932	7.8321
0.030	342.27	0.001022	5.2308	289.31	2625.3	2336.0	0.9441	7.7695
0.040	349.04	0.001027	3.9949	317.65	2636.8	2319.2	1.0261	7.6711
0.05	354.50	0.001030	3.2415	340.57	2646.0	2305.4	1.0912	7.5951
0.06	359.10	0.001033	2.7329	359.93	2653.6	2293.7	1.1454	7.5332
0.07	363.11	0.001036	2.3658	376.77	2660.2	2283.4	1.1921	7.4811
0.08	366.66	0.001039	2.0879	391.72	2666.0	2274.3	1.2330	7.4360
0.09	369.86	0.001041	1.8701	405.21	2671.1	2265.9	1.2696	7.3963
0.10	372.78	0.001043	1.6946	417.51	2675.7	2258.2	1.3027	7.3608
0.11	375.47	0.001046	1.5501	428.84	2680.0	2251.2	1.3330	7.3288
0.12	377.96	0.001048	1.4289	439.36	2683.8	2244.4	1.3609	7.2996
0.13	380.28	0.001050	1.3258	449.19	2687.4	2238.2	1.3868	7.2728
0.14	382.47	0.001051	1.2370	458.42	2690.8	2232.4	1.4109	7.2480
0.15	384.52	0.001053	1.15970	467.13	2693.9	2226.8	1.4336	7.2248
0.16	386.47	0.001055	1.09170	475.38	2696.8	2221.4	1.4550	7.2032
0.18	390.08	0.001058	0.97775	490.70	2702.1	2211.4	1.4944	7.1638
0.20	393.38	0.001061	0.88592	504.70	2706.9	2202.2	1.5301	7.1286
0.22	396.42	0.001064	0.81027	517.60	2711.3	2193.7	1.5628	7.0967
0.24	399.24	0.001066	0.74684	529.6	2715.3	2185.7	1.5929	7.0676
0.26	401.88	0.001069	0.69288	540.9	2719.0	2178.1	1.6209	7.0409
0.28	404.35	0.001071	0.64636	551.4	2722.3	2170.9	1.6471	7.0161
0.30	406.69	0.001074	0.60586	561.4	2725.5	2164.1	1.6717	6.9930
0.32	408.91	0.001076	0.57027	570.9	2728.4	2157.5	1.6948	6.9714
0.34	411.01	0.001078	0.53871	579.9	2731.2	2151.3	1.7168	6.9511
0.36	413.02	0.001080	0.51056	588.5	2733.8	2145.3	1.7376	6.9320
0.38	414.94	0.001082	0.48527	596.8	2736.2	2139.4	1.7575	6.9138
0.40	416.77	0.001084	0.46242	604.7	2738.5	2133.8	1.7764	6.8966
0.45	421.07	0.001089	0.41392	623.2	2743.8	2120.6	1.8204	6.8570
0.50	425.00	0.001093	0.37481	640.1	2748.5	2108.4	1.8604	6.8215
0.60	431.99	0.001101	0.31556	670.4	2756.4	2086.0	1.9308	6.7598
0.70	438.11	0.001108	0.27274	697.1	2762.9	2065.8	1.9918	6.7074
0.80	443.57	0.001115	0.24030	720.9	2768.4	2047.5	2.0457	6.6618

Ciśnienie	Temperatura	Objętość właściwa		Entalpia właściwa		Ciepło parowania	Entropia właściwa	
		cieczy	pary	cieczy	pary		cieczy	pary
p	T	v'	v''	h'	h''	r_s	s'	s''
0.90	448.51	0.001121	0.21484	742.6	2773.0	2030.4	2.0941	6.6212
1.0	453.03	0.001127	0.19430	762.6	2777.0	2014.4	2.1382	6.5847
1.1	457.21	0.001133	0.17739	781.1	2780.4	1999.3	2.1786	6.5515
1.2	461.11	0.001139	0.16320	798.4	2783.4	1985.0	2.2160	6.5210
1.3	464.75	0.001144	0.15112	814.7	2786.0	1971.3	2.2509	6.4927
1.4	468.19	0.001149	0.14072	830.1	2788.4	1958.3	2.2836	6.4665
1.5	471.43	0.001154	0.13165	844.7	2790.4	1945.7	2.3144	6.4418
1.6	474.52	0.001159	0.12368	858.6	2792.2	1933.6	2.3436	6.4187
1.7	477.45	0.001163	0.11661	871.8	2793.8	1922.0	2.3712	6.3967
1.8	480.25	0.001168	0.11031	884.6	2795.1	1910.5	2.3976	6.3759
1.9	482.94	0.001172	0.10464	896.8	2796.4	1899.6	2.4227	6.3561
2.0	485.52	0.001177	0.09953	908.6	2797.4	1888.8	2.4468	6.3373
2.2	490.39	0.001185	0.09064	930.9	2799.1	1868.2	2.4922	6.3018
2.4	494.93	0.001193	0.08319	951.9	2800.4	1848.5	2.5343	6.2691
2.6	499.18	0.001201	0.07685	971.7	2801.2	1829.5	2.5736	6.2386
2.8	503.19	0.001209	0.07138	990.5	2801.7	1811.2	2.6106	6.2101
3.0	506.99	0.001216	0.06662	1008.4	2801.9	1793.5	2.6455	6.1832
3.2	510.59	0.001224	0.06243	1025.5	2801.8	1776.3	2.6786	6.1577
3.4	514.03	0.001231	0.05872	1041.8	2801.5	1759.7	2.7101	6.1335
3.6	517.31	0.001238	0.05540	1057.6	2801.0	1743.4	2.7402	6.1103
3.8	520.46	0.001245	0.05243	1072.8	2800.3	1727.5	2.7690	6.0883
4.0	523.48	0.001252	0.04974	1087.5	2799.4	1711.9	2.7967	6.0670
4.2	526.39	0.001259	0.04729	1101.7	2798.4	1696.7	2.8233	6.0465
4.4	529.20	0.001266	0.04506	1115.5	2797.2	1681.7	2.8489	6.0268
4.6	531.91	0.001273	0.04302	1128.9	2795.9	1667.0	2.8737	6.0077
4.8	534.53	0.001279	0.04114	1141.9	2794.4	1652.5	2.8976	5.9891
5.0	537.07	0.001286	0.03941	1154.6	2792.8	1638.2	2.9209	5.9712
6.0	548.71	0.001319	0.03241	1213.9	2783.3	1569.4	3.0277	5.8878
7.0	558.95	0.001351	0.02734	1267.7	2771.4	1503.7	3.1255	5.8126
8.0	568.13	0.001384	0.02349	1317.5	2757.5	1440.0	3.2083	5.7430
9.0	576.46	0.001418	0.02046	1364.2	2741.8	1377.6	3.2875	5.6773
10.0	584.11	0.001453	0.01800	1408.6	2724.4	1315.8	3.3616	5.6143
11.0	591.19	0.001489	0.01597	1451.2	2705.4	1254.2	3.4316	5.5531
12.0	597.79	0.001527	0.01425	1492.6	2684.8	1192.2	3.4986	5.4930
13.0	603.96	0.001567	0.01277	1533.0	2662.4	1129.4	3.5633	5.4333
14.0	609.78	0.001610	0.01149	1572.8	2638.3	1065.5	3.6262	5.3737
15.0	615.27	0.001658	0.010350	1612.2	2611.6	999.4	3.6877	5.3122
16.0	620.47	0.001710	0.009330	1651.5	2582.7	931.2	3.7486	5.2496
17.0	625.41	0.001769	0.008401	1691.6	2550.8	859.2	3.8101	5.1841
18.0	630.11	0.001838	0.007534	1733.4	2514.4	781.0	3.8739	5.1135
19.0	634.59	0.001923	0.006700	1778.2	2470.1	691.9	3.9417	5.0321
20.0	638.86	0.002038	0.005873	1828.8	2413.8	585.0	4.0181	4.9338
21.0	642.94	0.002218	0.005006	1892.2	2340.2	448.0	4.1137	4.8106
22.0	646.83	0.002675	0.003757	2007.7	2192.5	184.8	4.2891	4.5748
22.115	647.27	0.003147		2095.2		0	4.4237	



Rys. 10.7 Wykres $T-s$ czynnika chłodniczego R178, wody (wydruk z programu CoolPack)

Równanie Clapeyrona-Clausiusa – równanie (poprawne dla wszystkich przemian fazowych) opisujące zależność między zmianą ciśnienia a zmianą temperatury wzdłuż krzywej przemiany fazowej dla układu jednoskładnikowego

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r_s}{L_r} = \frac{r_s}{T \cdot \Delta v} \quad , \quad (10.7)$$

gdzie: dp/dT - pochodna ciśnienia względem temperatury w warunkach równowagi przemiany fazowej (wzdłuż krzywej przemiany fazowej), r_s - ciepło przemiany fazowej substancji [J/kg], L_r - praca przemiany fazowej [J], T - temperatura [K], Δv - zmiana objętości właściwej w wyniku przemiany fazowej [m³/kg].

Dla przemiany cieczy w parę, w temperaturze znacznie niższej od temperatury punktu krytycznego, można pominąć objętość cieczy oraz zastosować równanie gazu doskonałego (tu wariant dla 1 kg substancji – patrz Tabela 8.2)

$$\Delta v = v_g - v_c \approx v_g = \frac{R_i \cdot T}{p} \quad , \quad (10.8)$$

gdzie: v_g - objętość właściwa pary powstałej z cieczy [m³/kg], v_c - objętość właściwa cieczy, z której powstała para [m³/kg], R_i - indywidualna stała gazowa [J/(kg·K)], p - ciśnienie [Pa].

Uwzględniając uproszczenie (10.8), równanie (10.7) przyjmie postać

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r_s \cdot p}{R_i \cdot T^2} \quad , \quad (10.9)$$

natomiast po pogrupowaniu zmiennych, formę

$$\frac{dp}{p} = \frac{r_s \cdot dT}{R_i \cdot T^2} \quad . \quad (10.10)$$

Równanie można scałkować obustronnie, od dowolnego punktu początkowego 1 do końcowego 2 , wówczas

$$\ln p \Big|_{p_1}^{p_2} = -\frac{r_s}{R_i} \cdot \frac{1}{T} \Big|_{T_1}^{T_2} \quad . \quad (10.11)$$

Po podstawieniu granic całkowania i przekształceniu otrzyma się wyrażenie

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{r_s}{R_i} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad . \quad (10.12)$$

Przyjmując, że stan pierwszy oznacza warunki normalne a stan drugi dowolne inne, ciepło przemiany fazowej

$$r_s = \frac{-R_i \cdot \ln \frac{p}{p_0}}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}} \quad . \quad (10.13)$$

gdzie: T - temperatura wrzenia [K] substancji pod ciśnieniem p [Pa], T_0 - temperatura wrzenia przy ciśnieniu normalnym [K], $p_0=101325$ - ciśnienie normalne [Pa].

Mieszanina – układ co najmniej dwóch różnych substancji lub różnych stanów skupienia tej samej substancji zmieszanych ze sobą w dowolnym stosunku i wykazujący indywidualne właściwości jako całość.

Roztwór – homogeniczna (jednorodna) mieszanina dwóch lub więcej związków chemicznych. Skład roztworów określa się przez podanie stężenia składników. W roztworach zwykle jeden ze związków chemicznych jest nazywany rozpuszczalnikiem, a drugi substancją rozpuszczaną. Wykresy fazowe roztworów różnią się od wykresów fazowych czystych rozpuszczalników (Rys. 10.8). Linie topnienia-zamarzania oraz parowania-skrapłania obniżają się, przez co temperatura wrzenia roztworów jest wyższa, a zamarzania niższa, niż miało by to miejsce dla czystych rozpuszczalników.

Tabela 10.4: Przykłady mieszanin oziębiających

T [°C]	Skład mieszaniny	Stosunek masowy
0	woda + lód	1:1
-2	woda + chlorek amonu	10:3
-12	woda + azotan(III) sodu	10:6
-15	woda + rodanek amonu	10:13
-15	lód + octan sodu	10:9
-18	lód + chlorek amonu	10:3
-21	lód + chlorek sodu	3:1
-25	lód + azotan(V) amonu	1:1
-25	lód + chlorek amonu + azotan(V) potasu	1:1:1
-28	lód + bromek sodu	100:65
-30	lód + bromek chlorek potasu	1:1
-33	lód + chlorek magnezu	10:3
-37	lód + kwas siarkowy(VI) 66%	1:1
-40	lód + chlorek wapnia sześciowodny ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	100:125
-55	lód + chlorek wapnia sześciowodny ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	100:143

Mieszanina oziębiająca – mieszanina substancji, które tworząc roztwór pochłaniają ciepło z otoczenia oziębiając je. Przykłady mieszanin oziębiających przedstawiono w Tabeli 10.4.

Stężenie – miara ilości substancji w jednostce miary mieszaniny. Jednostką miary może być objętość, masa lub mol. Przykładowo, stężenie masowe definiuje się wzorem

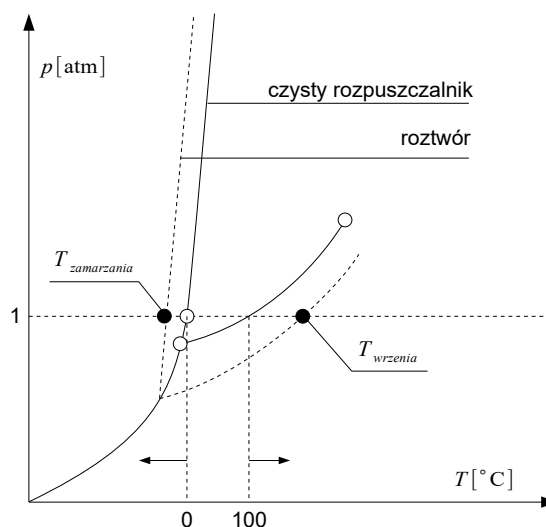
$$C_{m,k} = \frac{m_k}{\sum_{i=1}^{n_s} m_i}, \quad (10.14)$$

gdzie: $C_{m,k}$ - stężenie masowe k-tego składnika mieszaniny [kg k-tego składnika / kg mieszaniny], m_k - masa k-tego składnika [kg], m_i - masa i-tego składnika [kg], n_s - liczba składników mieszaniny [-].

Roztwór nasycony – roztwór, który w ustalonych warunkach termodynamicznych (ciśnienie, temperatura) nie zmienia swego stężenia w kontakcie z substancją rozpuszczoną. Oznacza to, że bez zmian warunków termodynamicznych z roztworu nasyconego nie wytrąca się żaden osad, ale nie można też w nim rozpuścić już więcej substancji.

Roztwór nienasycony – roztwór, w którym w ustalonych warunkach termodynamicznych można rozpuścić jeszcze pewną ilość danej substancji, czyli roztwór, który nie jest roztworem nasyconym.

Roztwór przesycony – roztwór o stężeniu większym od stężenia roztworu nasyconego w danej temperaturze i ciśnieniu. Roztwór przesycony można otrzymać przez uzyskanie roztworu nasyconego w temperaturze wyższej, pozbawienie go pozostałej stałej substancji rozpuszczanej (tak żeby nie było zarodków krystalizacji), a następnie ostrożne oziębianie. Roztwór przesycony jest termodynamicznie nietrwały i wszelkie zaburzenia (jak np. fala dźwiękowa w ogrzewaczach dłoni) może spowodować krystalizację nadmiaru substancji rozpuszczonej.



Rys. 10.8 Przesunięcie wykresu fazowego wody spowodowane dodaniem substancji rozpuszczanej

Entropia – funkcja stanu określająca kierunek przebiegu procesów samorzutnych w odosobnionym układzie termodynamicznym. Istnieje kilka definicji (interpretacji) pojęcia entropii. Dalej omówione zostanie podejście termodynamiki klasycznej oraz podejście statystyczne.

W ujęciu termodynamiki klasycznej, entropia gazu idealnego jest to funkcja stanu określona przez zależność:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad , \quad (10.15)$$

gdzie: S - entropia [J/K], T - temperatura bezwzględna [K], Q - ciepło całkowite [J].

Ciepło całkowite składa się z ciepła zewnętrznego (jest to ciepło doprowadzone do układu lub z niego wyprowadzone) oraz wewnętrznego (jest to ciepło wynikłe z istnienia sił tarcia, tzw. źródło entropii), a zatem

$$dS = \frac{dQ_z + dQ_\tau}{T} = dS_z + dS_\tau \quad , \quad (10.16)$$

gdzie: dS_z - odwracalna część składnika entropii [J/K], dS_τ - nieodwracalna część składnika entropii [J/K].

W rozważaniach dotyczących przemian termodynamicznych istotna jest zazwyczaj nie wartość entropii, ale jej zmiany. Zmianę entropii ciał stałych i cieczy obliczyć można ze wzoru

$$\Delta S = m \cdot c \Big|_{T_p}^{T_k} \cdot \ln \frac{T_k}{T_p} \quad , \quad (10.17)$$

gdzie: m - masa czynnika [kg], T_p - początkowa temperatura przemiany [K], T_k - końcowa temperatura przemiany [K], $c \Big|_{T_p}^{T_k}$ - pojemność cieplna właściwa dla danego zakresu temperatur [J/(kg·K)].

Dla układów składających się z wielu elementów oblicza się całkowitą zmianę entropii

$$\Pi = \sum_{i=1}^n \Delta S_i \geq 0 \quad , \quad (10.18)$$

gdzie: n - liczba elementów układu [-]. Można wykazać, że zmiana ta nigdy nie może być ujemna. Zero można uzyskać tylko wówczas, gdy nie weźmie się pod uwagę wpływu tarcia.

Ujęcie makroskopowe (skala makro) – obserwacja lub analiza materii bez wnikania w jej strukturę atomową lub cząsteczkową; operuje parametrami globalnymi, uśrednionymi w przestrzeni i czasie.

Ujęcie mikroskopowe (skala mikro) – obserwacja lub analiza materii na poziomie atomowym lub cząsteczkowym; operuje parametrami lokalnymi, odnoszącymi się do najmniejszych składników tej materii.

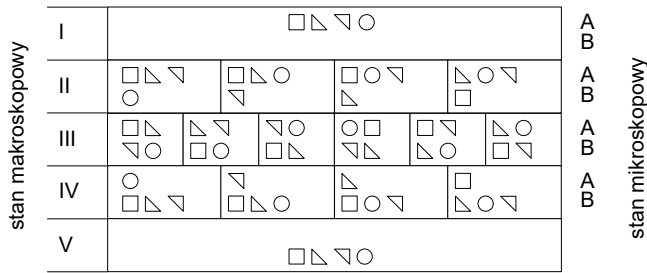
Prawdopodobieństwo termodynamiczne (P) – liczba mikrostanów realizujących ten sam stan makroskopowy.

W ujęciu statystycznym entropia jest funkcją stanu, która jest tym większa, im stan układu jest bardziej prawdopodobny

$$S = k \cdot \ln W \quad , \quad (10.19)$$

gdzie: S - entropia [J/K], k - stała Boltzmanna [J/K], W - liczba mikrostanów układu [-].

W układzie jak na Rys. (10.9) stany I i V są najbardziej uporządkowane, każdy z nich daje się realizować tylko na jeden sposób ($W=1$) – układ jest najmniej prawdopodobny. Stan III jest najbardziej nieuporządkowany, można go realizować aż na sześć sposobów ($W=6$) – układ jest najbardziej prawdopodobny. Stany I, II, IV i V, w których w jednej części naczynia byłoby więcej cząstek niż w drugiej, są mało prawdopodobne – różnica ciśnień doprowadziłaby do wyrównania gęstości.

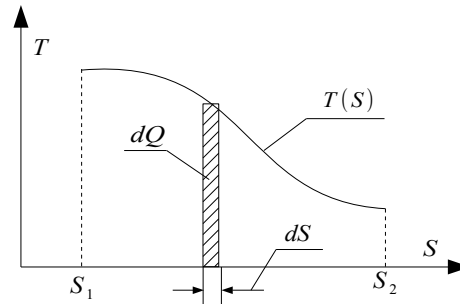


Rys. 10.9 Ilustracja ujęcia makro- i mikroskopowego

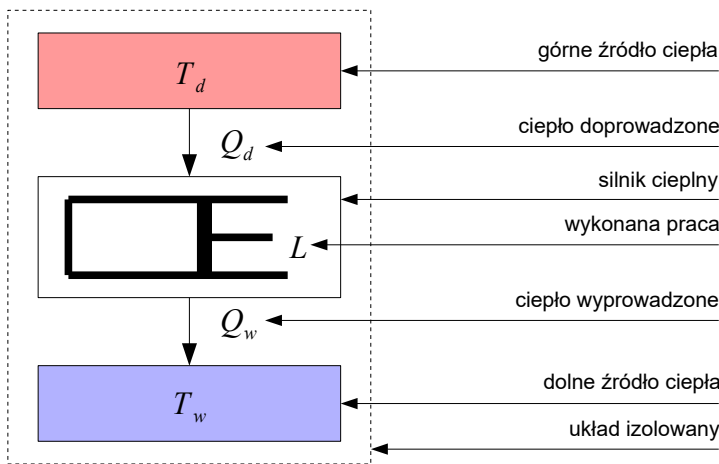
Druga Zasada Termodynamiki – zasada stanowiąca, że w dowolnym procesie zachodzącym w układzie izolowanym, entropia nigdy nie maleje (układ dąży do osiągnięcia najbardziej prawdopodobnego rozkładu mikrostanów). Podstawowym zapisem matematycznym II Zasady Termodynamiki jest równanie (10.15).

Wykres ciepła – wykres przedstawiający zależność między entropią a temperaturą. Nazwa wywodzi się stąd, że pole pod krzywą (całka) równe jest ciepłu doprowadzonemu lub odprowadzonemu do/z układu.

Rys. 10.10 Wykres ciepła



Perpetuum mobile drugiego rodzaju – maszyna działająca cyklicznie, która zamienia energię cieplną na pracę mechaniczną bez wzrostu całkowitej entropii. Taką maszyną byłby np. silnik cieplny pobierający z otoczenia ciepło, które następnie zamieniane byłoby całkowicie na pracę. Silnik taki nie oddawałby ciepła do otoczenia, a jego sprawność wynosiłaby 100%. Działanie tego typu maszyny nie przeczyłoby Zasadzie Zachowania Energii (czyli równocześnie I Zasadzie Termodynamiki), ale byłoby niezgodne z II Zasadą Termodynamiki.



Rys. 10.11 Bilans entropii idealnego silnika cieplnego.

Bilans entropii idealnego silnika cieplnego – bilans entropii idealnego silnika cieplnego pracującego w izolowanym układzie termodynamicznym pomiędzy górnym a dolnym źródłem ciepła. Zgodnie z Rys. 10.11, zmian entropii górnego źródła ciepła

$$\Delta S_d = \frac{-Q_d}{T_d} \quad , \quad (10.20)$$

dolnego zaś

$$\Delta S_w = \frac{Q_w}{T_w} \quad , \quad (10.21)$$

gdzie: Q_d - ciepło doprowadzone do silnika z górnego źródła ciepła (o temperaturze T_d) [J]; górne źródło ciepła oddaje energię, stąd znak minus w równaniu, Q_w - ciepło wyprowadzone z silnika do dolnego źródła ciepła (o temperaturze T_w) [J].

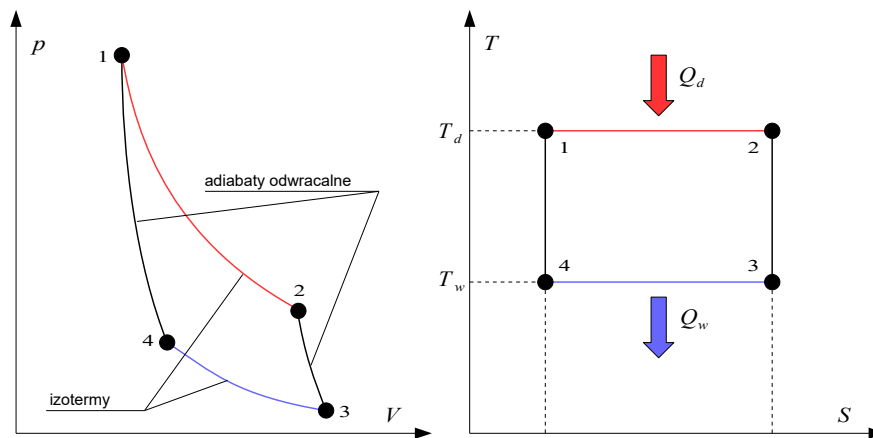
Zakładając, że silnik pracuje w stanie ustalonym ($\Delta S_{silnika} = 0$), całkowita zmiana entropii układu

$$\Pi = \Delta S_d + \Delta S_{silnika} + \Delta S_w \quad (10.22)$$

lub

$$\Pi = -\frac{Q_d}{T_d} + 0 + \frac{Q_w}{T_w} \quad (10.23)$$

Z uzyskanego równania wynika, że jeśli silnik nie odprowadzałby ciepła, to sumaryczna zmiana entropii układu była ujemna, co przeczyłoby II Zasadzie Termodynamiki. W praktyce oznacza to, że zbudowanie perpetuum mobile drugiego rodzaju nie jest możliwe.



Rys. 10.12 Wykres pracy (po lewej) i wykres ciepła (po prawej) idealnego silnika cieplnego (obieg Carnota)

Sprawność termiczną układu z Rys. 10.11 opisać można równaniem

$$\eta = \frac{L}{Q_d} \quad (10.24)$$

gdzie praca silnika cieplnego równa się różnicy między energią doprowadzoną a wyprowadzoną

$$L = Q_d - Q_w \quad (10.25)$$

Ponieważ

$$\Delta S_d = \Delta S_w \quad (10.26)$$

to

$$\frac{Q_d}{Q_w} = \frac{T_d}{T_w} \quad (10.27)$$

Po wykonaniu przekształceń okazuje się, że maksymalna teoretyczna sprawność idealnego silnika cieplnego zależy wyłącznie od temperatur źródła górnego i dolnego:

$$\eta = \frac{Q_d - Q_w}{Q_d} = 1 - \frac{Q_w}{Q_d} = 1 - \frac{T_w}{T_d} \quad (10.28)$$

I Twierdzenie Carnota – wszystkie silniki pracujące w cyklu odwracalnym pomiędzy tymi samymi temperaturami mają tę samą sprawność.

II Twierdzenie Carnota – sprawność cyklu nieodwracalnego jest zawsze mniejsza od sprawności cyklu odwracalnego.

10.2 Metody badania cech przemian fazowych

Ciepło przemian fazowych wyznacza się metodami kalorymetrycznymi z zastosowaniem I Zasady Termodynamiki. Punkty charakterystyczne linii przemian fazowych czystych rozpuszczalników uzyskuje się rejestrując zmiany temperatury przemiany w funkcji ciśnienia. W przypadku roztworów argumentem funkcji może być dodatkowo stężenie substancji rozpuszczonej.

10.2.1 Wyznaczanie ciepła topnienia lodu oraz zmian entropii układu

Pomiar polega na umieszczeniu kawałka lodu w znajdującym się w równowadze termicznej kalorymetrze. Zakładając, że układ jest izolowany, ciepło potrzebne do stopienia lodu oraz do podgrzania powstałej ze stopionego lodu wody musi zostać pobrane z otoczenia. Uwzględniając poprawkę na termometr oraz zakładając dodatkowo, że lód w momencie wrzucenia do wody ma temperaturę 0 [°C], bilans cieplny będzie miał postać

$$\Delta Q_l + \Delta Q_{w(l)} = \Delta Q_w + \Delta Q_k + \Delta Q_t \quad (10.29)$$

Poszczególne czony równania (10.29) oznaczają: ΔQ_l - ciepło pobrane na stopienie lodu [J], $\Delta Q_{w(l)}$ - ciepło pobrane na podgrzanie wody powstałej ze stopienia lodu [J], ΔQ_w - ciepło oddane przez wodę pierwotnie znajdującą się w kalorymetrze [J], ΔQ_k - ciepło oddane przez kalorymetr [J], ΔQ_t - ciepło oddane przez termometr [J]. Po uszczegółowieniu składników

$$m_l \cdot r_l + m_l \cdot c_w \cdot (T_3 - T_2) = m_k \cdot c_k \cdot (T_1 - T_3) + m_w \cdot c_w \cdot (T_1 - T_3) + V \cdot R \cdot (T_4 - T_3) \quad (10.30)$$

gdzie: m_l - masa lodu (równa masie wody powstałej po stopieniu lodu) [kg], m_w - początkowa masa wody w kalorymetrze [kg], m_k - masa kalorymetru wraz z pokrywą i miesządem [kg], r_l - ciepło topnienia lodu [J/kg], c_w - ciepło właściwe wody [J/(kg·°C)], c_k - ciepło właściwe materiału, z którego wykonany jest kalorymetr [J/(kg·°C)], T_1 - początkowa temperatura wody i kalorymetru [°C], T_2 - temperatura lodu i powstałej z niego wody [°C] ($T_2 = 0$), T_3 - końcowa temperatura układu [°C], T_4 - temperatura termometru przed zanurzeniem do znajdującej się w kalorymetrze wody [°C], V - objętość termometru zanurzona w cieczy [m³], R - objętościowe ciepło właściwe termometru [J/(kg·°C)].

Po przekształceniach, ciepło topnienia lodu wyznaczyć można ze wzoru

$$r_l = \frac{(m_k \cdot c_k + m_w \cdot c_w) \cdot (T_1 - T_3) + V \cdot R \cdot (T_4 - T_3) - m_l \cdot c_w \cdot (T_3 - T_2)}{m_l} \quad (10.31)$$

Całkowita zmiana entropii układu jest sumą zmiany entropii lodu w procesie jego topnienia

$$\Delta S_l = \frac{m_l \cdot r_l}{T_2} \quad (10.32)$$

zmiany entropii w procesie ogrzewania wody powstałej z lodu

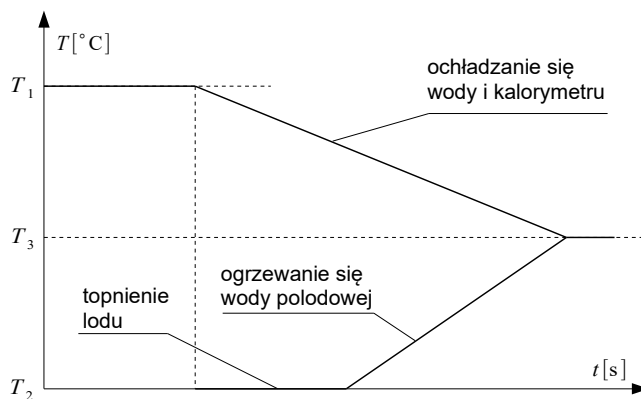
$$\Delta S_{w(l)} = m_l \cdot c_w \cdot \ln \frac{T_3}{T_2} \quad (10.33)$$

oraz zmiany entropii w procesie oziębiania wody i kalorymetru

$$\Delta S_{k,w} = (m_k \cdot c_k + m_w \cdot c_w) \cdot \ln \frac{T_3}{T_1} \quad (10.34)$$

Przebieg zmian temperatury w układzie pokazany jest schematycznie na Rys. 10.13.

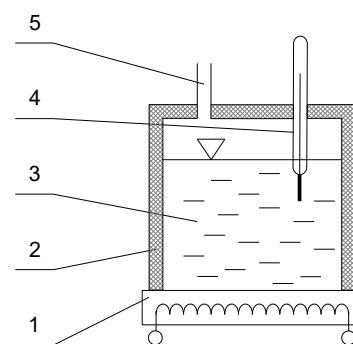
Rys. 10.13 Schematyczny wykres zmian temperatur w układzie



10.2.2 Wyznaczanie krzywej zamarzania wody

Wyznaczenie krzywej zamarzania wody (krzywa P-K na Rys. 10.2) polega na rejestracji w czasie zmian temperatury wewnątrz chłodzonej próbki cieczy. Rejestracja może odbywać się przy stałym ciśnieniu lub też przy ciśnieniu zmiennym. W pierwszym przypadku uzyska się potwierdzenie faktu, że obniżenie temperatury układu ciała stałe - ciecz nie jest możliwe bez wcześniejszej krystalizacji całej masy, w drugim zaś, że temperatura krzepnięcia zależy od aktualnej wartości ciśnienia.

Na Rys. 10.14. przedstawiono układ składający się z niewielkiego zbiorniczka (3), szczelnego i odseparowanego od otoczenia izolacją termiczną (2), w którym znajduje się niewielka ilość wody. Obniżając temperaturę wody za pomocą układu chłodzącego (1) i mierząc jej wartość za pomocą termometru (4) co określony i stały czas, zaobserwować można charakter zmian temperatury podczas zamarzania wody. Dodatkowy króciec (5) umożliwia powtarzanie pomiaru przy różnym ciśnieniu powietrza znajdującego się nad lustrem wody.

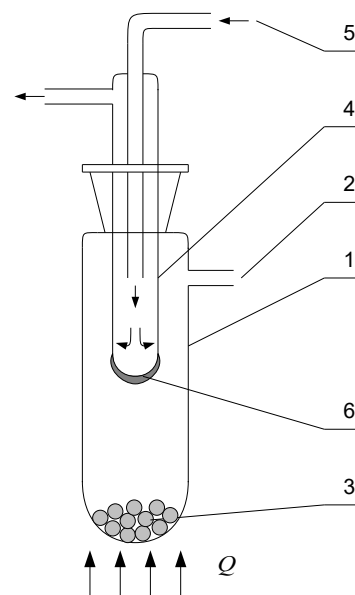


Rys. 10.14 Schemat układu do wyznaczania krzywej zamarzania wody:
1 – układ chłodzący, 2 – izolacja termiczna, 3 – naczynie z wodą,
4 – termometr, 5 – króciec do układu regulacji ciśnienia

10.2.3 Wyznaczanie krzywej sublimacji

Wyznaczanie krzywej sublimacji polega na rejestracji parametrów (ciśnienia i temperatury), przy których na elemencie chłodzonym zacznie krystalizować się para badanej substancji.

Schemat przykładowego układu pomiarowego (sublimatora) przedstawiono na Rys. 10.15. Układ składa się ze szczelnego zbiornika (1) z króćcem (2), w którym umieszcza się badaną substancję (3) w postaci stałej. Króciec podłącza się do pompy próżniowej i reduktora, tak aby uzyskać możliwość regulacji ciśnienia. Przez chłodnicę palcową (4) przepuszcza się wodę chłodzącą (5). Po ustaleniu określonego ciśnienia, zbiornik z badaną substancją ogrzewa się powoli i obserwuje, czy na powierzchni chłodnicy nie tworzą się kryształki resublimującej pary. Po zauważeniu tego zjawiska rejestruje się bieżące parametry, po czym zmienia wartość ciśnienia wewnątrz zbiornika i powtarza pomiar.

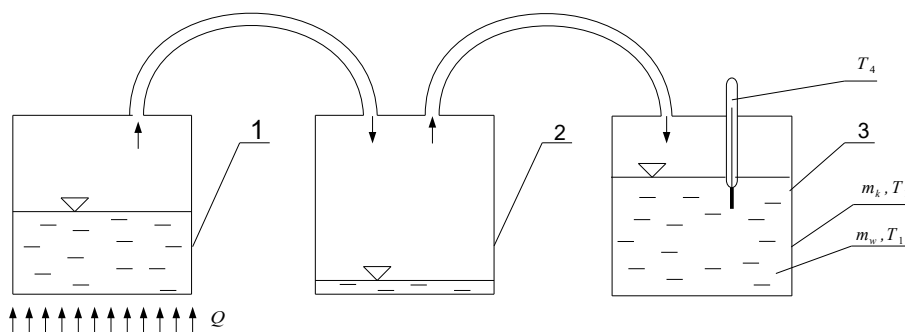


Rys. 10.15 Schemat sublimatora:
1 – zbiornik, 2 – króciec, 3 – substancja, 4 – chłodnica palcowa,
5 – obieg wody chłodzącej, 6 – warstwa substancji po resublimacji

Sublimatory umożliwiają wyodrębnianie z mieszanin tych związków chemicznych, których nie można stopić, gdyż rozkładają się zanim osiągną temperaturę topnienia, lub których temperatura topnienia jest na tyle wysoka, że w warunkach laboratoryjnych trudno ją osiągnąć. Oczyszczanie przez sublimację jest zwykle bardziej czasochłonne od destylacji i oczyszczania na kolumnach sorpcyjnych.

10.2.4 Wyznaczanie ciepła parowania wody w temperaturze wrzenia

Kalorymetryczna metoda pomiaru ciepła parowania wody w temperaturze wrzenia opiera się nie na zamianie cieczy w parę, lecz odwrotnie, na zamianie pary w ciecz. Schemat układu przedstawiono na Rys. 10.16.



Rys. 10.16 Schemat układu do pomiaru ciepła parowania wody w temperaturze wrzenia:
1 – wytwornica pary, 2 – skraplacz, 3 – kalorymetr

Para wodna wytworzona w wytwornicy przepływa do skraplacza, w którym następuje odseparowanie kropelek cieczy, a następnie do kalorymetru, w którym para skrapla się, zwiększając masę oraz temperaturę znajdującej się tam wody. Istotne jest, aby wszystkie przewody łączące były możliwie krótkie, a także aby przed rozpoczęciem pomiaru woda w wytwornicy znajdowała się w stanie wrzenia przez kilka minut (pary nie odprowadza się w tym czasie do kalorymetru lecz wypuszcza do otoczenia). Dzięki temu wszystkie elementy układu nagrzeją się, minimalizując skraplanie się pary w układzie doprowadzającym.

Przyjmując, że para i powstała z niej woda oddały swoją energię kalorymetrowi i zawartej w nim wodzie, bilans cieplny przyjmie postać

$$\Delta Q_p + \Delta Q_{w(p)} = \Delta Q_w + \Delta Q_k + \Delta Q_t \quad , \quad (10.35)$$

gdzie: ΔQ_p - ciepło oddane przez parę wodną [J], $\Delta Q_{w(p)}$ - ciepło oddane przez wodę powstałą po skropleniu się pary [J], ΔQ_w - ciepło pobrane przez wodę pierwotnie znajdującą się w kalorymetrze [J], ΔQ_k - ciepło pobrane przez kalorymetr [J], ΔQ_t - ciepło pobrane przez termometr [J].

Po rozpisaniu

$$m_p \cdot r_w + m_p \cdot c_w \cdot (T_2 - T_3) = m_k \cdot c_k \cdot (T_3 - T_1) + m_w \cdot c_w \cdot (T_3 - T_1) + V \cdot R \cdot (T_3 - T_4) \quad , \quad (10.36)$$

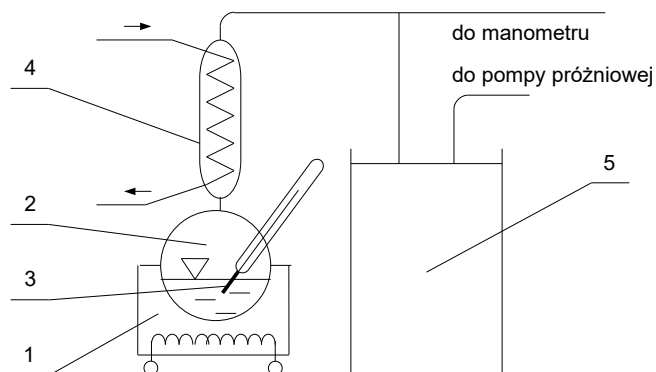
gdzie: m_p - masa pary wodnej doprowadzonej do kalorymetru (równa masie wody powstałej po skropleniu pary) [kg], m_w - początkowa masa wody w kalorymetrze [kg], m_k - masa kalorymetru wraz z pokrywą i mieszadłem [kg], r_w - ciepło parowania wody [J/kg], c_w - ciepło właściwe wody [J/(kg·°C)], c_k - ciepło właściwe materiału, z którego wykonany jest kalorymetr [J/(kg·°C)], T_1 - początkowa temperatura wody i kalorymetru [°C], T_2 - temperatura wody powstałej po skropleniu się pary [°C] ($T_2 = 100$), T_3 - końcowa temperatura układu [°C], T_4 - temperatura termometru przed zanurzeniem do znajdującej się w kalorymetrze wody [°C].

Ciepło parowania wody obliczyć można przekształcając wzór (10.36)

$$r_w = \frac{m_k \cdot c_k \cdot (T_3 - T_1) + m_w \cdot c_w \cdot (T_3 - T_1) + V \cdot R \cdot (T_3 - T_4) - m_p \cdot c_w \cdot (T_2 - T_3)}{m_p} \quad . \quad (10.37)$$

10.2.5 Wyznaczanie krzywej parowania wody

Istota pomiaru polega na wyznaczeniu temperatury wrzenia wody przy zmieniającym się ciśnieniu. Schemat odpowiedniego stanowiska przedstawiono na Rys. 10.17. Głównymi elementami układu jest kolba (2) z termometrem (3), która połączona jest szczelnie ze zbiornikiem stabilizującym podciśnienie (5) oraz z manometrem. Obniżając za pomocą pompy próżniowej ciśnienie i jednocześnie dostarczając do układu ciepło za pomocą podgrzewacza (1), prześledzić można fragment krzywej parowania wody. Chłodnica (4) ma zabezpieczyć manometr przed nadmiernym zbieraniem się w nim wilgoci.



Rys. 10.17 Schemat instalacji do wyznaczenia krzywej wrzenia wody:
1 – podgrzewacz, 2 – kolba z wodą,
3 – termometr, 4 – chłodnica, 5 – zbiornik

Przedstawiona tu metoda pomiarowa pozwala również na wyznaczenia ciepła parowania wody zgodnie ze wzorem (10.13). Ciepło to w temperaturze wrzenia wody i przy ciśnieniu atmosferycznym powinno wynosić około 2 257 [kJ/kg].

10.2.6 Pomiar wpływu stężenia roztworu na temperaturę wrzenia

Istota pomiaru temperatury wrzenia roztworu polega na wykonaniu kilku próbek roztworu o różnych stężeniach, a następnie na mierzeniu ich temperatur wrzenia. Efektem pomiaru jest krzywa wrzenia roztworu w funkcji stężenia (np. masowego). Do badań można wykorzystać roztwory chlorku sodu (soli kuchennej) w wodzie destylowanej.

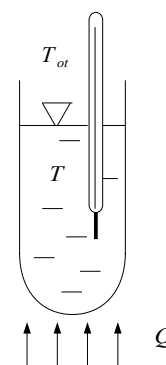
10.2.7 Pomiar temperatury mieszaniny oziębiającej

Istota pomiaru polega na rejestracji zmian temperatury lodu w zbiorniku po dodaniu do niego substancji tworzącej roztwór oziębiający, np. chlorku sodu (patrz Tabela 10.2).

10.2.8 Badanie procesu topnienia ciał krystalicznych i bezpostaciowych

Istotą metody jest podgrzanie próbki substancji w zakresie obejmującym przemianę fazową i monitorowanie zmian temperatury.

Przykładowy zestaw do wykonania doświadczenia przedstawia Rys. 10.18. Składa się on ze szklanej, ogrzewanej powoli próbówki z badaną substancją oraz z termometru. Do badań najlepiej jest użyć substancji o temperaturze topnienia lub mięknięcia niewiele wyższej od temperatury otoczenia (np. kwasu stearynowego i parafiny). W przypadku ciał krystalicznych powinno się zaobserwować trzy wyraźne etapy: wzrost temperatury substancji w okresie podgrzewania ciała stałego, okres względnie stałej temperatury w czasie procesu topnienia oraz okres wzrostu temperatury cieczy po zakończeniu przemiany fazowej. W przypadku ciał bezpostaciowych etapy te nie występują.

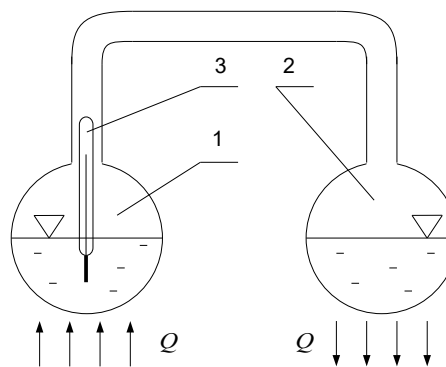


Rys. 10.18 Schemat układu do badania procesu topnienia ciał

10.2.9 Badanie stałości temperatury procesu wrzenia

Istota pomiaru polega na podgrzewaniu próbki badanej cieczy aż do zaobserwowania zjawiska wrzenia.

Przykładowy zestaw pomiarowy (Rys. 10.7) składa się z dwóch kolb połączonych szczelnie przewodem oraz z termometru. Kolba (1) służy do podgrzewania badanej cieczy, kolba (2) do skraplania jej par. Aby skraplanie było efektywne, kolba (2) powinna być dodatkowo chłodzona – w tym celu można ją np. zanurzyć w naczyniu z lodem. Przy prawidłowo wykonanym pomiarze powinno się zaobserwować stopniowy wzrost temperatury cieczy, a następnie, po uzyskaniu wrzenia, jej stałość.



Rys. 10.19 Schemat układu fazowej do sprawdzenia stałości temperatury procesu wrzenia: 1 – kolba z badaną substancją, 2 – chłodnica, 3 – termometr

11 Badanie procesów przekazywania ciepła

11.1 Wprowadzenie

Ciepło – część energii wewnętrznej, która przekazywana jest między cząsteczkami i/lub atomami w oparciu o mikroskopowy mechanizm zderzeń (zobacz dyskusję w Rozdziale 9).

Strumień ciepła – prędkość przepływu ciepła; skalar zdefiniowany jako stosunek elementarnej ilości ciepła ΔQ wymienianej między ciałami i czasu trwania Δt tej wymiany

$$\dot{Q} = \frac{\Delta Q}{\Delta t}, \quad (11.1)$$

gdzie: \dot{Q} strumień ciepła [J/s] = [W].

Gęstość strumienia ciepła – wektor prostopadły do powierzchni izotermicznej, skierowany zgodnie z kierunkiem spadku temperatury, definiowany jako stosunek prędkości przepływu ciepła i powierzchni, przez którą rozpatruje się ten przepływ

$$\vec{q} = \frac{\dot{Q}}{A}, \quad (11.2)$$

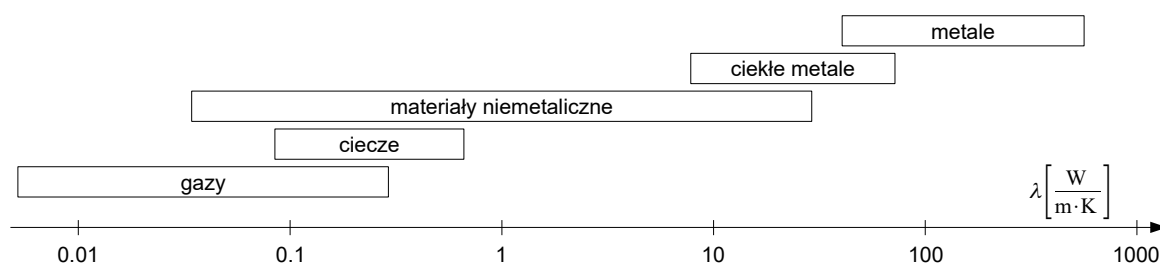
gdzie: \vec{q} - gęstość strumienia ciepła [W], A - pole powierzchni [m²].

Wydajność objętościowych źródeł ciepła – skalar określający prędkość generacji lub zaniku ciepła w jednostce objętości

$$q_v = \frac{\dot{Q}}{V} \quad (11.3)$$

gdzie: q_v - objętościowa intensywność źródła ciepła [W/m³].

Wzory (11.1÷11.3) obowiązują dla przypadku ustalonego.



Rys. 11.1 Współczynnik przewodzenia ciepła podstawowych rodzajów substancji

Sposoby przekazywania ciepła dzielą się na **proste** (przewodzenie, konwekcja i promieniowanie) oraz **złożone** (wnikanie oraz przenikanie).

Przewodzenie ciepła – przekazywanie energii cieplnej wewnątrz ośrodka materialnego lub z jednego ośrodka do drugiego przy ich bezpośrednim zetknięciu, z miejsc o temperaturze wyższej do miejsc o temperaturze niższej, przy czym poszczególne cząstki nie wykazują większych zmian położenia. Przekazywanie energii odbywa się za pomocą fal sprężystych (w cieczech i dielektrycznych ciałach stałych), poprzez dyfuzję atomów i cząsteczek (w gazach i parach) lub poprzez dyfuzję luźnych elektronów (w przewodzących prąd ciałach stałych). Przewodzenie ciepła opisuje prawo Fouriera.

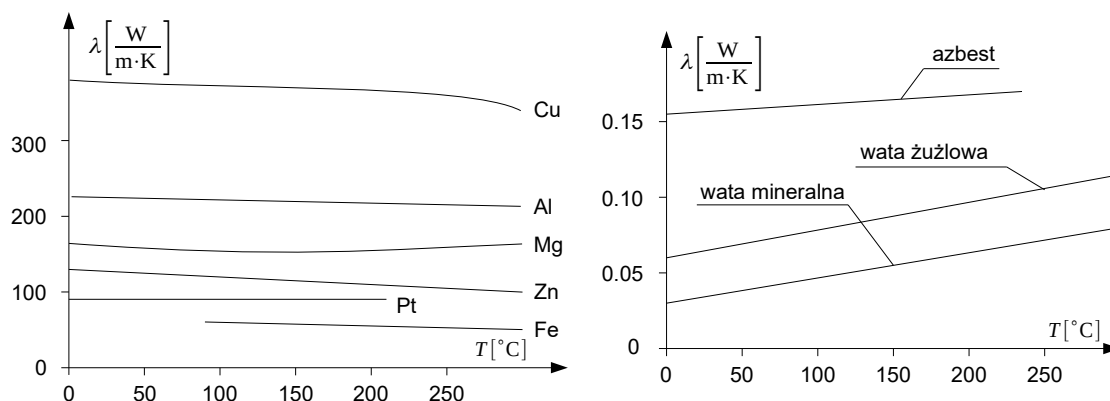
Prawo Fouriera – prawo dotyczące przewodnictwa cieplnego, stanowiące, że gęstość strumienia ciepła jest wprost proporcjonalna do gradientu temperatur

$$q = -\lambda \cdot \text{grad } T = -\lambda \cdot \nabla T \quad , \quad (11.4)$$

gdzie: q - gęstość strumienia ciepła na kierunku prostopadłym do powierzchni, przez którą przepływa ciepło [W/m^2], ∇T - gradient temperatur [K/m], λ - współczynnik przewodzenia ciepła [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$].

Należy zwrócić uwagę, że operator ∇ (nabła, tu: gradient) daje jednostkę [$1/\text{m}$], dzięki czemu nie ma niezgodności jednostek między stronami równania. Znak „minus” we wzorze wynika z faktu, że ciepło przepływa w kierunku odwrotnym do kierunku rosnących wartości temperatur.

Wartość współczynnika przewodzenia ciepła (Rys. 11.1) dla gazów waha się od $5 \cdot 10^{-3}$ do 0.5 [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] i wzrasta wraz z temperaturą. Ciśnienie, w zakresie od 0.3 do 2000 [bar], praktycznie nie wpływa na ten współczynnik. Wartość współczynnika przewodzenia ciepła dla cieczy waha się od $8 \cdot 10^{-3}$ do 0.6 [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] i z reguły zmniejsza się wraz z temperaturą; nie zależy też od ciśnienia. Wartość współczynnika przewodzenia ciepła dla metali waha się od 7 do 360 [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] i powoli zmniejsza się wraz z temperaturą. Materiały, dla których współczynnik przewodzenia ciepła przyjmuje najniższe wartości nazywane są izolatorami termicznymi. Dla takich materiałów współczynnik przewodzenia ciepła wynosi od około 0.03 do około 0.2 [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] i nieznacznie wzrasta wraz z temperaturą. Wartości współczynnika przewodzenia ciepła wybranych substancji przedstawiono na Rys. 11.2 oraz w Tab. 11.1.



Rys. 11.2 Zmiana współczynnika przewodzenia ciepła w funkcji temperatury dobrych przewodników ciepła (po lewej) i izolatorów (po prawej)

Tabela 11.1: Wartości obliczeniowe współczynnika przewodzenia ciepła wybranych materiałów

Nazwa	ρ [kg/m^3]	λ [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]	Nazwa	ρ [kg/m^3]	λ [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]
Powietrze	1.23	0.025	Stopy aluminium	2800	160
Dwutlenek węgla	1.95	0.014	Brąz	8700	65
Argon	1.70	0.017	Mosiądz	8400	120
Sześćfluorek siarki	6.36	0.013	Miedź	8900	380
Krypton	3.56	0.0090	Żeliwo, lane	7500	50
Ksenon	5.68	0.0054	Olów	11300	35
Lód w temperaturze -10°C	920	2.30	Stal	7800	50
Lód w temperaturze 0°C	900	2.20	Stal nierdzewna	7900	17
Śnieg, świeżo spadły (< 30 mm)	100	0.05	Cynk	7200	110
Śnieg, miękki ($30 \div 70$ mm)	200	0.12	Szkoło sodowo-wapniowe	2500	1.00
Śnieg, lekko ubity ($70 \div 100$ mm)	300	0.23	Szkoło kwarcowe	2200	1.40
Śnieg, ubity (< 200 mm)	500	0.60	Beton o średniej gęstości	2000	1.35
Woda w temperaturze 10°C	1000	0.60	Beton o wysokiej gęstości	2400	2.0
Woda w temperaturze 40°C	990	0.63	Beton zbrojony (1% stali)	2300	2.3
Woda w temperaturze 80°C	970	0.67	Beton zbrojony (2% stali)	2400	2.5

Konwekcja (unoszenie) – proces przekazywania ciepła związany z makroskopowym ruchem materii w płynie. Rozróżnia się konwekcję swobodną, gdy ruch materii wywołany jest różnicami gęstości, oraz wymuszoną, gdy ruch wywołany jest czynnikiem zewnętrznym, np. pompą, wentylatorem itp.

Prąd konwekcyjny – ruch materii przenoszący energię cieplną. W stanie stacjonarnym prądy konwekcyjne tworzą zamknięte pętle, tzw. komórki konwekcyjne (komórki Bénarda), których rozmiar zależy od warunków panujących w płynie. Jeżeli objętość, w której znajduje się płyn jest mniejsza od minimalnego rozmiaru komórki konwekcyjnej, to prąd konwekcyjny nie powstaje i zjawisko konwekcji nie zachodzi.

Promieniowanie ciepłe (termiczne) – proces przekazywania ciepła poprzez energię fal elektromagnetycznych (patrz Rozdział 2).

Przejmowanie ciepła – proces wymiany ciepła między powierzchnią ciała stałego, a opływającym ją płynem. Przejmowanie ciepła opisane jest prawem stygnięcia Newtona. Prawo to opracowane zostało pierwotnie dla ciała stygnącego w płynnym otoczeniu – stąd nazwa – może być jednak stosowane z powiedzeniem w przypadku odwrotnym, tzn. gdy ciało nagrzewa się od płynnego otoczenia.

Prawo stygnięcia Newtona – prawo dotyczące przejmowania ciepła, stanowiące, że gęstość strumienia ciepła jest wprost proporcjonalna do panującej w układzie różnicy temperatur

$$q = \alpha \cdot (T_1 - T_2) \quad , \quad (11.5)$$

gdzie: q - gęstość strumienia ciepła na kierunku prostopadłym do powierzchni, przez którą przepływa ciepło [W/m^2], $T_1 - T_2$ - różnica temperatur ciał, między którymi następuje przejmowanie ciepła [K],
 α - współczynnik przejmowania ciepła [$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$].

Prawo stygnięcia Newtona można zapisać w nieco innej formie, nie nawiązującej bezpośrednio do koncepcji gęstości strumienia ciepła (patrz Rozdział 9).

Przenikanie ciepła – złożona wymiana ciepła między dwoma płynami rozdzielonymi ścianką. Na przenikanie składają się przewodzenie, konwekcja i promieniowanie.

Przenikanie opisane jest wzorem

$$q = k \cdot \Delta T \quad , \quad (11.6)$$

gdzie: q - gęstość strumienia ciepła [W/m^2], ΔT - różnica temperatur płynów po obu stronach ścianki [K],
 k - współczynnik przenikania ciepła [$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$].

Podstawiając, dla kierunku przepływu ciepła, wzór (11.2) otrzyma się tzw. **wzór Pecleta**

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta T \quad . \quad (11.7)$$

Współczynnik przenikania ciepła można wyznaczyć eksperymentalnie lub też wyliczyć na podstawie oporów właściwych przewodzenia

$$R_{\text{przewodzenia}} = \frac{\delta}{\lambda} \quad , \quad (11.8)$$

oraz przejmowania

$$R_{\text{przejmowania}} = \frac{1}{\alpha} \quad , \quad (11.9)$$

gdzie: δ - grubość ściany [m], λ - współczynnik przewodzenia ciepła ściany [$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$],
 α - współczynnik przejmowania ciepła ściany [$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$] (zazwyczaj różny po obu stronach ściany).

Obliczanie sumarycznych oporów cieplnych dla różnych układów przedstawiono w dalszej części rozdziału.

Współczynnik wyrównania temperatur – współczynnik materiałowy, charakteryzujący właściwości cieplne materiału, przez który przepływa ciepło

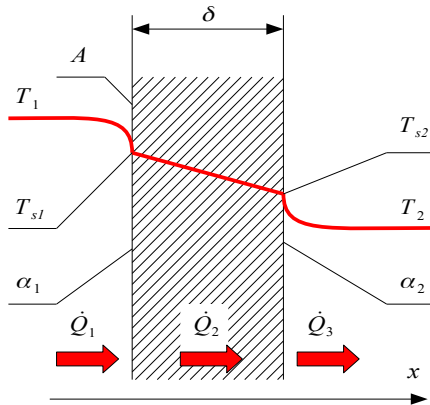
$$a = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho} \quad (11.10)$$

gdzie: a – współczynnik wyrównania temperatur [m^2/s], λ – współczynnik przewodzenia ciepła [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$],
 c_p – ciepło właściwe [$\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$], ρ – gęstość [kg/m^3].

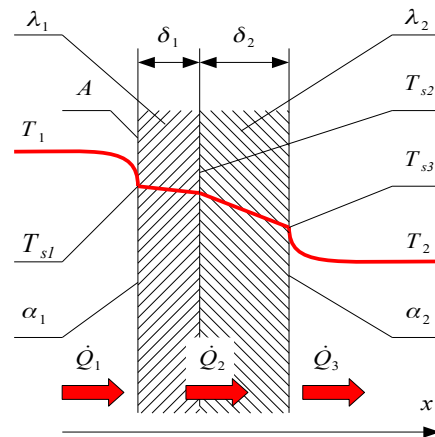
Wyrażenie $c_p \cdot \rho$ nazywane jest również objętościową pojemnością cieplną i ma wymiar [$\text{J}/(\text{m}^3\cdot\text{K})$].

11.2 Przenikanie ciepła przez ścianki płaskie

Na Rys. 11.3 przedstawiono ustalone przenikanie ciepła przez jednowarstwową ściankę płaską. W procesie tym zakłada się, że temperatury T_1 i T_2 panujące w płynach po obu stronach ścianki nie zmieniają się w czasie i że $T_1 > T_2$. Ponadto przyjmuje się, że ścianka jest jednorodna, jej powierzchnie zewnętrzne są względem siebie równoległe a grubość δ jest znacznie mniejsza od pola jej powierzchni A .



Rys. 11.3 Ustalone przenikanie ciepła przez jednowarstwową ściankę płaską



Rys. 11.4 Ustalone przenikanie ciepła przez wielowarstwową ściankę płaską

Ponieważ proces jest ustalony, strumień ciepła przyjmowanego przez ściankę od płynu z lewej strony

$$\dot{Q}_1 = q \cdot A = \alpha_1 \cdot (T_1 - T_{sl}) \cdot A \quad (11.11)$$

strumień ciepła przewodzonego przez ściankę

$$\dot{Q}_2 = q \cdot A = \frac{\lambda}{\delta} \cdot (T_{sl} - T_{sr}) \cdot A \quad (11.12)$$

oraz strumień ciepła przyjmowanego ze ścianki do płynu znajdującego się po prawej jej stronie

$$\dot{Q}_3 = q \cdot A = \alpha_2 \cdot (T_{sr} - T_2) \cdot A \quad (11.13)$$

musi być taki sami, czyli

$$\dot{Q}_1 = \dot{Q}_2 = \dot{Q}_3 = \dot{Q} \quad (11.14)$$

Wzory (11.11) i (11.13) można tak przekształcić, aby pojawiły się wyrażenia na temperatury panujące na powierzchni ścianki z lewej i prawej jej strony, wówczas

$$T_{s1} = T_1 - \frac{q}{\alpha_1} \quad (11.15)$$

oraz

$$T_{s2} = T_2 + \frac{q}{\alpha_2} \quad (11.16)$$

Po podstawieniu tych zależności do równania (11.12), gęstość strumienia ciepła wyrazi się wzorem

$$q = \frac{\lambda}{\delta} \cdot \left(T_1 - \frac{q}{\alpha_1} - T_2 - \frac{q}{\alpha_2} \right) \quad (11.17)$$

lub

$$q \cdot \left(\frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} \right) = (T_1 - T_2) \quad (11.18)$$

lub też

$$q = \frac{1}{\frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2}} \cdot (T_1 - T_2) \quad (11.19)$$

Strumień ciepła jest ostatecznie równy (jest to wzór Pecleta dla ścianki płaskiej)

$$\dot{Q} = q \cdot A = k \cdot (T_1 - T_2) \cdot A \quad (11.20)$$

gdzie

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (11.21)$$

jest tzw. współczynnikiem przenikania ciepła [W/(m²·K)].

Podobne rozważania prowadzić można również dla ścianek wielowarstwowych (Rys. 11.4). W takim przypadku zmianie ulegnie jedynie wzór na współczynnik przenikania ciepła

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (11.22)$$

gdzie n oznacza liczbę warstw o grubości δ_i i współczynniku przewodzenia ciepła λ_i .

11.3 Przenikanie ciepła przez ścianki cylindryczne

Duże znaczenie praktyczne mają przepływy przez ścianki walcowe. W takich przypadkach zakłada się, że ścianka posiada długość L a wszystkie wielkości (temperatury, średnice itp.) indeksowane są liczbami całkowitymi zgodnie z kolejnością ich występowania względem osi symetrii. Istotne jest też, że gęstość strumienia ciepła rozważa się na jednostkę długości ścianki (jest to tzw. gęstość liniowa).

W przypadku ścianki cylindrycznej jednowarstwowej (Rys. 11.5), strumień ciepła przyjmowanego przez ściankę od płynu znajdującego się wewnątrz rury

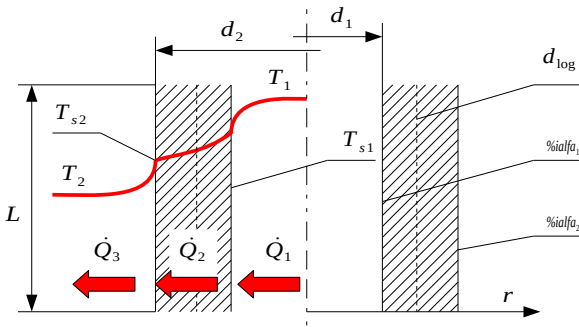
$$\dot{Q}_1 = q \cdot L = \alpha_1 \cdot (T_1 - T_{s1}) \cdot \pi \cdot d_1 \cdot L \quad , \quad (11.23)$$

strumień ciepła przewodzonego przez ściankę

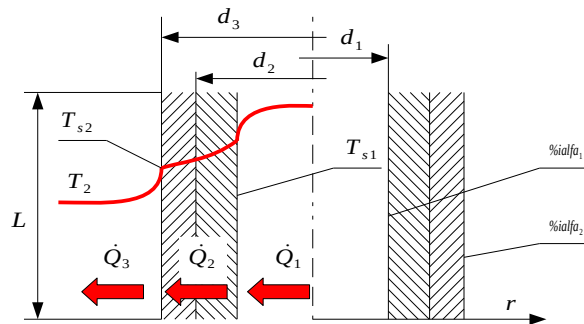
$$\dot{Q}_2 = q \cdot L = \frac{\lambda}{\delta} \cdot (T_{s1} - T_{s2}) \cdot A \quad , \quad (11.24)$$

zaś strumień ciepła przyjmowanego ze ścianki do płynu znajdującego się na zewnątrz rury

$$\dot{Q}_3 = q \cdot L = \alpha_2 \cdot (T_{s2} - T_2) \cdot \pi \cdot d_2 \cdot L \quad . \quad (11.25)$$



Rys. 11.5 Ustalone przenikanie ciepła przez jednowarstwową ściankę cylindryczną



Rys. 11.6 Ustalone przenikanie ciepła przez wielowarstwową ściankę cylindryczną

Do dalszych rozważań zakłada się, że przepływ ciepła jest ustalony

$$\dot{Q}_1 = \dot{Q}_2 = \dot{Q}_3 = \dot{Q} \quad . \quad (11.26)$$

Podobnie jak w przypadku ścianki płaskiej, z powyższych wzorów wyznaczyć można temperatury panujące na powierzchni ścianki z lewej i prawej jej strony, wówczas

$$T_{s1} = T_1 - \frac{q}{\alpha_1 \cdot \pi \cdot d_1} \quad , \quad (11.27)$$

oraz

$$T_{s2} = T_2 + \frac{q}{\alpha_2 \cdot \pi \cdot d_2} \quad . \quad (11.28)$$

Wartości te można wstawić do wzoru (11.24), wówczas

$$\dot{Q} = q \cdot L = \frac{\lambda}{\delta} \cdot \left(T_1 - \frac{q}{\alpha_1 \cdot \pi \cdot d_1} - T_2 - \frac{q}{\alpha_2 \cdot \pi \cdot d_2} \right) \cdot A \quad . \quad (11.29)$$

W przypadku ścianki cylindrycznej, rzeczywista powierzchnia przez którą przenika ciepło zmienia się w zależności od średnicy. Ponieważ do obliczenia powierzchni A potrzebna jest jakaś średnica zastępcza, wprowadzono i zastosowano w tym miejscu pojęcie tzw. średnicy logarytmicznej, wówczas

$$A = d_{\log} \cdot \pi \cdot L = \frac{d_2 - d_1}{\ln \frac{d_2}{d_1}} \cdot \pi \cdot L = \frac{2 \cdot \delta}{\ln \frac{d_2}{d_1}} \cdot \pi \cdot L \quad . \quad (11.30)$$

Powyższą zależność wstawić można do wzoru (11.29), wówczas

$$\dot{Q} = q \cdot L = \frac{\lambda}{\delta} \cdot \left(T_1 - \frac{q}{\alpha_1 \cdot \pi \cdot d_1} - T_2 - \frac{q}{\alpha_2 \cdot \pi \cdot d_2} \right) \cdot \frac{2 \cdot \delta}{\ln \frac{d_2}{d_1}} \cdot \pi \cdot L \quad (11.31)$$

lub

$$q \cdot L = \lambda \cdot \left(T_1 - \frac{q}{\alpha_1 \cdot \pi \cdot d_1} - T_2 - \frac{q}{\alpha_2 \cdot \pi \cdot d_2} \right) \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot L}{\ln \frac{d_2}{d_1}} \quad (11.32)$$

Po dalszych przekształceniach uzyska się wyrażenie

$$\frac{q \cdot L}{2 \cdot \lambda \cdot \pi \cdot L} \cdot \ln \frac{d_2}{d_1} + \frac{q}{\alpha_1 \cdot \pi \cdot d_1} + \frac{q}{\alpha_2 \cdot \pi \cdot d_2} = (T_1 - T_2) \quad (11.33)$$

lub

$$q \cdot \left(\frac{1}{2 \cdot \lambda \cdot \pi} \cdot \ln \frac{d_2}{d_1} + \frac{1}{\alpha_1 \cdot \pi \cdot d_1} + \frac{1}{\alpha_2 \cdot \pi \cdot d_2} \right) = (T_1 - T_2) \quad (11.34)$$

Z powyższego wzoru wyznaczyć można liniową gęstość strumienia ciepła

$$q = \frac{\pi}{\left(\frac{1}{2 \cdot \lambda} \cdot \ln \frac{d_2}{d_1} + \frac{1}{\alpha_1 \cdot d_1} + \frac{1}{\alpha_2 \cdot d_2} \right)} \cdot (T_1 - T_2) \quad (11.35)$$

lub

$$q = k \cdot (T_1 - T_2) \quad (11.36)$$

gdzie

$$k = \frac{\pi}{\frac{1}{\alpha_1 \cdot d_1} + \frac{1}{2 \cdot \lambda} \cdot \ln \frac{d_2}{d_1} + \frac{1}{\alpha_2 \cdot d_2}} \quad (11.37)$$

jest współczynnikiem przenikania ciepła [W/(m²·K)], analogicznie jak dla ścianek płaskich.

Całkowity strumień ciepła (wzór Pecleta dla ścianek walcowych)

$$\dot{Q} = q \cdot L = k \cdot (T_1 - T_2) \cdot L \quad (11.38)$$

Dla ścianek cylindrycznych wielowarstwowych (Rys. 11.6) wzór na gęstość strumienia ciepła jest taki sam, zmienia się jedynie sposób wyznaczania współczynnika przenikania ciepła

$$k = \frac{\pi}{\frac{1}{\alpha_1 \cdot d_1} + \sum_{i=1}^n \frac{1}{2 \lambda_i} \cdot \ln \frac{d_{i+1}}{d_i} + \frac{1}{\alpha_1 \cdot d_{n+1}}} \quad (11.39)$$

gdzie n jest liczbą warstw. Ponieważ liczba ścianek jest o jeden większa niż liczba warstw, zewnętrzna średnica najbardziej oddalona od osi przewodu warstwy ma indeks $n+1$.

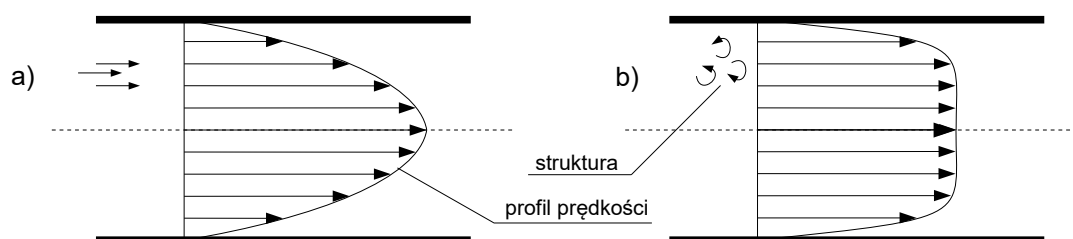
11.4 Liczby kryterialne

Liczba podobieństwa (liczba kryterialna) – bezwymiarowa wielkość pozwalająca na porównywanie wybranych cech różnych układów fizycznych.

Liczba Reynoldsa – liczba kryterialna charakteryzująca hydrodynamiczne podobieństwo przepływów; podstawowe kryterium stateczności ruchu płynów pozwalające oszacować stosunek sił czynnych (sił bezwładności) do sił biernych (związanych z tarcieniem wewnętrznym)

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot v \cdot l}{\mu} = \frac{v \cdot l}{\nu} \quad , \quad (11.40)$$

gdzie: ρ - gęstość płynu [kg/m^3], v - prędkość charakterystyczna (najczęściej jest to prędkość średnia strugi płynu c) [m/s], l - wymiar charakterystyczny [m], μ - współczynnik lepkości dynamicznej [$\text{Pa}\cdot\text{s}$], ν - kinematyczny współczynnik lepkości [m^2/s].



Rys. 11.7 Profil prędkości w ruchu: a) laminarnym, b) turbulentnym

W obliczeniach analitycznych liczba Reynoldsa pozwala określić czy w danym przepływie występuje ruch laminarny czy turbulentny. Zazwyczaj przyjmuje się, że dla $\text{Re} < 2340$ występuje ruch laminarny a powyżej tej wartości ruch turbulentny. Z punktu widzenia wymiany ciepła korzystniejszy jest ruch turbulentny. W ruchu tym, dzięki występowaniu mikroskalowych zawirowań, ciepło szybciej jest odprowadzane z rejonu bezpośrednio stykającego się ze ścianką, przez co gradient temperatury w kierunku prostopadłym do ścianki jest wyższy. A zgodnie z prawem Fouriera im gradient ten jest większy, tym większa jest gęstość przepływającego strumienia ciepła.

Liczba Prandtla – liczba kryterialna charakteryzująca podobieństwo pól prędkości i temperatury w przepływającym płynie; wyraża stosunek szybkości cząsteczkowego przenoszenia pędu i szybkości przewodzenia ciepła w płynie

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{a} = \frac{c_p \cdot \mu}{\lambda} \quad , \quad (11.41)$$

gdzie: ν - kinematyczny współczynnik lepkości [m^2/s], a - współczynnik wyrównania temperatur [m^2/s], c_p - ciepło właściwe [$\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$], μ - współczynnik lepkości dynamicznej [$\text{Pa}\cdot\text{s}$], λ - współczynnik przewodzenia ciepła [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$].

Duże wartości liczby Prandtla wskazują, że w danym układzie przeplywowym dominuje konwekcyjna wymiana ciepła, małe zaś, że wymiana ciepła odbywa się głównie drogą przewodzenia na poziomie molekularnym.

Liczba Pecleta – liczba kryterialna charakteryzująca podobieństwo mechanizmów przenoszenia ciepła w przepływającym płynie; wyraża stosunek transportu adwekcyjnego (intensywności unoszenia) i transportu dyfuzyjnego (intensywności dyfuzji cieplnej)

$$\text{Pe} = \frac{v \cdot l}{a} \quad , \quad (11.42)$$

gdzie: v - prędkość charakterystyczna (najczęściej jest to prędkość średnia strugi płynu c) [m/s], l - wymiar charakterystyczny [m], a - współczynnik wyrównania temperatur [m^2/s].

Liczba Pecleta równa jest iloczynowi liczby Reynoldsa i liczby Prandtla $Pe = Re \cdot Pr$.

Tabela 11.2: Własności cieplne wody przy ciśnieniu nasycenia

T	ρ	$\beta \cdot 10^4$	c	λ	$\alpha \cdot 10^6$	$\mu \cdot 10^6$	$\nu \cdot 10^6$	Pr
[°C]	[kg/m ³]	[1/K]	[kJ/(kg·K)]	[W/(m·K)]	[m ² /s]	[Pa·s]	[m ² /s]	[-]
0	999.9	0.70	4.226	0.558	0.131	1793.636	1.789	13.7
5	1000.0	-	4.206	0.568	0.135	1534.741	1.535	11.4
10	999.7	0.95	4.195	0.577	0.137	1296.439	1.300	9.5
15	999.1	-	4.187	0.587	0.141	1135.610	1.146	8.1
20	998.2	2.10	4.182	0.597	0.143	993.414	1.006	7.0
25	997.1	-	4.178	0.606	0.146	880.637	0.884	6.1
30	996.7	3.00	4.176	0.615	0.149	792.377	0.805	5.4
35	994.1	-	4.175	0.624	0.150	719.808	0.725	4.8
40	992.2	3.90	4.175	0.633	0.151	658.026	0.658	4.3
45	990.2	-	4.176	0.640	0.155	605.070	0.661	3.9
50	988.1	4.60	4.178	0.647	0.157	555.06	0.556	3.55
55	987.7	-	4.179	0.652	0.158	509.946	0.517	3.27
60	983.2	5.30	4.181	0.658	0.159	471.670	0.478	3.0
65	980.6	-	4.184	0.663	0.161	435.415	0.444	2.76
70	997.8	5.80	4.187	0.668	0.163	404.034	0.415	2.55
75	974.9	-	4.190	0.671	0.164	376.575	0.366	2.23
80	971.8	6.3	4.194	0.673	0.165	352.523	0.364	2.25
85	968.7	-	4.198	0.676	0.166	328.523	0.339	2.04
90	965.3	7.00	4.202	0.678	0.167	308.909	0.326	1.95
95	961.9	-	4.206	0.680	0.168	292.238	0.310	1.84

Liczba Nusselta – liczba podobieństwa charakteryzująca wnikanie ciepła; kryterium wyrażające stosunek szybkości wymiany ciepła w wyniku konwekcji i szybkości wymiany ciepła w wyniku przewodnictwa cieplnego

$$Nu = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda}, \quad (11.43)$$

gdzie: α - współczynnik wnikania ciepła [W/(m²·K)], l - wymiar charakterystyczny [m],
 λ - współczynnik przewodzenia ciepła płynu [W/(m·K)].

Jeśli przepływ ciepła w układzie odbywa się wyłącznie poprzez przewodnictwo (konwekcja nie występuje), liczba Nusselta jest równa jedności.

Liczba Grashofa – liczba podobieństwa charakteryzująca konwekcję swobodną (temperaturową); miara stosunku siły wyporu, powstałej wskutek różnicy temperatur w różnych punktach płynu, i sił tarcia wewnętrznego

$$Gr = \frac{g \cdot l^3 \cdot \alpha \cdot \Delta T}{\nu^2}, \quad (11.44)$$

gdzie: g - przyspieszenie ziemskie [m/s²], l - wymiar charakterystyczny [m], α - temperaturowy współczynnik rozszerzalności objętościowej [1/K] (uwaga na oznaczenia – taki sam symbol posiada współczynnik wnikania ciepła), ΔT różnica temperatur będąca siłą napędową konwekcji naturalnej (np. między gorącą ścianą a otaczającym ją płynem) [K], ν - kinematyczny współczynnik lepkości [m²/s].

11.5 Podstawowe wiadomości o wymiennikach ciepła

Wymiennik ciepła – urządzenie służące do wymiany ciepła pomiędzy dwoma czynnikami.

Ze względu na budowę wymienniki ciepła dzielą się zasadniczo na trzy grupy:

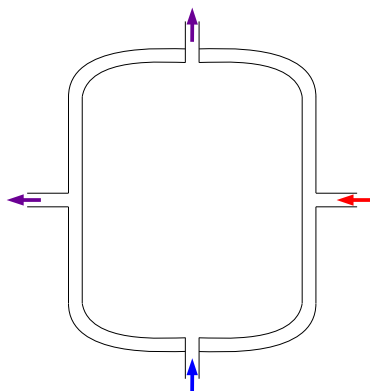
- wymienniki przeponowe (rekuperatory) – urządzenia, w których czynniki wymieniające ciepło oddzielone są cienką ścianką (przeponą). Ciepło wnika od czynnika gorącego do ścianki, przenika przez nią, a następnie wnika do czynnika ogrzewanego. Wymienniki przeponowe pracują na ogół w sposób ciągły i ruch ciepła ma charakter ustalony. Istotne jest, aby materiał z którego wykonana jest ścianka posiadał dobre własności cieplne. Rozróżnia się wymienniki z płaszczem grzewczym (Rys. 11.8), węzownicowe (Rys. 11.9), typu rura w rurze (Rys. 11.10), płaszczowo-rurowe (Rys. 11.11), płytowe, lamelowe i inne.
- wymienniki bezprzeponowe (kontaktowe) – urządzenia, w których wymiana ciepła odbywa się przez bezpośredni kontakt czynników, najczęściej gorącej pary, która skraplając się oddaje ciepło parowania cieczy nagrzewanej. Przykładami wymienników bezprzeponowych mogą być skraplacze kaskadowe (Rys. 11.13) lub kolumny barbotażowe.
- regeneratory – urządzenia, w których przekazywanie ciepła od jednego czynnika do drugiego odbywa się przy udziale nieruchomego lub przemieszczanego wypełnienia, najczęściej z materiałów stałego. Przykładem tego typu urządzeń mogą być pracujące w sposób okresowy gruntowe wymienniki ciepła.

Biorąc pod uwagę kierunki przepływu strumienia chłodzonego i nagrzewanego, wymienniki ciepła dzielą się na współprądowe, przeciwprądowe (zobacz Rys. 11.10) oraz krzyżowe (Rys. 11.12). Przeciwprąd jest zawsze lepszy od współprądu z punktu widzenia wielkości użytej powierzchni wymiennika. W przeciwprądzie zimny czynnik może się podgrzać do wyższej temperatury niż we współprądzie.

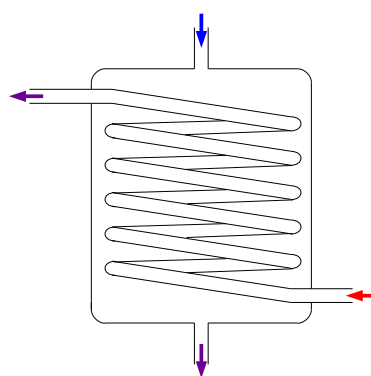
Wymienniki ciepła podzielić można jeszcze ze względu na inne kryteria, takie jak:

- rodzaj czynnika: ciec-ciecz, ciec-gaz, ciec-ciało stałe, gaz-gaz i inne;
- na organizację przepływu: współprądowe, przeciwprądowe, krzyżowe;
- ilość czynników wymieniających ciepło;
- obecność mieszania: z mieszaniem, bez mieszania, z mieszaniem niektórych czynników;
- charakter działania: praca ciągła, praca okresowa.

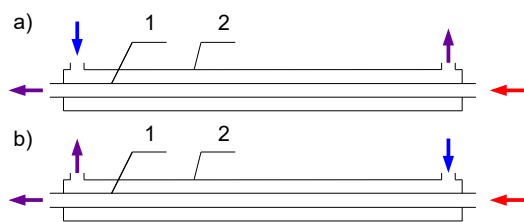
Najwyższą sprawnością wśród aparatów do wymiany ciepła odznaczają się wymienniki płytowe, składające się z zestawu tzw. płyt strumieniowych. Powierzchnia płyt pofalowana jest charakterystycznymi wytłoczeniami, zapewniającymi płyce sztywność, a także występowanie – przy stosunkowo niskich prędkościach przepływu – ruchu turbulentnego, korzystniejszego z punktu widzenia wymiany ciepła niż ruch laminarny. Każda płyta zaopatrzona jest w cztery otwory oraz specjalnie uformowane uszczelki (Rys. 11.14). Po naprzemiennym połączeniu kilku płyt lewych i prawych uzyskuje się układ, w którym co drugą szczeliną płynie czynnik grzejący a co drugą nagrzewany.



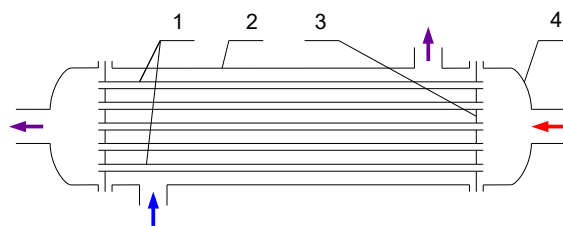
Rys. 11.8 Schemat wymiennika z płaszczem grzewczym



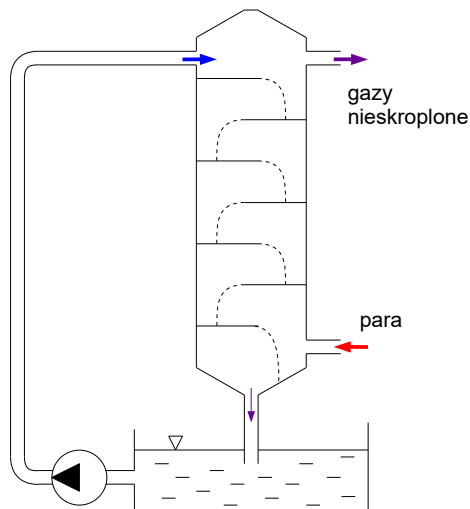
Rys. 11.9 Schemat wymiennika węzownicowego



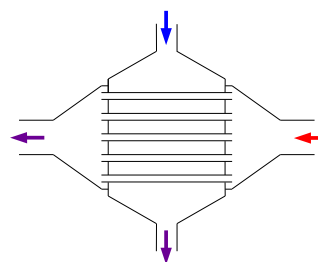
Rys. 11.10 Schemat wymiennika „rura w rurze” w układzie:
a) przeciwpłdowym, b) współpłdowym



Rys. 11.11 Schemat wymiennika płaszczowo-rurowego:
1 – pęk rur, 2 – płaszcz, 3 – płyta sitowa, 4 – dennice



Rys. 11.13 Schemat skraplacza kaskadowego

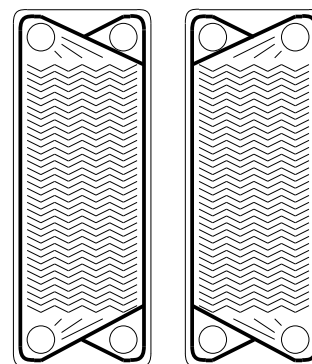


Rys. 11.12 Schemat krzyżowego wymiennika ciepła

Współczynnik unifikacji elementów i węzłów wymienników płytowych wynosi $0.87 \div 0.92$, gdy dla wymienników płaszczowo-rurowych wynosi tylko $0.04 \div 0.13$ a dla typu „rura w rurze” 0.35 . Płyty, z których składa się wymiennik, posiadają najczęściej wytłoczone występy, choć niekiedy stosuje się także płyty płaskie. Wytłoczenia powodują wzrost turbulencji przepływających czynników, co powoduje wzrost współczynników wnikania ciepła. W przypadku mediów takich jak woda czy wodne roztwory soli, współczynniki wnikania ciepła osiągają wartości $3500 \div 4100$ [W/(m²·K)], a więc są $2 \div 3$ razy większe niż w wymiennikach płaszczowo-rurowych. Różnica temperatur między czynnikami może być bardzo mała (nawet rzędu $2 \div 3$ [K]) co zapobiega przypalaniu i koagulacji mediów. W wymiennikach płytowych można ogrzewać i chłodzić gazy i pary, ciecze bardzo lepkie i nienewtonowskie, a także emulsje i suspensje. Zakres ciśnień, w jakich pracują wymienniki płytowe, na ogół nie przekracza $1 \div 1.6$ [MPa]. W aparatach przemysłowych liczba płyt może dochodzić do kilkuset, a aparat może być skonstruowany jako jednosekcyjny, wielosekcyjny lub kombinowany. Jednosekcyjnym nazywamy wymiennik, w którym wymianie uczestniczą tylko dwa robocze media. Jeżeli w aparacie zachodzi kilka wzajemnie powiązanych procesów, przebiegających w różnych jego strefach, np. grzanie produktu parą w celu sterylizacji lub pasteryzacji a następnie jego chłodzenie, to taką konstrukcję nazywa się kombinowaną.

Do zasadniczych zalet wymienników płytowych zaliczyć należy:

- wysokie wartości współczynników wnikania ciepła przy stosunkowo małych oporach przepływu,
- zwartą i hermetyczną budowę,
- wysoki stosunek powierzchni wymiany ciepła do objętości aparatu,
- małe zużycie materiału na jednostkę strumienia cieplnego,
- łatwy dostęp do wnętrza wymiennika i możliwość łatwego czyszczenia powierzchni wymiany ciepła,
- prostota wykonywania elementów wymiennika i ich wysoka unifikacja.



Rys. 11.14 Schemat płyt wymiennika płytowego

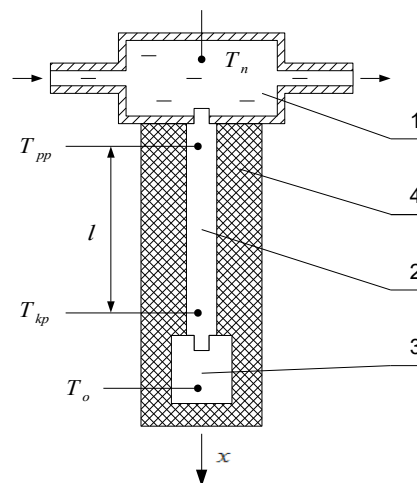
11.6 Metody badania własności procesów wymiany ciepła

11.6.1 Pomiar współczynnika przewodności cieplnej dobrych przewodników ciepła

Istotą metody jest bilans cieplny wykonany dla próbki substancji, która pośredniczy w wymianie ciepła między dwoma obiektami o różnej temperaturze. Znając gradient temperatury w próbce oraz ilość wymienionego ciepła, wyznaczyć można współczynnik przewodności cieplnej.

Przykładowy układ pomiarowy służący do wyznaczania współczynnika przewodzenia ciepła dobrych przewodników ciepła przedstawia Rys. 11.15. Układ składa się z nagrzewnicy (1), zasilanej wodą z ultratermostatu, pręta (2) wykonanego z badanego materiału oraz miedzianego lub aluminiowego walca (3), stanowiącego odbiornik ciepła. Pręt oraz walec osłonięte są izolacją termiczną (4).

Pomiar rozpoczyna się w momencie, w którym temperatura nagrzewnicy T_n zrówna się z temperaturą kąpieli termostatującej (o kilkadziesiąt stopni Celsjusza wyższej od temperatury otoczenia), a temperatura odbiornika T_o zacznie rosnąć. W tym momencie włącza się stoper i mierzy czas przepływu ciepła.



Rys. 11.15 Schemat układu do wyznaczania przewodności cieplnej dobrych przewodników ciepła:
1 – nagrzewnica, 2 – badany materiał,
3 – odbiornik ciepła, 4 – izolacja termiczna

Zgodnie z prawem Fouriera

$$q = \lambda \cdot \frac{T_{pp} - T_{kp}}{l} \quad , \quad (11.45)$$

gdzie: q - gęstość strumienia ciepła płynącego wzdłuż pręta (osi x) [W/m^2], λ - współczynnik przewodzenia ciepła [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$], dT - różnica temperatur [$^{\circ}\text{C}$] na odcinku o długości l , T_{pp} - temperatura początku pręta [$^{\circ}\text{C}$], T_{kp} - temperatura końca pręta [$^{\circ}\text{C}$], l - odległość między czujnikami temperatury T_{pp} i T_{kp} [m].

Całkowite ciepło, jakie przepływnie wzdłuż pręta

$$Q = q \cdot A \cdot t \quad (11.46)$$

lub

$$Q = \lambda \cdot \frac{T_{pp} - T_{kp}}{dx} \cdot A \cdot t \quad , \quad (11.47)$$

gdzie: A - pole powierzchni przekroju prostopadłego do osi pręta [m^2], t - czas przepływu ciepła [s].

Z drugiej strony, ciepło zgromadzone w tym samym czasie przez odbiornik

$$Q = m \cdot c \cdot (T_{ko} - T_{po}) \quad , \quad (11.48)$$

gdzie: m - masa odbiornika [kg], c - ciepło właściwe materiału odbiornika [$\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$], T_{ko} - końcowa temperatura odbiornika [$^{\circ}\text{C}$], T_{po} - początkowa temperatura odbiornika [$^{\circ}\text{C}$].

Zakładając brak strat ciepła do otoczenia, ciepło które zostało zgromadzone przez odbiornik równa się ciepłu, które przepłynęło przez pręt, a zatem

$$\lambda \cdot \frac{T_{pp} - T_{kp}}{dx} \cdot A \cdot t = m \cdot c \cdot (T_{ko} - T_{po}) \quad (11.49)$$

Z powyższego wzoru wyznaczyć można współczynnik przewodzenia ciepła

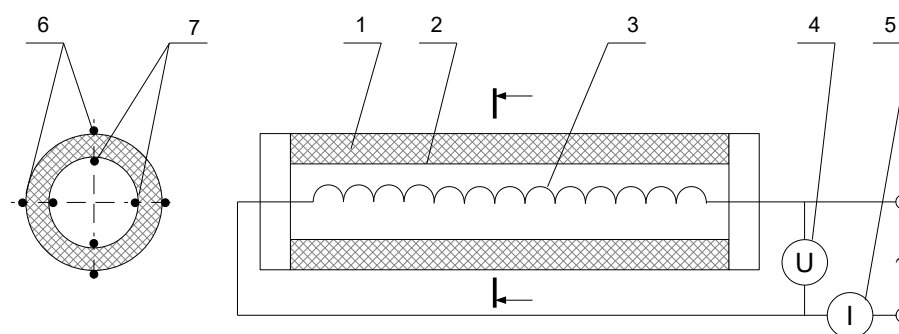
$$\lambda = m \cdot c \cdot \frac{T_{ko} - T_{po}}{T_{pp} - T_{kp}} \cdot \frac{dx}{A \cdot t} \quad (11.50)$$

Zamiast odbiornika ciepła w postaci bryły metalu można również zastosować zbiornik z cieczą o znanym ciepłe właściwym.

11.6.2 Pomiar współczynnika przewodności cieplnej słabych przewodników ciepła

Istotą metody jest bilans cieplny wykonany dla próbki substancji, która pośredniczy w wymianie ciepła między dwoma obiektami o różnej temperaturze. Znając gradient temperatury w próbce oraz ilość wymienionego ciepła, wyznaczyć można współczynnik przewodności cieplnej.

W przypadku dobrych przewodników ciepła straty cieplne można pominąć, gdyż strumień ciepła płynący przez badaną próbkę jest znacznie większy niż strumień ciepła przepływający przez izolację termiczną. W przypadku słabych przewodników ciepła straty cieplne odgrywają znacznie większą rolę i wpływają istotnie na dokładność pomiaru. Aby zminimalizować problem wpływu strat ciepła na jakość wyników, do pomiaru pomiaru przewodności cieplnej takich materiałów stosuje się aparaty o specjalnej konstrukcji, tzw. aparaty Poensgena. Rozróżnia się aparaty Poensgena rurowe, stosowane głównie do badania materiałów izolacyjnych, oraz dwupłytkowe, stosowane głównie do badania materiałów sypkich.



Rys. 11.16 Schemat rurowego aparatu Poensgena: 1 – warstwa badanego materiału, 2 – cienkościnną rurą metalową, 3 – grzałka elektryczna, 4 – woltomierz, 5 – amperomierz, 6, 7 – czujniki temperatury

W przypadku aparatu rurowego (Rys. 11.16), całkowite ciepło przechodzące przez badaną warstwę w stanie ustalonym wyrazić można za pomocą wzorów (11.24) i (11.30)

$$\dot{Q} = q \cdot L = \frac{\lambda}{\delta} \cdot (T_w - T_z) \cdot \frac{2 \cdot \delta \cdot \pi}{\ln \frac{d_z}{d_w}} \cdot L = \frac{2 \cdot \pi \cdot (T_w - T_z)}{\frac{1}{\lambda} \cdot \ln \frac{d_z}{d_w}} \cdot L \quad (11.51)$$

Zakłada się tu, że długość rury nie jest jednostkowa lecz posiada długość L . Indeksy w i z oznaczają odpowiednio stronę wewnętrzną i zewnętrzną badanej ścianki.

Po przekształceniu, współczynnik przewodności cieplnej

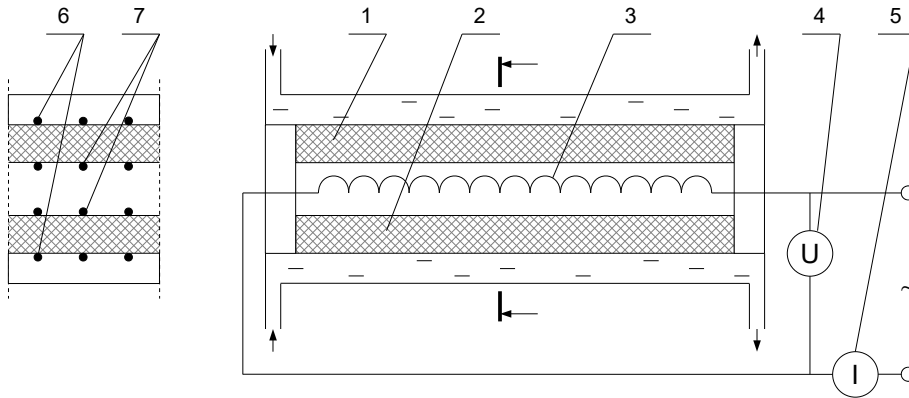
$$\lambda = \frac{\dot{Q} \cdot \ln \frac{d_z}{d_w}}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot (T_w - T_z)} \quad , \quad (11.52)$$

przy czym \dot{Q} jest mocą cieplną wydzieloną przez grzejnik aparatu

$$\dot{Q} = U \cdot I \quad , \quad (11.53)$$

gdzie: U - napięcie przyłożone do grzejnika [V], I - prąd płynący przez grzejnik [A].

Temperatury na wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni warstwy oblicza się jako średnią arytmetyczną temperatur wskazywanych przez czujniki.



Rys. 11.17 Schemat dwupłytkowego aparatu Poensgena: 1 – górna warstwa badanego materiału, 2 – dolna warstwa badanego materiału, 3 – grzałka elektryczna, 4 – woltomierz, 5 – amperomierz, 6, 7 – czujniki temperatury

W przypadku dwupłytkowego aparatu Poensgena (Rys. 11.17) sytuacja jest podobna, z tym że ciepło płynące przez każdą z płyt równe jest połowie ciepła wygenerowane przez grzałkę, a zatem

$$\dot{Q} = 2 \cdot q \cdot A = \frac{2 \cdot \lambda}{\delta} \cdot (T_w - T_z) \cdot A \quad , \quad (11.54)$$

gdzie A jest polem powierzchni jednej płyty [m²].

Współczynnik przewodzenia ciepła

$$\lambda = \frac{\dot{Q} \cdot \delta}{2 \cdot (T_w - T_z) \cdot A} \quad . \quad (11.55)$$

11.6.3 Sprawdzanie prawa stygnięcia Newtona

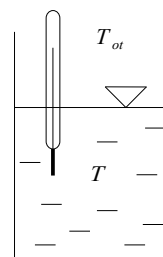
Istota metody polega na wykorzystaniu wzoru (9.35). Zgodnie z tym wzorem, stała stygnięcia

$$k = - \frac{\ln \left(\frac{T - T_{ot.}}{T_p - T_{ot.}} \right)}{t} \quad , \quad (11.56)$$

gdzie: T - temperatura ciała w danej chwili [°C], $T_{ot.}$ - temperatura otoczenia [°C], T_p - początkowa temperatura ciała [°C], t - czas mierzony od chwili rozpoczęcia procesu stygnięcia [s].

Przykładowy zestaw służący do wyznaczania stałej stygnięcia cieczy przedstawia Rys. 11.18. Składa się on z naczynia szklanego oraz termometru. Znając temperaturę początkową cieczy, temperaturę otoczenia oraz temperatury cieczy w poszczególnych chwilach czasowych wyznaczyć można stałą stygnięcia dla każdej z tych chwil.

Aby wyraźniej zauważyć, że stała stygnięcia zależy od rodzaju materiału, korzystnie jest wykonać ćwiczenie dwukrotnie, dla dwóch różnych cieczy, np. wody i gliceryny. Analogiczne doświadczenie wykonać można dla ciała stałego, z tym że w cieczach łatwiej jest monitorować zmianę temperatury.



Rys. 11.18 Schemat układu do wyznaczania stałej stygnięcia cieczy

11.6.4 Wyznaczanie współczynnika przenikania ciepła

Współczynnik przenikania ciepła k dowolnego wymiennika ciepła wyznaczyć można na drodze eksperymentalnej przy użyciu wzoru Pecleta

$$\dot{Q} = k_{\text{exp}} \cdot A \cdot \Delta T_{\text{log}} \quad , \quad (11.57)$$

przy czym ΔT_{log} oznacza tu średnią logarytmiczną (daje ona lepszą dokładność niż średnia arytmetyczna)

$$\Delta T_{\text{log}} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} \quad , \quad (11.58)$$

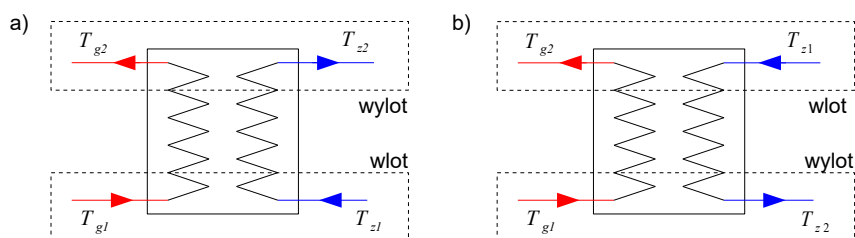
gdzie: ΔT_1 - różnica temperatur czynników na wlocie do wymiennika [K], ΔT_2 - różnica temperatur czynników na wylocie z wymiennika [K].

W układzie współprądowym (Rys. 11.19a oraz Rys. 11.20a)

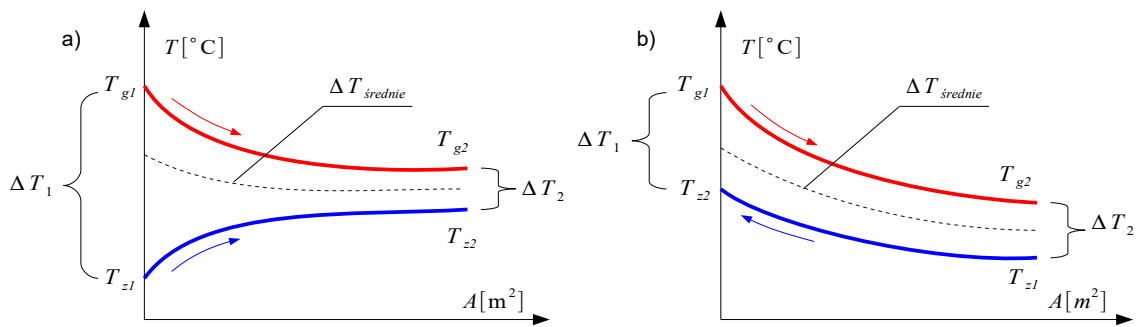
$$\Delta T_{\text{log}} = \frac{(T_{g1} - T_{z1}) - (T_{g2} - T_{z2})}{\ln \frac{T_{g1} - T_{z1}}{T_{g2} - T_{z2}}} \quad , \quad (11.59)$$

w przeciwprądowym zaś (Rys. 11.19b oraz Rys. 11.20b)

$$\Delta T_{\text{log}} = \frac{(T_{g1} - T_{z2}) - (T_{g2} - T_{z1})}{\ln \frac{T_{g1} - T_{z2}}{T_{g2} - T_{z1}}} \quad . \quad (11.60)$$



Rys. 11.19 Schemat wymiennika ciepła w układzie współprądowym (a) i przeciwprądowym (b)



Rys. 11.20 Rozkład temperatur w wymienniku ciepła w układzie współprądowym (a) i przeciwnieprądowym (b)

W warunkach przepływu ustalonego strumień ciepły wyznacza się z bilansu wody gorącej, wówczas

$$\dot{Q} = \dot{m}_g \cdot c \cdot (T_{g1} - T_{g2}) \quad , \quad (11.61)$$

gdzie: \dot{m}_g - masowe natężenie przepływu wody gorącej [kg/s], c - ciepło właściwe wody [J/(kg·°C)],
 T_{1g} - temperatura wody gorącej na wlocie [°C], T_{2g} - temperatura wody gorącej na wylocie [°C].

Porównując ze sobą wzory (11.57) i (11.61) można wyznaczyć współczynnik przenikania ciepła dla układu współprądowego lub przeciwnieprądowego, w zależności od tego, który ze wzorów na średnia logarytmiczną zostanie użyty

$$k_{\text{exp}} = \frac{\dot{m}_g \cdot c \cdot (T_{g1} - T_{g2})}{A \cdot \Delta T_{\text{log}}} \quad . \quad (11.62)$$

Pole powierzchni wymiany ciepła A można obliczyć na podstawie wymiarów geometrycznych wymiennika lub też odczytać z dokumentacji technicznej producenta. Jeżeli czynnikiem jest woda, jej ciepło właściwe odczytać można z Tabeli (11.1).

W Tabeli 11.3 zamieszczono wybrane właściwości stali nierdzewnych, stosowanych najczęściej do budowy wymienników ciepła.

Tabela 11.3: Wybrane właściwości stali nierdzewnych

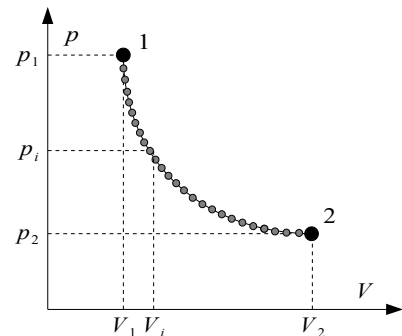
EN 10088	PN Polska	AISI USA	DIN Niemcy	Granicia pl. Re [N/mm ²]	Wýtrz. na rozciąg. Rm [N/mm ²]	Gęstość w 20 [°C] [kg/dm ³]	Wsp. rozszerzalności term.		Wsp. przew. ciepła [W/(m·K)]	Ciepło wł. w 20 [°C] [J/(kg·K)]
							20-200 [°C]	20-400 [°C]		
FERRYTYCZNA										
1.4000	0H13	403,410S	X6Cr13	230	400-630	7.7	11.0	12.0	30	460
1.4003	-	-	X2CrNi12	320	450-650	7.7	10.8	11.6	25	430
1.4016	H17	430	X6Cr17	280	450-600	7.7	10.0	10.5	25	460
1.4510	0H17T	439	X3CrTi17 / X6CrTi17	240	420-600	7.7	10.0	10.5	25	460
1.4006	1H13	410	X12Cr13	205	<600	7.7	11.0	12.0	30	460
1.4021	2H13	420	X20Cr13	345	<700	7.7	11.0	12.0	30	460
1.4028	3H13	420	X20Cr13	345	<740	7.7	11.0	12.0	30	460
1.4031	4H13	420	X20Cr13	345	<760	7.7	11.0	12.0	30	460
1.4034	4H13	420	X39Cr13	345	<780	7.7	11.0	12.0	30	460
1.4122	3H17M	-	X39CrMo17-1	-	<900	7.7	10.8	11.6	15	430
1.4301	0H18N9	304	X5CrNi18-10	230	540-750	7.9	16.5	17.5	15	500
1.4305	-	303	X8CrNiS18-9	190	520-700	7.9	16.5	17.5	15	500
1.4306	00H18N10	304L	X2CrNi19-11	220	520-670	7.9	16.5	17.5	15	500
1.4307	-	(304L)	X2CrNi18-9	220	520-670	7.9	16.5	18.0	15	500
1.4310	1H18N9	301	X10CrNi18-8	250	600-950	7.9	17.0	18.0	15	500
1.4401	0H17N12M2	316	X5CrNiMo17-12-2	240	530-680	8.0	16.5	17.5	15	500
1.4404	00H17N14M2	316L	X2CrNiMo17-12-2	240	530-680	8.0	16.5	17.5	15	500
1.4435	-	316L	X2CrNiMo18-14-3	240	550-700	8.0	16.5	17.5	15	500
1.4436	-	316	X3CrNiMo17-13-3	240	550-700	8.0	16.5	17.5	15	500
1.4438	-	317L	X2CrNiMo18-15-4	240	550-700	8.0	16.5	17.5	14	500
1.4439	-	(317LMN)	X2CrNiMoN17-13-5	290	580-780	8.0	16.5	17.5	14	500
1.4529	-	-	X1NiCrMoCuN25-20-7	300	650-850	8.1	16.1	16.9	12	450
1.4539	0H22N24M4TCu	904L	X1NiCrMoCu25-20-5	240	530-730	8.0	16.1	16.9	12	450
1.4541	1H18N9T/10T0H18N10T	321	X6CrNiTi18-10	220	520-720	7.9	16.5	17.5	15	500
1.4547	-	-	X1CrNiMoCuN20-18-7	320	650-850	8.0	17.0	18.0	14	500
1.4550	0H18N12Nb	347	X6CrNiNb18-10	220	520-720	7.9	16.5	17.5	15	500
1.4571	H18N10MT/H17N13M2T	316Ti	X6CrNiMoTi17-12-2	240	540-690	8.0	17.5	18.5	15	500
1.4362	-	2304	X2CrNiN23-4	450	600-850	7.8	13.5	14.0	15	500
1.4410	-	2507	X2CrNiMoN25-7-4	550	750-1000	7.8	12.5	13.5	15	500
1.4460	-	329	X3CrNiMoN27-5-2	460	620-880	7.8	13.5	b.d.	15	500
1.4462	-	2205	X2CrNiMoN22-5-3	500	660-950	7.8	13.5	14.0	15	500
DUPLEX										

12 Obiegi termodynamiczne

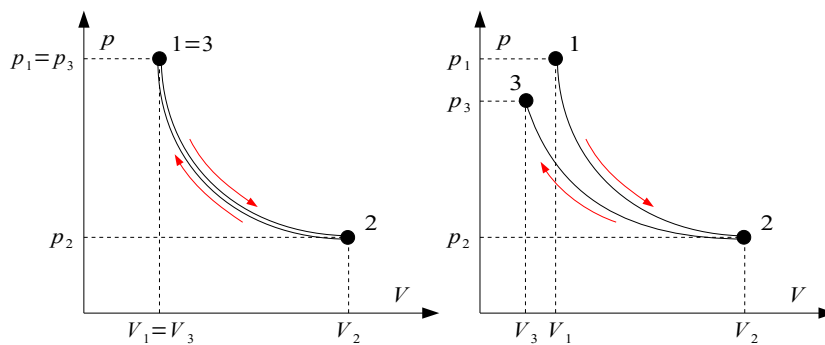
12.1 Przemiany termodynamiczne

Przemiana termodynamiczna – zmiana stanu układu polegająca na przejściu od jednego stanu (zwanego stanem początkowym) do stanu drugiego (zwanego stanem końcowym) poprzez continuum stanów pośrednich (Rys. 12.1). Odzworowaniem przemiany w przestrzeni jest linia ciągła, łącząca kolejne punkty od stanu początkowego do końcowego. Równanie linii przemiany nazywa się równaniem przemiany.

Przemiana jest **odwracalna** (Rys. 12.2), jeśli od jej stanu końcowego do początkowego można powrócić w taki sposób, że zarówno układ termodynamiczny jak i jego otoczenie uzyskują stan pierwotny. Jeśli tak nie jest, to przemiana jest **nieodwracalna**. W przemianie odwrotnej suma entropii układu i otoczenia jest stała, w przemianie nieodwrotnej zawsze większa od zera.



Rys. 12.1 Przemiana termodynamiczna jako continuum stanów pośrednich



Rys. 12.2 Przemiana termodynamiczna odwrotna (po lewej) i nieodwrotna (po prawej)

Przemiany termodynamiczne dzielą się ze względu na zmianę ciśnienia na rozprężanie, izobarę i sprężanie oraz ze względu na zmianę objętości na ekspansję, izochorę i kompresję.

Klasyfikacja procesów termodynamicznych ze względu na stałość określonych wartości funkcji stanu:

- przemiana izobaryczna (stałe ciśnienie),
- przemiana izotermiczna (stała temperatura),
- przemiana izochoryczna (stała objętość),
- przemiana izentalpowa (stała entalpia),
- przemiana adiabatyczna (brak wymiany ciepła z otoczeniem),
- przemiana izentropowa – adiabatyczna odwrotna (brak wymiany ciepła z otoczeniem i stała entropia),
- przemiana politropowa.

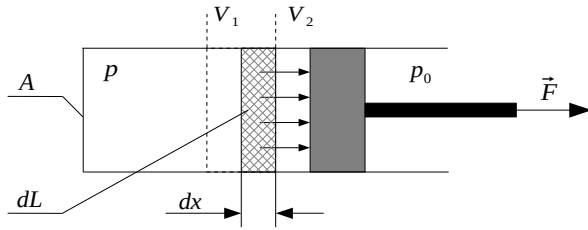
12.2 Praca przemian termodynamicznych

Praca bezwzględna (absolutna) – praca przekazywana z układu termodynamicznego do otoczenia, przy czym na zewnątrz układu panuje próżnia, $p_0=0$ (Rys. 12.3). Znak pracy bezwzględnej zależy od znaku zmiany objętości. Praca ekspansji jest dodatnia, praca kompresji zaś ujemna. Całkowita praca zmiany objętości między dwoma stanami określona jest całką (Rys. 12.4)

$$L_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV \quad , \quad (12.1)$$

gdzie p i V oznaczają odpowiednio ciśnienie i objętość czynnika termodynamicznego. Zapis $p(V)$ oznacza, że ciśnienie nie jest stałe, lecz stanowi funkcję objętości.

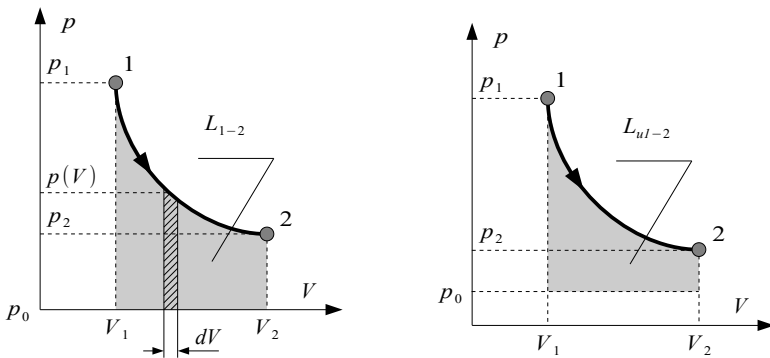
Wykres pracy – wykres przemiany w układzie p-V. Nazwa pochodzi stąd, że pole pod linią przemiany jest pracą tej przemiany.



Rys. 12.3 Ilustracja przemiany z ekspansją

Praca względna (użyteczna) – praca bezwzględna pomniejszona o pracę kompresji otoczenia, w przypadku gdy ciśnienie na zewnątrz układu jest większe od zera, $p_0 > 0$ (Rys.12.3 oraz Rys. 12.4)

$$L_{ul-2} = L_{1-2} - p_0 \cdot (V_2 - V_1) \quad (12.2)$$



Rys. 12.4 Ilustracja pracy bezwzględnej (po lewej) i względnej (po prawej)

Maksymalną pracę teoretyczną (bezwzględną lub względną) nazywa się **pracą wewnętrzną**. **Praca zewnętrzna** jest to praca wewnętrzna pomniejszona o straty układu (wywołane tarciami).

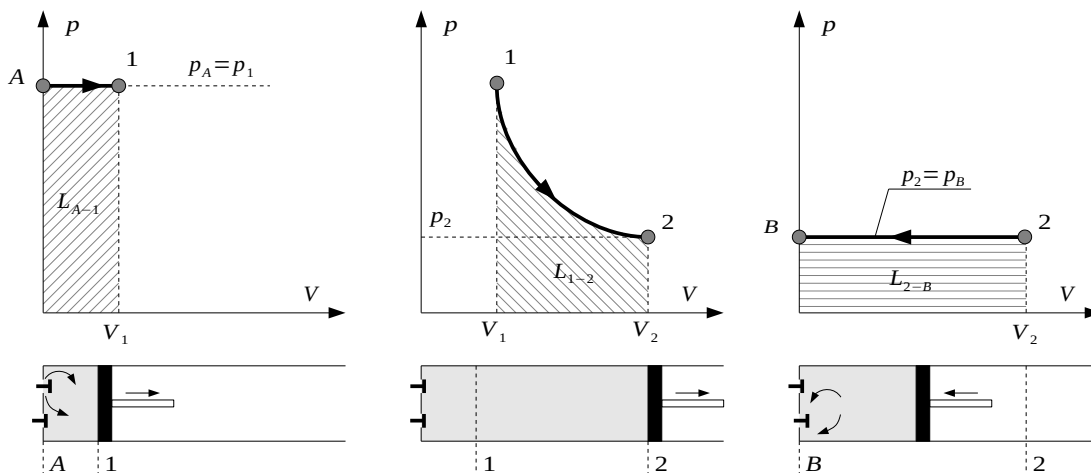
Praca techniczna – suma prac bezwzględnych wykonanych w jednym cyklu pracy maszyny przepływowej.

W przypadku silnika pracującego cyklicznie, cykl pracy składa się z trzech następujących etapów (Rys. 12.5):

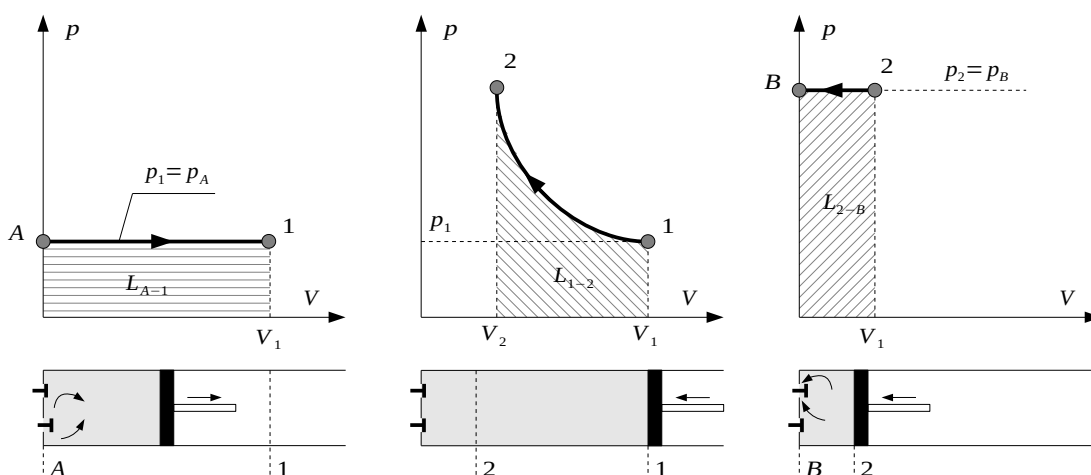
- napełnianie cylindra. Tłok przesuwa się z położenia A do położenia 1. W tym czasie zawór dolotowy jest otwarty (jest to więc przemiana otwarta) a ciśnienie wewnątrz cylindra nie zmienia się (jest to więc przemiana izobaryczna) i jest równe ciśnieniu p_A .
- rozprężanie się czynnika. Obydwa zawory są zamknięte (jest to więc przemiana zamknięta), ciśnienie czynnika maleje a objętość rośnie. Przemiana ta trwa aż do chwili, w której ciśnienie czynnika staje się równe ciśnieniu p_B panującemu w przewodzie wylotowym.
- wydmuch. Tłok przesuwa się z położenia 2 do położenia B . Zawór wylotowy jest otwarty (jest to więc przemiana otwarta) a ciśnienie jest stałe i równa się ciśnieniu p_B . Przemiana ta kończy się, gdy tłok dotknie dna cylindra.

W przypadku sprężarki pracującej cyklicznie wyróżnia się następujące etapy cyklu (Rys. 12.6):

- ssanie. Tłok przesuwa się z położenia A do położenia 1. W tym czasie zawór dolotowy jest otwarty (jest to więc przemiana otwarta) a ciśnienie wewnątrz cylindra nie zmienia się (jest to więc przemiana izobaryczna) i jest równe ciśnieniu p_A .
- sprężanie czynnika. Obydwa zawory są zamknięte (jest to więc przemiana zamknięta), ciśnienie czynnika rośnie a objętość maleje. Przemiana ta trwa aż do chwili, w której ciśnienie czynnika staje się równe ciśnieniu p_B panującemu w przewodzie wylotowym.
- tłoczenie. Tłok przesuwa się z położenia 2 do położenia B . Zawór wylotowy jest otwarty (jest to więc przemiana otwarta), a ciśnienie jest stałe i równa się ciśnieniu p_B . Przemiana ta kończy się, gdy tłok dotknie dna cylindra.



Rys. 12.5 Ilustracja przemian cyklu pracy silnika

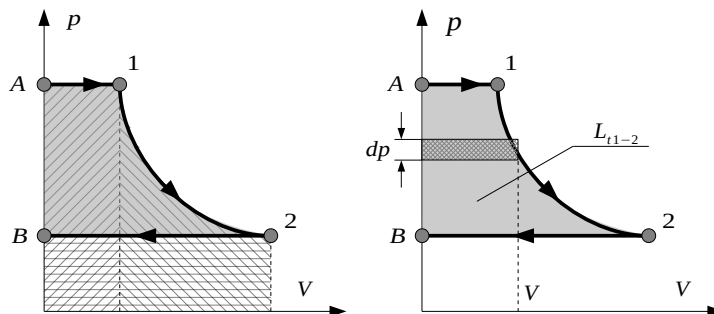


Rys. 12.6 Ilustracja przemian cyklu pracy sprężarki

Praca techniczna jednego cyklu równa polu powstałemu pod linią przemiany przez jej zrzutowanie na oś ciśnienia (Rys. 12.7), przez co może być opisana całką

$$L_{11-2} = - \int_{p_1}^{p_2} V(p) dp \quad (12.3)$$

Praca techniczna ma wartość dodatnią, gdy ciśnienie czynnika obniża się ($dp < 0$), ujemną zaś, gdy ciśnienie czynnika wzrasta ($dp > 0$).



Rys. 12.7 Ilustracja pracy technicznej silnika

Praca techniczna nie zależy od rodzaju maszyny przepływowej.

Maszyna przepływowa – maszyna, w których odbywa się ciągle przepływ czynnika roboczego (płynu) i ciągle przekazywanie energii od lub do czynnika. Maszyny przepływowe dzielą się na maszyny wirnikowe (łopatkowe) oraz strumienicze.

12.3 Obiegi termodynamiczne

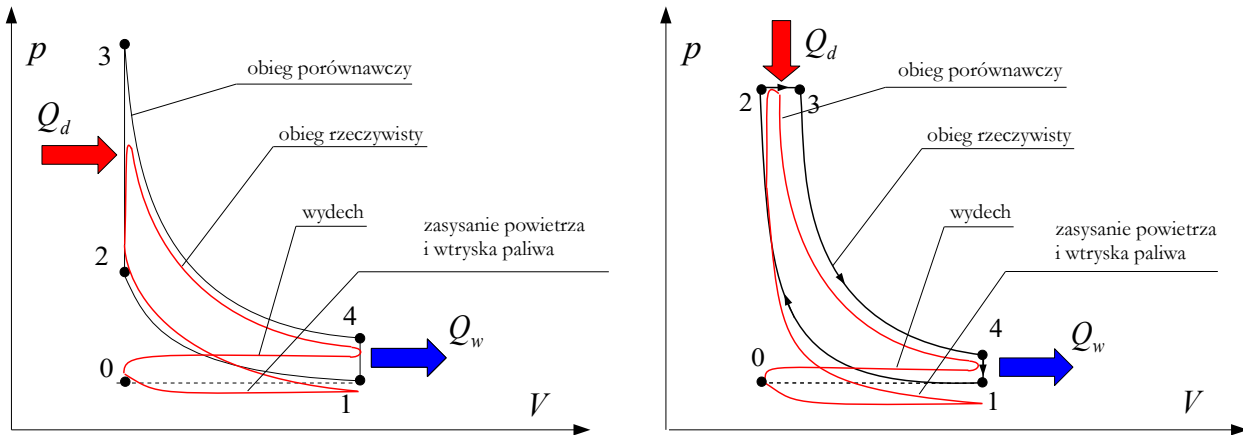
Obieg termodynamiczny – szereg przemian termodynamicznych, po zejściu których czynnik wraca do stanu pierwotnego, co oznacza że wszystkie jego parametry osiągają ponownie te same wartości. Obiegi termodynamiczne realizuje się przeważnie w układzie kilku połączonych ze sobą maszyn i aparatów.

Obiegi termodynamiczne spełniają zasadnicze zadanie przy ocenie działania rzeczywistych urządzeń cieplnych. Dla każdego typu urządzeń działających w sposób ciągły lub okresowy i realizujących **obieg rzeczywisty**, można ustalić najkorzystniejszy odwracalny **obieg porównawczy** (wyidealizowany).

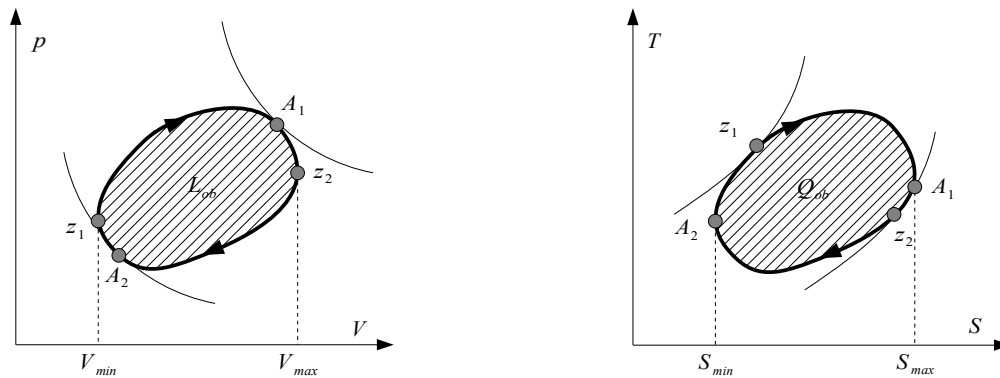
Przykłady obiegów porównawczych:

- obieg Carnota – obieg porównawczy idealnego silnika cieplnego,
- obieg Sabathé – ogólny obieg teoretyczny tłokowych silników spalinowych; obieg porównawczy szybkoobrotowego tłokowego silnika spalinowego o zapłonie samoczynnym (silnika Diesla),
- obieg Otto – obieg porównawczy tłokowego silnika spalinowego o zapłonie iskrowym,
- obieg Diesla – obieg teoretyczny wolnoobrotowego tłokowego silnika spalinowego o zapłonie samoczynnym,
- obieg Stirlinga – obieg porównawczy silnika Stirlinga,
- obieg Rankine'a – obieg porównawczy siłowni parowej,
- obieg Braytona-Joule'a – obieg porównawczy siłowni gazowej,
- obieg Lindego – obieg porównawczy chłodziarki parowej,
- obieg Joule'a – obieg porównawczy chłodziarki gazowej.

Przemianami charakterystycznymi, z których zwykle złożony jest obieg porównawczy są: przemiana izobaryczna, przemiana izotermiczna, przemiana izochoryczna i przemiana adiabatyczna.



Rys. 12.8 Rzeczywisty i porównawczy obieg Otto (po lewej) i Diesla (po prawej)



Rys. 12.9 Przykładowy obieg w układzie pracy (z lewej) i w układzie ciepła (z prawej)

W każdym obiegu termodynamicznym można wyróżnić 4 punkty charakterystyczne (Rys. 12.9): dwa punkty zwrotne (z_1 i z_2) i dwa punkty adiatermiczne (A_1 i A_2). Punkty zwrotne dzielą obieg na dwie części: linię ekspansji i linię kompresji. Punkty adiatermiczne dzielą obieg na dwie linie: przemianę w której ciepło jest doprowadzane do czynnika termodynamicznego z zewnątrz i przemianę w której ciepło wypływa od czynnika obiegowego. Podczas ekspansji objętość czynnika wzrasta a praca bezwzględna ma wartość dodatnią (pole ograniczone punktami $V_{min}-z_1-A_1-z_2-V_{max}-V_{min}$). Podczas kompresji natomiast praca bezwzględna ma wartość ujemną (pole ograniczone punktami $V_{min}-z_1-A_2-z_2-V_{max}-V_{min}$).

Praca obiegu – suma pracy ekspansji i kompresji

$$L_{ob} = L_e + L_k, \quad (12.4)$$

gdzie: L_e - praca ekspansji [J], L_k - praca kompresji [J].

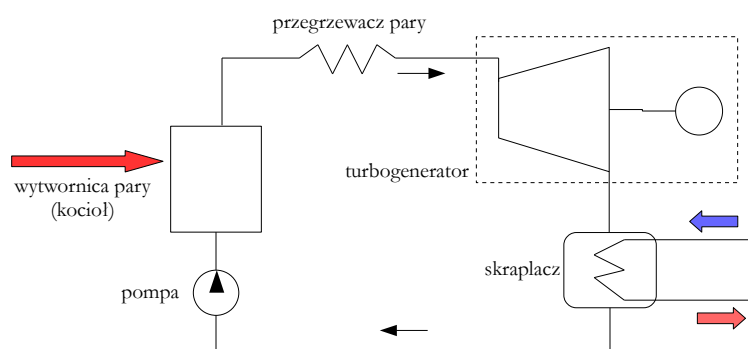
Zgodnie z I Zasadą Termodynamiki ciepło doprowadzone do układu jest zużywane na wykonanie pracy bezwzględnej i przyrost energii wewnętrznej tego układu. Dla obiegów termodynamicznych przyrost energii wewnętrznej układu wynosi zero, ponieważ po wykonaniu obiegu energia wewnętrzna układu powraca do wartości początkowej. Zatem w tym przypadku praca obiegu jest równa ciepłu obiegu.

Graficznie pracę obiegu przedstawia pole ograniczone krzywymi przemian na wykresie $p-V$, natomiast ciepło pole ograniczone krzywymi przemian na wykresie $T-S$.

Obieg, w którym na wykresie $p-V$ (wykresie pracy) lub $T-S$ (wykresie ciepła) punkt odpowiadający kolejnym stanom czynnika przemieszcza się w kierunku zgodnym z ruchem wskazówek zegara nazywany jest **obiegami prawobieżnymi**, jeżeli zaś w przeciwnym, **obiegami lewobieżnymi**.

W obiegu prawobieżnym praca jest wykonywana przez czynnik termodynamiczny kosztem części dostarczonego z zewnątrz ciepła. Maszyny realizujące takie obiegi to silniki cieplne. W obiegu lewobieżnym praca musi być dostarczona z zewnątrz. Urządzenia realizujące takie obiegi to maszyny robocze, takie jak sprężarki, pompy ciepła, chłodziarki.

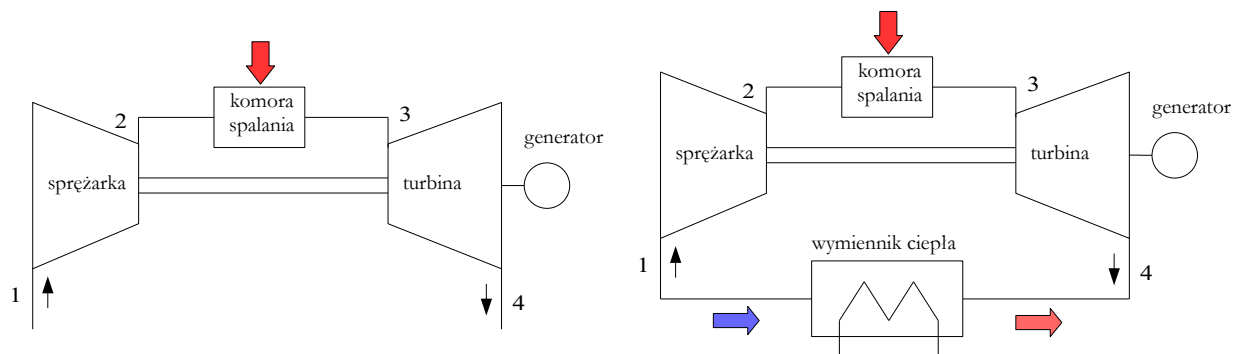
Siłownia parowa – zespół maszyn i urządzeń mających na celu wytwarzanie mocy mechanicznej z wykorzystaniem turbiny parowej lub tłokowej maszyny parowej. Proces konwersji energii odbywa się z wykorzystaniem wody i pary wodnej – najczęściej w obiegu Rankine'a. Para wodna wytwarzana jest pod odpowiednio wysokim ciśnieniem w kotle parowym, a rozprężana w turbinie bądź maszynie tłokowej. Po rozprężeniu podlega ona skropleniu w skraplaczu (układ zamknięty) lub jest wyrzucana do otoczenia (układ otwarty). W układzie zamkniętym skropliny są przetłaczane z powrotem do kotła przy pomocy pompy. Woda jest zachowana w układzie.



Rys. 12.10 Schemat siłowni parowej

Siłownia gazowa – zespół maszyn i urządzeń mających na celu wytwarzanie mocy mechanicznej z wykorzystaniem turbiny gazowej.

Turbina gazowa – silnik cieplny, który energię napędową pobiera z przepływających spalin lub innego gazu roboczego, zwanego czynnikiem termodynamicznym lub roboczym. Określenie „turbina gazowa” odnosi się do maszyny składającej się ze sprężarki i turbiny (połączonych zwykle wspólnym wałem) oraz komory spalania umieszczonej pomiędzy nimi.



Rys. 12.11 Schemat silowni gazowej w układzie otwartym (po lewej) i zamkniętym (po prawej)

12.4 Bilans energii obiegów termodynamicznych

W każdym obiegu termodynamicznym zachodzi równość

$$E_d = \Delta E_u + E_w \quad , \quad (12.5)$$

gdzie: E_d - energia doprowadzona do układu [], E_w - energia wyprowadzona z układu [], ΔE_u - przyrost energii układu [], przy czym dla całkowitej liczby cykli, dla silników pracujących w szeregu przemian tworzących cykl, oraz dla silników przepływowych w stanie ustalonym

$$\Delta E_u = 0 \quad . \quad (12.6)$$

Energia doprowadzona do układu

$$E_d = Q_d + L_k \quad , \quad (12.7)$$

gdzie: Q_d - ciepło doprowadzone do układu [], L_k - praca kompresji [].

Energia wyprowadzona z układu

$$E_w = Q_w + L_e \quad , \quad (12.8)$$

gdzie: Q_w - ciepło wyprowadzone z układu [], L_e - praca ekspansji [].

Uwzględniając wzór (12.5), energia doprowadzona równa się energii wyprowadzonej, a zatem

$$Q_d + L_k = Q_w + L_e \quad . \quad (12.9)$$

W obiegach prawobieżnych więcej ciepła się doprowadza niż odbiera, ale za to otrzymuje się pracę (np. w silniku cieplnym), wówczas

$$Q_d > Q_w \quad \text{i} \quad L_{ob} > 0 \quad . \quad (12.10)$$

W obiegach lewobieżnych więcej pracy się wkłada niż uzyskuje, ale za to otrzymuje się wzrost pracy wtłoczenia (np. w sprężarce) lub pożądany przepływ ciepła (np. w chłodziarce czy pompie ciepła), wówczas

$$Q_d < Q_w \quad \text{i} \quad L_{ob} < 0 \quad . \quad (12.11)$$

12.5 Sprawność termiczna obiegów termodynamicznych

Sprawność termiczna (współczynnik wydajności cieplnej lub chłodniczej) – wskaźnik będący miarą ogólnej efektywności urządzeń cieplnych. Wielkość tę definiuje się jako stosunek energii użytecznej wytworzonej przez maszynę cieplną do energii napędowej (energii podtrzymującej działanie rozpatrywanej maszyny).

Sprawność termiczna silników i siłowni

$$\eta = \frac{L_{ob}}{Q_d} = \frac{Q_d - Q_w}{Q_d} = 1 - \frac{Q_w}{Q_d}, \quad (12.12)$$

gdzie: η - współczynnik wydajności cieplnej [-], L_{ob} - praca wykonana przez silnik lub siłownię [J], Q_d - ciepło doprowadzone (pochłonięte przez czynnik) [J], Q_w - ciepło oddane do otoczenia (niewykorzystane) [J].

Sprawność silników i siłowni jest tym większa im większa jest praca obiegu uzyskana z tej samej ilości doprowadzonego ciepła. Sprawność ta jest zawsze mniejsza od jedności.

Współczynnik wydajności urządzenia chłodniczego (Coefficient of Performance, COP)

$$\text{COP}_{ch} = \frac{Q_d}{|L_{ob}|} = \frac{Q_d}{Q_w - Q_d}, \quad (12.13)$$

gdzie: COP_{ch} - współczynnik wydajności urządzenia chłodniczego [-], Q_d - ciepło pobrane z przestrzeni chłodzonej [J], L_{ob} - energia napędowa [J], Q_w - ciepło oddane do otoczenia [J].

Współczynnik COP_{ch} jest tym większy im więcej ciepła odbierze się z przestrzeni chłodzonej przy tej samej ilości doprowadzonej pracy. Współczynnik ten może być zarówno mniejszy jak i większy od jedności.

Współczynnik wydajności pompy ciepła (lub współczynnik wydajności grzewczej)

$$\text{COP}_{pc} = \frac{Q_w}{|L_{ob}|} = \frac{Q_w}{Q_w - Q_d}, \quad (12.14)$$

gdzie: COP_{pc} - współczynnik wydajności pompy ciepła [-], Q_d - ciepło pobrane z otoczenia (dolnego źródła ciepła) [J], L_{ob} - energia napędowa [J], Q_w - ciepło oddane do przestrzeni ogrzewanej [J].

Współczynnik COP_{pc} jest tym większy im więcej odda się ciepła do przestrzeni ogrzewanej przy tej samej ilości doprowadzonej pracy. Współczynnik wydajności pompy ciepła jest zawsze większy od jedności.

12.6 Czynniki chłodnicze

Czynnik chłodniczy – czynnik termodynamiczny, który uczestniczy w wymianie ciepła w urządzeniu chłodniczym, klimatyzatorze lub pompie ciepła. Wrząc pod niskim ciśnieniem i w niskiej temperaturze pobiera on ciepło, które następnie oddaje w trakcie skraplania pod wyższym ciśnieniem i w wyższej temperaturze. Zestawienie podstawowych parametrów różnych czynników chłodniczych zawarte jest w Tabeli 12.1.

Podział czynników chłodniczych wg PN-90/M-04611 oraz ISO 817:

- seria dwucyfrowa – chlorowcowe pochodne metanu (CH₄), np. R11, R22;
- seria 100 – chlorowcowe pochodne etanu (C₂H₆), np. R115, R124;
- seria 200 – chlorowce pochodne propanu (C₃H₈);
- seria 400 – mieszaniny i roztwory;
- seria 500 – czynniki chłodnicze azeotropowe (roztwory o identycznym składzie masowym cieczy i pary, będących w równowadze termodynamicznej);
- seria 600 – związki organiczne niesklasyfikowane;

- seria 700 – związki nieorganiczne, np amoniak oznaczony R717;
- seria 1000 – chlorowce pochodne węglowodorów nienasyconych.

Podział czynników chłodniczych ze względu na budowę chemiczną cząsteczki:

- CFC (FCKW) – chlorofluorowęglowodory. Są to związki węgla, w których wszystkie atomy wodoru w cząsteczce zostały zastąpione atomami chloru i fluoru. W tej klasyfikacji np. związki R11, R12, R115, R502 oznaczane są odpowiednio jako CFC-11, CFC-12, CFC-115 i CFC-502. Są to związki trwałe, rozkładające się jedynie w warstwie ozonowej i są bardzo groźne dla środowiska;
- HCFC (HFCKW) – wodorochlorofluorowęglowodory. Są to związki węgla, w których nie wszystkie atomy wodoru zostały zastąpione atomami chloru i fluoru. Należy do nich R22 (HCFC-22), R401A, R402A. Ulegają rozkładowi w dolnych warstwach atmosfery;
- HBFC (BrFCKW) – wodorobromofluorowęglowodory. Są to związki, w których atomy wodoru zostały częściowo zastąpione atomami fluoru i bromu. Związki te są jeszcze bardziej szkodliwe niż CFC;
- HFC – hydrofluorowęglowodory. Są to związki organiczne, w których część atomów wodoru zastąpiono atomami fluoru. Należą do nich R134a (HFC-134a), R404a oraz R407a;
- FC (HFWK) – fluorowęglowodory. W tych związkach atomy wodoru zastąpione zostały atomami fluoru. Należy do nich między innymi RC318 (FC-C318). Nie są szkodliwe dla warstwy ozonowej;
- HC – węglowodory nasycone, np. propan R-290 (HC-290) i n-butan R-600 (HC-600).

Tabela 12.1: Zestawienie parametrów wybranych czynników chłodniczych

Gaz	Temp. wrzenia	Punkt krytyczny
	[°C]	[°C]
Butan (R600)	- 0.5	152.0
isoButan (R600a)	- 12.0	135.0
Tetrafluorethan (R134a)	- 26.6	100.9
Chlordifluormethan (R22)	- 40.8	96.0
Propan (R290)	- 42.0	96.6
R404a	- 46.5	72.0
R407c	- 47.0	86.0
R507a	- 47.1	70.9
Propen (Propylen, R1270)	- 47.7	91.0
Pentafluorethan (R125)	- 48.1	66.3
R402a	- 49.2	75.5
Difluormethan (R32)	- 51.7	78.1
Dwutlenek węgla (R744)	- 78.5	31.0
Trifluormethan (R23)	- 82.1	25.6
Ethan (R170)	- 88.7	32.2
Ethen (Ethylen, R1150)	- 103.8	9.5
Xenon	- 108.0	16.5
Tetrafluormethan (R14)	- 128.0	- 45.5
Krypton	- 153.2	- 63.8
Methan (R50)	- 161.6	- 82.7
Argon	- 185.9	- 123.0
Neon	- 246.1	- 228.8

Dziura ozonowa – występujące cyklicznie zjawisko spadku stężenia ozonu (O_3) w stratosferze atmosfery ziemskiej. Ozon stratosferyczny powstaje w wyniku oddziaływania promieniowania ultrafioletowego Słońca na cząsteczki atmosferycznego tlenu. Obecnie przyjmuje się, że notowany od roku 1979 spadek zawartości ozonu w obszarach podbiegunowych związany jest z działalnością ludzką, a szczególnie z uwalnianiem do atmosfery freonów. Powiększanie się dziury ozonowej stanowi obecnie ciekawy problem w skali światowej: ozon stratosferyczny pochłania część promieniowania ultrafioletowego docierającego do Ziemi ze Słońca, chroniąc organizmy ziemskie przed negatywnymi jego skutkami. Okazuje się bowiem, że niektóre rodzaje promieniowania ultrafioletowego mogą uszkadzać komórki (powodować oparzenia) oraz niszczyć ich materiał genetyczny. U ludzi i zwierząt mogą wywoływać zmiany nowotworowe.

Odkrycie istnienia dziury ozonowej oraz przyczyn jej powstawania wymusiło w latach 90-tych ubiegłego stulecia istotne zmiany w zakresie stosowania czynników chłodniczych. Poprzez specjalne regulacje prawne, dąży się obecnie do całkowitej eliminacji chloru z używanych w chłodnictwie związków chemicznych. Jeszcze do niedawna typowymi czynnikami chłodniczymi były substancje zubożające warstwę ozonową, a mianowicie R12, R22 i R502. Ponadto, w specyficznych zastosowaniach, można było spotkać R114, R12B1, R13B1, R13 i R503. W krajach uprzemysłowionych wykorzystanie tych czynników nie jest już dozwolone, z wyjątkiem R22. Jednakże na obszarze Unii Europejskiej trwa zdecydowany, stopniowy proces wycofywania z użycia i tego czynnika.

ODP (Ozone Depletion Potential, Potencjał Niszczenia Warstwy Ozonowej) – wskaźnik utworzony w celu ilościowej oceny wpływu poszczególnych substancji na warstwę ozonową. Został odniesiony do czynnika R11, dla którego przyjęto $ODP=1$. Poszczególne wartości podanego wskaźnika dla wybranych substancji kontrolowanych, zostały podane w tzw. Protokole Montrealskim.

GWP (Global Warming Potential, Potencjał Tworzenia Efektu Ciężarnianego) – wskaźnik wprowadzony w celu ilościowej oceny wpływu poszczególnych substancji na efekt cieplarniany, odniesiony do dwutlenku węgla ($GWP=1$) w przyjętym horyzoncie czasowym (zazwyczaj 100 lat).

Tabela 12.2: Wskaźniki ODP i GWP dla wybranych powszechnie stosowanych czynników chłodniczych

Czynniki chłodnicze		ODP	GWP
Chlorofluorowęglowodory	CFC-11	1	3800
	CFC-12	1	8100
Wodorochlorofluorowęglowodory (tzw. freony)	HCFC022	0.055	1500
	HCFC-141b	0.11	631
	HCFC-142b	0.065	2000
Wodorofluorowęglowodory (tzw. fluory)	HCF-32	0	650
	HCF-125	0	2500
	HCF-134a	0	1300
	R-407C	0	1520
	R-410A	0	1725
Uznawane za czynniki naturalne	R-744 (dwutlenek węgla)	0	1
	R-717 (amoniak)	0	0
	R-600a (izobutan)	0	3
	R-290 (propan)	0	3
	RC-270 (cyklopropan)	0	3

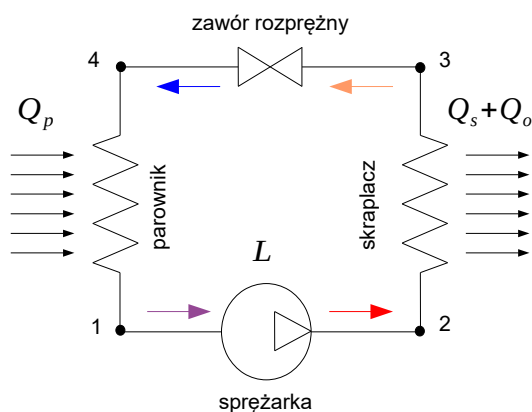
Do praktycznych obliczeń układów wykorzystujących czynniki termodynamiczne niezbędne są różnego rodzaju wykresy i tablice termodynamiczne. Szczególnie przydatne są wykresy $p-h$, $T-s$ oraz $h-s$. Oprócz parametrów zaznaczonych na osiach, wykresy te posiadają zazwyczaj szereg izolinii przedstawiających przebiegi różnych, ważnych z punktu widzenia toku obliczeń parametrów. Najczęściej są to linie przemian fazowych (linie stopnia suchości pary), linie ciśnienia, temperatury, entalpii, entropii i objętości właściwej.

Wykresy i tablice konkretnych czynników chłodniczych udostępniane są w postaci drukowanej lub w postaci programów komputerowych (komercyjnych lub bezpłatnych).

12.7 Obieg Lindego

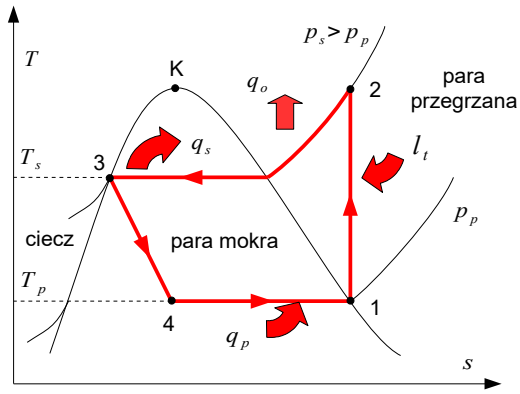
Obieg Lindego – szereg przemian termodynamicznych czynnika roboczego będących odzwierciedleniami idealnej pracy parowego urządzenia chłodniczego.

W układzie jak na Rys. 12.12 znajduje się czynnik chłodniczy, który ulega odparowaniu w parowniku aż do momentu, gdy ostatnia jego kropla przejdzie ze stanu ciekłego w stan gazowy. Czynnik odparowując odbiera ciepło parowania Q_p z otoczenia parownika (w rzeczywistych urządzeniach stosuje się przegrzanie czynnika, aby nie uszkodzić sprężarki). Na wejściu do sprężarki czynnik jest zasysany i sprężany z ciśnienia niższego do wyższego – zadanie to wymaga wykonania pracy L . Wraz ze sprężeniem, czynnik podwyższa swoją temperaturę ponad temperaturę otoczenia. W wyniku różnicy tych temperatur, otoczenie chłodzi czynnik, który oddaje ciepło Q_o , a następnie ulega skropleniu, oddając jednocześnie do otoczenia ciepło skraplania Q_s . W następnej kolejności czynnik zostaje rozprężony w zaworze rozprężnym, zmieniając swoje ciśnienie i obniżając tym samym temperaturę. Czynnik następnie trafia ponownie do parownika gdzie proces się powtarza.

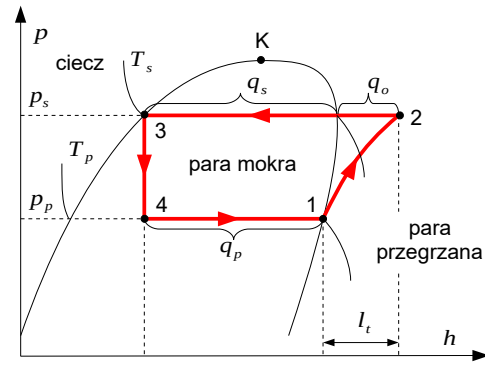


Rys. 12.12 Schemat ideowy obiegu Lindego

Przedstawiony wyżej opis jest nieco uproszczony, w rzeczywistości punkt 1 leży w obszarze pary przegrzanej a punkt 3 w obszarze cieczy. Dokładniejszy opis przedstawiony jest w dalszej części rozdziału.



Rys. 12.13 Obieg Lindego na wykresie $T-s$



Rys. 12.14 Obieg Lindego na wykresie $p-h$

Jednostkowa wydajność chłodnicza parownika – ilość ciepła pobierana przez 1 [kg] czynnika chłodniczego wrzającego w parowniku, równa przyrostowi entalpii właściwej w tym wymienniku

$$q_p = h_1 - h_4 \quad , \quad (12.15)$$

gdzie: q_p - jednostkowa wydajność chłodnicza parownika [J/kg], h_1 - entalpia właściwa czynnika na wyjściu z parownika (na wlocie do sprężarki) [J/kg], h_4 - entalpia właściwa czynnika na wejściu do parownika (za zaworem rozprężnym) [J/kg].

Wydajność chłodnicza parownika – całkowity strumień ciepła pobrany z otoczenia na parowniku

$$\dot{Q}_p = \dot{m} \cdot (h_1 - h_4) \quad , \quad (12.16)$$

gdzie: \dot{Q}_p - wydajność chłodnicza parownika [W], \dot{m} - masowe natężenie przepływu czynnika [kg/s].

Jednostkowa wydajność cieplna skraplacza – ilość ciepła oddawana przez 1 [kg] czynnika chłodniczego w skraplaczu (jest to suma ciepła oziębienia pary przegrzanej i ciepła skraplania pary nasyconej), równa spadkowi entalpii właściwej w tym wymienniku

$$q_s = h_2 - h_3 \quad . \quad (12.17)$$

gdzie: q_s - jednostkowa wydajność cieplna skraplacza [J/kg], h_2 - entalpia właściwa czynnika na wejściu do skraplacza (na wylocie sprężarki) [J/kg], h_3 - entalpia właściwa czynnika na wyjściu ze skraplacza (przed zaworem rozprężnym) [J/kg].

Wydajność cieplna skraplacza – całkowity strumień ciepła oddany do otoczenia na skraplaczu.

$$\dot{Q}_s = \dot{m} \cdot (h_2 - h_3) \quad , \quad (12.18)$$

gdzie: \dot{Q}_s - wydajność cieplna skraplacza [W].

Jednostkowa teoretyczna praca sprężania – praca zużywana na podniesienie ciśnienia 1 [kg] czynnika, równa przyrostowi entalpii właściwej w sprężarce

$$l_t = h_2 - h_1 \quad , \quad (12.19)$$

gdzie: l_t - jednostkowa teoretyczna praca sprężania [J/kg], h_2 - entalpia właściwa czynnika na wylocie ze sprężarki [J/kg], h_1 - entalpia właściwa czynnika na wlocie do sprężarki [J/kg].

Teoretyczna moc sprężania – całkowita praca teoretyczna zużyta na podniesienie ciśnienia czynnika w sprężarce

$$N_t = \dot{m} \cdot (h_2 - h_1) \quad (12.20),$$

gdzie: N_t - teoretyczna moc sprężania (silnika sprężarki) [W].

Rzeczywista moc sprężania – całkowita praca rzeczywista (uwzględniająca straty mocy na łożyskach, uszczelnieniach itp.) zużyta na podniesienie ciśnienia czynnika w sprężarce

$$N_r = \frac{N_t}{\eta_s}, \quad (12.21)$$

gdzie: N_r - rzeczywista moc sprężania (silnika sprężarki) [W], η_s - sprawność silnika sprężarki [-].

Rzeczywista moc sprężania, ze względu na mniejszą od jedności sprawność sprężarek, jest zawsze większa od mocy teoretycznej

$$N_r > N_t. \quad (12.22)$$

Współczynnik wydajności chłodniczej może być określony jako stosunek ciepła pobranego z przestrzeni chłodzonej i energii napędowej procesu (patrz punkt 12.5) bądź jako stosunek wydajności chłodniczej parownika i mocy sprężania

$$\text{COP}_{ch} = \frac{\dot{Q}_p}{N} = \frac{\dot{m} \cdot (h_1 - h_4)}{\dot{m} \cdot (h_2 - h_1)}. \quad (12.23)$$

Zależnie od tego, czy do wzoru podstawiona zostanie teoretyczna czy też rzeczywista moc sprężania, uzyskana zostanie odpowiednio teoretyczna lub rzeczywista wartość współczynnika wydajności chłodniczej.

Sprężarka – urządzenie służące do wytworzenia różnicy ciśnień czynnika gazowego między stroną ssawną (oznaczaną we wzorach indeksem dolnym s) a tłoczną (oznaczaną we wzorach indeksem dolnym t). Sprężarki służą do uzyskiwania odpowiedniego sprężu lub wysokości tłoczenia, zwiększenia gęstości gazu, podwyższenia temperatury gazu lub też wymuszenia jego przepływu (nadanie energii kinetycznej).

Nazwa „sprężarka” odnosi się do urządzenia, w którym ciśnienie ssawne jest nieznacznie niższe od ciśnienia atmosferycznego a ciśnienie tłoczne jest znacznie wyższe od ciśnienia atmosferycznego. Jeżeli zaś ciśnienie ssawne jest znacznie niższe od ciśnienia atmosferycznego, a tłoczne tylko nieznacznie wyższe od ciśnienia otoczenia, urządzenia takie nazywa się pompami próżniowymi.

Stosunek sprężania (spręż) – stosunek wartości ciśnienia tłoczenia p_t do ciśnienia ssania p_s

$$\Pi = \frac{p_t}{p_s}. \quad (12.24)$$

Spiętrzenie statyczne (wysokość tłoczenia) – różnica między ciśnieniem tłoczenia a ciśnieniem ssania

$$\Delta p = p_t - p_s. \quad (12.25)$$

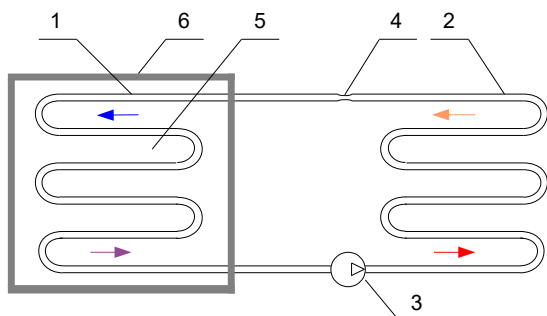
Ze względu na spręż, sprężarki dzielą się na wentylatory ($\Pi < 1.13$), dmuchawy ($1.13 < \Pi < 3$) oraz kompresory ($\Pi > 3$).

Ze względu na budowę, sprężarki dzielą się na: wyporowe (tłokowe, śrubowe, membranowe, spiralne, Roots, łopatkowe), przepływowe (promieniowe, diagonalne, osiowe, wirowe, Compres) oraz inne (sprężarka chemiczna).

Ponadto, sprężarki mogą być: jednostopniowe lub wielostopniowe, stacjonarne lub przenośne, przeznaczone dla powietrza lub dla innych gazów.

12.8 Chłodziarka sprężarkowa

Istota działania chłodziarki sprężarkowej polega na pobieraniu ciepła parowania z komory chłodniczej przez parującą ciecz i oddawanie tego ciepła na zewnątrz. Chłodziarki sprężarkowe działają w oparciu o obieg Lindego.



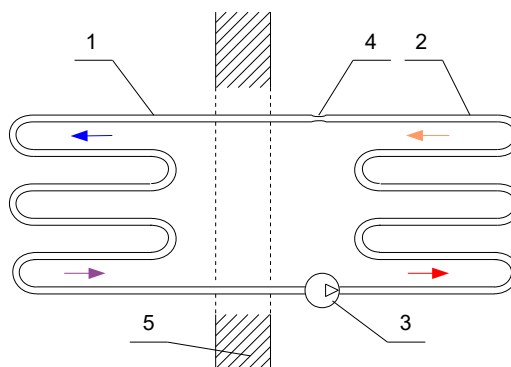
Rys. 12.15 Schemat działania lodówki sprężarkowej:
1 – parownik, 2 – skraplacz, 3 – sprężarka, 4 – zawór rozprężny w postaci kapilary, 5 – komora chłodnicza, 6 – izolacja termiczna

Schemat typowej chłodziarki sprężarkowej przedstawia Rys. 12.15. Jeżeli do parownika (1) dostarczy się pod obniżonym ciśnieniem łatwo parująca ciecz, to podczas procesu parowania pobierane będzie z otoczenia – czyli z materiału, z którego wykonane są rurki parownika – ciepło parowania. Rurki ochłodzą się, a następnie zaczną odbierać, w wyniku różnicy temperatur, ciepło z wnętrza komory chłodniczej (5). Jeżeli komora ta będzie posiadała odpowiednio dobrą izolację cieplną (6), to obniżona względem otoczenia temperatura utrzyma się w niej przez dłuższy czas. Aby proces odparowywania mógł zachodzić w parowniku w sposób ciągły, należy wymusić przepływ czynnika roboczego oraz spowodować, aby w innym miejscu układu para powstała w parowniku uległa skropleniu i sprężeniu. Wzrost ciśnienia uzyskuje się za pomocą sprężarki, przy czym jednocześnie temperatura czynnika wzrasta ponad temperaturę otoczenia. Przepływając następnie przez skraplacz, czynnik ochładza się i zamienia w ciecz. Do zamknięcia cyklu brakuje jeszcze jednego warunku: przed wypłynięciem cieczy chłodzącej do parownika musi zostać obniżone ciśnienie. Spełnienie tego warunku uzyskuje się dzięki elementowi dławiącemu przepływ (4) – może to być np. rurka kapilarna.

12.9 Klimatyzator sprężarkowy

Istota działania klimatyzatora polega na pobieraniu ciepła parowania z chłodzonego pomieszczenia przez parującą ciecz i odprowadzanie tego ciepła na zewnątrz budynku. Chłodziarki sprężarkowe działają w oparciu o obieg Lindego.

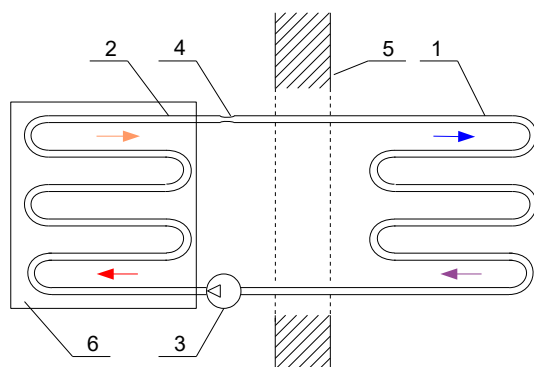
Rys. 12.16 Schemat działania klimatyzatora sprężarkowego:
1 – parownik, 2 – skraplacz, 3 – sprężarka, 4 – zawór rozprężny, 5 – ściana budynku



Klimatyzator można w istocie traktować jako nieznacznie zmodyfikowaną lodówką, w której komorą chłodniczą jest całe pomieszczenie, a nie termicznie izolowana „skrzynia”. Ponieważ chłodzona przestrzeń jest duża, a ściany pomieszczenia nie mają na ogół tak dobrej izolacji termicznej jak lodówka, sprężarki klimatyzatorów działają na ogół przez większą ilość czasu niż sprężarki w lodówkach, lub też działają w sposób ciągły. Poza tym muszą mieć wydajność chłodniczą dostosowaną do chłodzonego pomieszczenia. W przypadkach dużych obiektów, jak np. hale czy galerie, instaluje się wiele tego typu urządzeń w różnych miejscach, tak aby zapewnić odpowiednie chłodzenie.

12.10 Pompa ciepła

Istota działania sprężarkowej pompy ciepła jest zasadniczo taka sama jak chłodziarki sprężarkowej czy klimatyzatora (bazuje na obiegu Lindego), inny jest jednak cel przepływu energii (Rys. 12.17). W chłodziarce istotne jest, aby utrzymywała się niska temperatura w komorze chłodniczej, w pompie ciepła zaś, aby ilość oddawanego w skraplaczu ciepła była możliwie duża. Istotne jest, aby dolne źródło ciepła (z parownikiem) nie traciło swoich właściwości w czasie i dawało się łatwo regenerować.



Rys. 12.17 Przykładowy układ grzewczy wykorzystujący pompę ciepła:
 1 – parownik, 2 – skraplacz, 3 – sprężarka,
 4 – zawór rozprężny, 5 – ściana budynku,
 6 – zbiornik na ciepłą wodę użytkową

Istnieje kilka rodzajów dolnych źródeł ciepła, najpopularniejsze rozwiązania to:

- pobieranie ciepła z powietrza atmosferycznego, nadmuchiwane na wymiennik ciepła za pomocą wentylatora;
- rurowy wymiennik ciepła zakopany na głębokości 1.5 m pod trawnikiem, w którym krąży ciecz niezamarzająca (mieszanka glikolu i wody);
- rurowy wymiennik ciepła wpuszczony w pionowy odwiert wykonany na głębokość 50÷100 metrów (a dokładniej, kilka takich odwiertów);
- rurowy wymiennik umieszczony na dnie stawu lub na dnie rzeki;
- pobieranie wody z podziemnego ujęcia, po czym spuszczenie wody do studni zrzutowej po odebraniu od niej ciepła;
- pobieranie wody ze zbiornika lub rzeki, a następnie spuszczenie jej w innym miejscu.

Górne źródło pompy ciepła może stanowić:

- ogrzewanie podłogowe – najpopularniejsze i najbardziej korzystne;
- układ grzejników;
- wymiennik ciepła podgrzewający bezpośrednio powietrze.

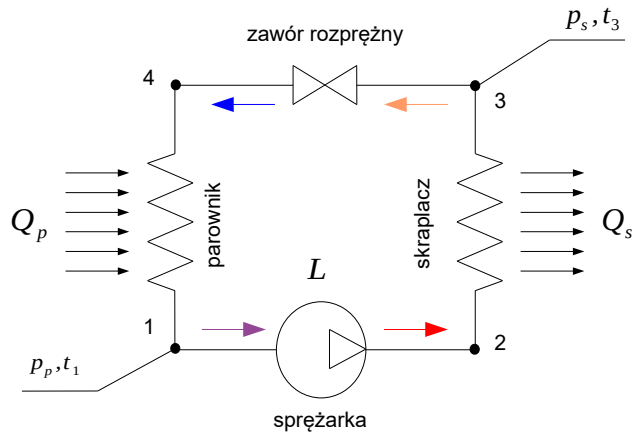
Nazwa „pompa ciepła” jest użyta przez analogię do „pompy hydraulicznej” pompującej ciecz z niższej położonego zbiornika do zbiornika położonego wyżej. Zarówno „pompa hydrauliczna” jak i „pompa ciepła” potrzebują energii dostarczonej z zewnątrz. Kiedy ciepło płynie w naturalnym kierunku (od wyższej temperatury do niższej), przepływ tego ciepła może być wykorzystany do napędu silnika cieplnego, podobnie jak przepływ wody płynącej grawitacyjnie z góry na dół napędza silnik hydrauliczny (turbinę wodną). Aby zmusić ciepło do płynięcia w odwrotnym kierunku (od temperatury niższej do wyższej, czyli od dolnego do górnego źródła ciepła) należy doprowadzić dodatkową energię z zewnątrz, podobnie jak przy pompowaniu wody z dolnego zbiornika do górnego. Przy odpowiedniej konstrukcji „pompa ciepła” i „silnik cieplny” mogą być jednym urządzeniem, podobnie jak jednym urządzeniem mogą być pompa hydrauliczna i silnik hydrauliczny (np. turbina Kaplan w elektrowni szczytowo-pompowej).

12.11 Wykreślanie wykresów charakterystycznych obiegu Lindego⁵

12.11.1 Wykres p-h (metoda prosta)

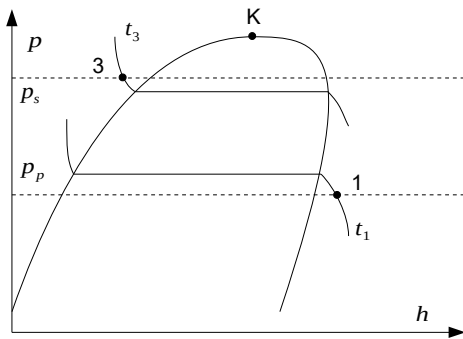
Istota metody polega na pomiarze temperatury i ciśnienia w wybranych punktach obiegu, zaznaczeniu ich na wykresie $p-h$ danego czynnika chłodniczego, a następnie na uzupełnieniu wykresu na podstawie znajomości kolejnych przemian.

Wyznaczanie wykresu rozpoczyna się od punktów 1 i 3, na podstawie parametrów odczytanych z układu pomiarowego (Rys. 12.18). W punkcie 1, na wlocie do sprężarki, panuje ciśnienie parowania p_p (ciśnienie, w którym zachodzi izobaryczne odbieranie ciepła od czynnika chłodniczego) oraz temperatura t_1 . Temperatura ta jest nieco wyższa od temperatury nasycenia par przy ciśnieniu parowania. Stopień przegrzania par regulowany jest indywidualnie dla każdego układu i jest w nim stały. Punkt 3 określa stan czynnika chłodniczego przed zaworem rozprężnym. Stan ten charakteryzują dwa parametry: ciśnienie skraplania p_s oraz temperatura t_3 , nieco niższa od temperatury skraplania par czynnika chłodniczego.

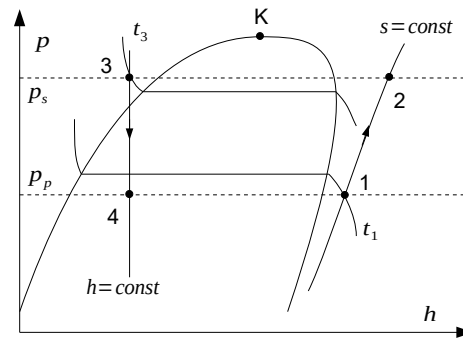


Rys. 12.18 Schemat układu pomiarowego

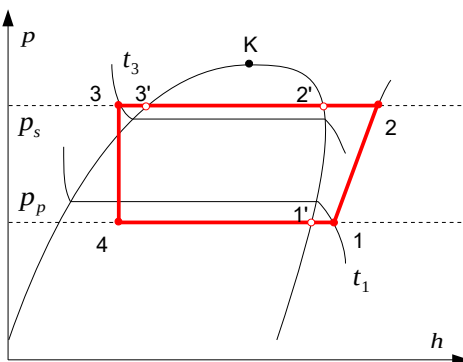
Znając parametry punktów 1 i 3 można nanieść je na wykres (Rys. 12.19).



Rys. 12.19 Wyznaczanie punktów 1 i 3



Rys. 12.20 Wyznaczanie punktów 2 i 4



Rys. 12.21 Obieg Lindego na wykresie $p-h$

⁵ Pragnę tu szczególnie podziękować panu Adrianowi Radtke, który w ramach pracy inżynierskiej zbudował profesjonalne stanowisko laboratoryjne oraz opracował zestaw przykładowych ćwiczeń dla Studentów.

Punkt 2 (Rys. 12.20) wyznacza się na podstawie założenia, że sprężanie zachodzi izoentropowo. Linie izoentrop zaznaczane są standardowo na wykresach charakterystycznych czynników chłodniczych. Punkt 2 ulokowany jest na skrzyżowaniu izoentropi przechodzącej przez punkt 1 oraz izobary przechodzącej przez punkt 3. Punkt 4 wyznacza się przy założeniu, że rozprężanie odbywa się izoentalpowo. Położeniu punktu wyznaczone jest przez przecięcie izoentalpy przechodzącej przez punkt 3 z izobarą przechodzącą przez punkt 1. Końcowy efekt wykreślenia punktów widoczny jest na Rys. 12.21. Na rysunku tym zaznaczono również dodatkowe punkty obiegu, leżące na liniach przemian fazowych.

Znaczenie poszczególnych punktów jest następujące:

- punkt 1' - punkt reprezentujący stan przed przegrzaniem par czynnika na wlocie do sprężarki;
- punkt 1 - punkt reprezentujący stan czynnika na wlocie do sprężarki;
- punkt 2 - punkt reprezentujący stan czynnika po sprężaniu adiabatycznym;
- punkt 2' - punkt reprezentujący stan po dochlodzeniu gorących par czynnika wychodzących ze sprężarki;
- punkt 3' - punkt reprezentujący stan czynnika po izobarycznym i izotermicznym skraplaniu;
- punkt 3 - punkt reprezentujący stan po dochlodzeniu czynnika wychodzącego ze skraplacza;
- punkt 4 - punkt reprezentujący stan czynnika za zaworem rozprężnym.

Punkty 1' , 1 i 4 leżą na prostej określonej ciśnieniem parowania, reszta punktów zaś na prostej określonej ciśnieniem skraplania.

12.11.2 Wykres p-h (metoda dokładna)

Istota metody polega na wyznaczeniu parametrów czynnika chłodniczego w charakterystycznych punktach obiegu na podstawie pomiarów oraz obliczeń analitycznych, a następnie na zaznaczeniu tych punktów na wykresie $p-h$. W metodzie tej nie uwzględnia się spadków ciśnienia w układzie.

O punkcie 1 wiadomo, że znajduje się on w obszarze pary przegrzanej, a zatem

$$h_1 = h_g + c_p \cdot (t_1 - t_{n,p}), \quad (12.26)$$

gdzie: h_1 - entalpia w punkcie 1 [J], h_g - entalpia pary nasyconej suchej dla ciśnienia parowania p_p [J], c_p - średnie ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu parowania dla zakresu temperatur od $t_{n,p}$ do t_1 [J/(kg·°C)], t_1 - temperatura w punkcie 1 odczytana z czujnika umieszczonego na wlocie sprężarki [°C], $t_{n,p}$ - temperatura nasycenia pary przy ciśnieniu parowania p_p [°C].

Entalpię pary nasyconej suchej oraz temperaturę nasycenia pary przy ciśnieniu parowania odczytuje się z tablic termodynamicznych (np. Tabeli 12.5) lub też z wykresu $p-h$ konkretnego czynnika chłodniczego (np. Rys. 12.25, 12.26 i 12.27).

Średnie ciepło właściwe

$$c_p = \frac{c_{t_1} - c_{t_{n,p}}}{2}, \quad (12.27)$$

gdzie: c_{t_1} - ciepło właściwe pary dla ciśnienia parowania p_p i temperatury t_1 [J/(kg·°C)], $c_{t_{n,p}}$ - ciepło właściwe dla ciśnienia parowania p_p i temperatury nasycenia t_n [J/(kg·°C)]. Wartość ciepła odczytuje się z tablic termodynamicznych danego czynnika chłodniczego.

Ciepło właściwe odczytuje się z indywidualnych tablic konkretnego czynnika chłodniczego (np. Tab. 12.3).

Tabela 12.3: Wartości współczynnika ciepła właściwego przemiany izobarycznej pary przegrzanej czynnika R134a

p	[bar]	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.10 05	1.77 32	1.60 38	1.49 95	1.42 86	
		24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.86 17	1.64 84	1.52 52	1.44 41	1.38 68
		23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.70 02	1.55 35	1.46 07	1.39 66	1.34 98
		22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.58 44	1.47 81	1.40 65	1.35 51	1.31 68
		21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.49 60	1.41 62	1.36 00	1.31 86	1.28 71
		20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.51 38	1.42 54	1.36 42	1.31 97	1.28 60	1.26 01
		19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.43 35	1.36 73	1.31 96	1.28 41	1.25 68	1.23 56
		18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.43 98	1.36 89	1.31 84	1.28 09	1.25 24	1.23 03	1.21 30
		17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.36 83	1.31 52	1.27 63	1.24 67	1.22 39	1.20 61	1.19 22
		16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.36 49	1.31 00	1.26 98	1.23 95	1.21 62	1.19 81	1.18 39	1.17 29
		15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.30 21	1.26 12	1.23 06	1.20 70	1.18 88	1.17 46	1.16 34	1.15 49
		14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.29 10	1.25 02	1.21 95	1.19 61	1.17 80	1.16 39	1.15 30	1.14 45	1.13 81
		13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.27 64	1.23 62	1.20 62	1.18 32	1.16 55	1.15 17	1.14 12	1.13 30	1.12 69	1.12 24
		12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.21 92	1.19 03	1.16 82	1.15 12	1.13 81	1.12 79	1.12 03	1.11 46	1.11 04	1.10 76
		11	-	-	-	-	-	-	-	1.19 88	1.17 16	1.15 08	1.13 49	1.12 26	1.11 32	1.10 61	1.10 10	1.09 73	1.09 50	1.09 50	1.09 37
		10	-	-	-	-	-	-	1.17 50	1.15 00	1.13 10	1.11 64	1.10 53	1.09 68	1.09 06	1.08 61	1.08 30	1.08 12	1.08 04	1.08 04	1.08 05
		9	-	-	-	-	-	-	1.12 54	1.10 86	1.09 57	1.08 60	1.07 88	1.07 34	1.06 98	1.06 75	1.06 63	1.06 61	1.06 67	1.06 80	1.06 80
		8	-	-	-	-	-	1.09 79	1.08 36	1.07 27	1.06 47	1.05 87	1.05 46	1.05 20	1.05 05	1.05 01	1.05 06	1.05 18	1.05 37	1.05 61	1.05 61
		7	-	-	-	-	1.06 74	1.05 60	1.04 75	1.04 12	1.03 69	1.03 41	1.03 26	1.03 22	1.03 27	1.03 39	1.03 59	1.03 84	1.03 13	1.04 48	1.04 48
		6	-	-	-	1.03 42	1.02 59	1.01 98	1.01 57	1.01 31	1.01 18	1.01 16	1.01 23	1.01 38	1.01 60	1.01 88	1.02 20	1.02 56	1.02 96	1.02 40	1.03 40
5	-	-	0.99 86	0.99 34	0.98 10	0.98 81	0.98 74	0.98 78	0.98 90	0.99 10	0.99 36	0.99 68	1.00 04	1.00 45	1.00 88	1.01 35	1.01 85	1.01 36	1.02 36		
4	0.96 41	0.96 06	0.95 86	0.95 80	0.95 84	0.95 98	0.96 19	0.96 47	0.96 81	0.97 19	0.97 61	0.97 08	0.98 57	0.99 09	0.99 64	1.00 20	1.00 78	1.01 38	1.01 38		
T	[°C]	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95		

Po obliczeniu wartości h_1 należy zaznaczyć ją na wykresie $p-h$, na izobarze reprezentującej ciśnienie parowania p_p .

Współrzędne punktu 2 można wyznaczyć za pomocą dodatkowego wykresu $h-s$. W tym celu zaznacza się na nim współrzędne punktu 1, odszukując wartość entalpii na osi pionowej a wartość ciśnienia na odpowiedniej izobarze. Następnie z punktu 1 wykreśla się linię pionową, reprezentującą adiabatę odwracalną. Tam gdzie linia pionowa przecina się z linią reprezentującą odczytane z miernika ciśnienie skraplania p_s , zaznaczyć należy punkt pomocniczy 2s, a następnie odczytać dla niego wartość entalpii h_{2s} (Rys. 12.22).

Ze wzoru na sprawność przemiany

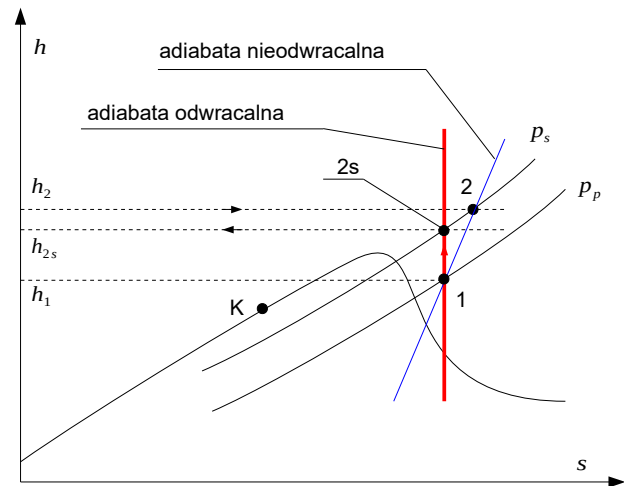
$$\eta = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}} \quad (12.28)$$

obliczyć można wartość entalpii w punkcie 2

$$h_2 = \eta \cdot (h_1 - h_{2s}) + h_1, \quad (12.29)$$

przy czym η jest sprawnością sprężarki [-].

Znając wartość h_2 , na wykresie $h-s$ wykreślić można kształt adiabaty nieodwracalnej. W tym celu na przecięciu izoentalpy o wartości h_2 z izobarą o wartości p_s zaznacza się punkt 2, a następnie łączy się go z punktem 1. Ten sam punkt na wykresie $p-h$ ma współrzędne h_2 i p_s .



Rys. 12.22 Wyznaczanie punktu 2 na wykresie $h-s$

Punkt 3 leży w obszarze cieczy o temperaturze niższej od temperatury wrzenia, a zatem

$$h_3 = h_c + c_s \cdot (t_{s,s} - t_3), \quad (12.30)$$

gdzie: h_3 - entalpia w punkcie 3 [J], h_c - entalpia cieczy na linii cieczy wrzącej dla ciśnienia skraplania p_s [J], c_s - średnie ciepło właściwe cieczy dla zakresu temperatur od t_3 do $t_{s,s}$ [J/(kg·°C)], t_3 - temperatura w punkcie 3 odczytana z czujnika umieszczonego przed zaworem rozprężnym [°C], $t_{s,s}$ - temperatura skraplania pary przy ciśnieniu skraplania p_s [°C].

Entalpię cieczy w punkcie pęcherzyków ($x=0$) oraz temperaturę skraplania pary przy ciśnieniu skraplania odczytać można z tablic termodynamicznych lub też np. z wykresu $p-h$ konkretnego czynnika termodynamicznego.

Średnie ciepło właściwe

$$c_s = \frac{c_s(p_s, t_s) - c_3}{2}, \quad (12.31)$$

gdzie: $c_s(p_s, t_s)$ - ciepło właściwe dla ciśnienia skraplania p_s i temperatury t_s [J/(kg·°C)], c_3 - ciepło właściwe dla ciśnienia skraplania p_s i temperatury t_3 [J/(kg·°C)].

Tabela 12.4: Wartości współczynnika ciepła właściwego czynnika R134a w stanie ciekłym.

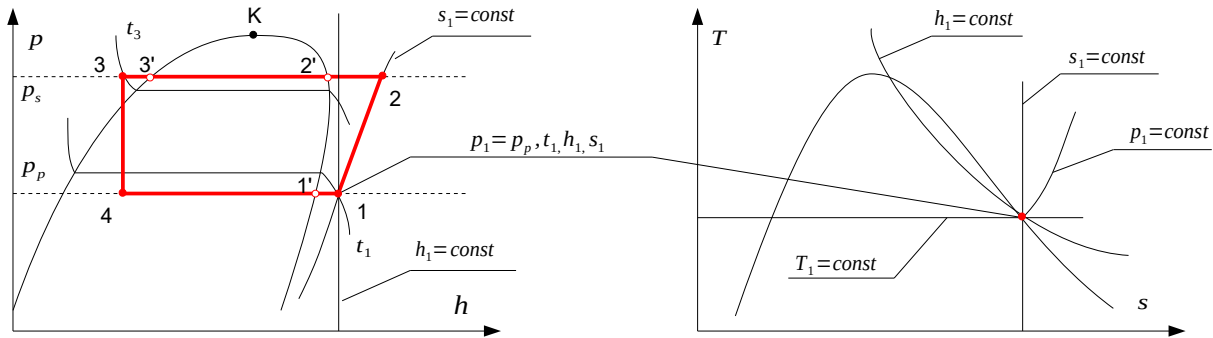
T	c_p	T	c_p	T	c_p	T	c_p	T	c_p
[°C]	[kJ/(kg·K)]	[°C]	[kJ/(kg·K)]	[°C]	[kJ/(kg·K)]	[°C]	[kJ/(kg·K)]	[°C]	[kJ/(kg·K)]
0	1.3249	20	1.4013	40	1.4957	60	1.6391	80	1.9291
2	1.3323	22	1.4096	42	1.5071	62	1.6586	82	1.9785
4	1.3397	24	1.4182	44	1.5189	64	1.6796	84	2.0484
6	1.3472	26	1.4269	46	1.5313	66	1.7023	86	2.1202
8	1.3547	28	1.4358	48	1.5443	68	1.7268	88	2.2077
10	1.3624	30	1.4450	50	1.5580	70	1.7534	90	2.3179
12	1.3701	32	1.4545	52	1.5724	72	1.7827		
14	1.3778	34	1.4642	54	1.5876	74	1.8149		
16	1.3857	36	1.4744	56	1.6037	76	1.8506		
18	1.3932	38	1.4848	58	1.6208	78	1.8906		

Ciepło właściwe odczytuje się z indywidualnych tablic czynnika chłodniczego (przykład w Tab. 12.4)

Punkt 4 znajduje się na przecięciu linii ciśnienia parowania p_p oraz entalpii h_3 .

12.11.3 Wykres T-s

Wykres $T-s$ wykreślić można na podstawie znajomości wykresu $p-h$ tego samego obiegu. W tym celu należy odczytać z wykresu $p-h$ dowolne dwa parametry każdego punktu charakterystycznego (ciśnienie, temperaturę, entalpię lub entropię), a następnie przenieść je na odpowiednie izolnie wykresu $T-s$ (Rys. 12.23). Warto również skorzystać z faktu, że część punktów leży na liniach przemian fazowych (linie stałej suchości $x=0$ oraz $x=1$).



Rys. 12.23 Przykład przenoszenia położenia punktu z wykresu $p-h$ na wykres $T-s$

Przenoszenie punktów z wykresu $p-h$ na wykres $T-s$ jest skuteczne dla wszystkich punktów z wyjątkiem punktu 3. W celu określenia położenia tego punktu na wykresie $T-s$ konieczne jest odczytanie wartości entropii z odpowiednich tabel (np. Tabeli 12.5) lub obliczenie jej na podstawie wzorów.

Po zaznaczeniu wszystkich punktów należy je połączyć liniami charakteryzującymi poszczególne przemiany termodynamiczne. Ponieważ jednak znajomość początkowego i końcowego punktu przemiany nie daje informacji o przebiegu linii przemiany, do jej wyznaczenia potrzebne będą dodatkowe punkty pomocnicze, leżące pomiędzy punktami skrajnymi.

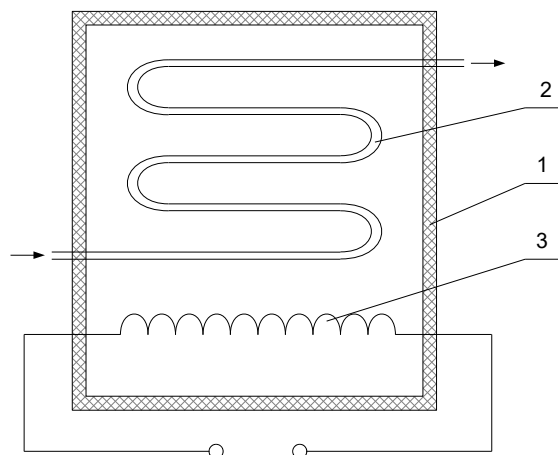
12.11.4 Wyznaczanie wydajności chłodniczej obiegu

Istota metody polega na wykonaniu bilansu cieplnego komory chłodniczej w stanie ustalonym, w układzie jak na Rys. 12.24. Wykonanie bilansu wymaga znajomości położenia charakterystycznych punktów obiegu na wykresie $p-h$.

Aby uzyskać stan ustalony układu, należy tak wyregulować moc grzałki elektrycznej, aby ciepło przez nią doprowadzane równoważyło ciepło pobierane przez parownik oraz straty ciepła do otoczenia

$$\dot{Q}_g = \dot{Q}_p \pm \dot{Q}_s, \quad (12.32)$$

gdzie: \dot{Q}_g - moc grzałki [W], \dot{Q}_p - wydajność chłodnicza parownika [W], \dot{Q}_s - straty ciepła [W] (znak dodatni stosuje się gdy temperatura otoczenia jest wyższa od temperatury w komorze chłodniczej).



Rys. 12.24 Schemat układu pomiarowego:
1 - komora chłodnicza z izolacją termiczną,
2 - parownik, 3 - grzałka elektryczna

Moc prądu elektrycznego w grzałce wyznaczyć można bezpośrednio za pomocą watomierza, lub pośrednio, mierząc wartość napięcia i prądu lub prądu i rezystancji elementu grzejnego. Zgodnie z prawem Joule'a-Lenza

$$\dot{Q}_g = I \cdot U = I^2 \cdot R \quad , \quad (12.33)$$

gdzie: I - natężenie prądu płynącego przez grzałkę [A], U - napięcie [V], R - rezystancja grzałki [W].

Przyjmując założenie o braku strat cieplnych oraz uwzględniając wzór (12.1), bilans cieplny przyjmie postać

$$I \cdot U = \dot{m} \cdot (h_1 - h_4) \quad . \quad (12.34)$$

Powyższy wzór umożliwia obliczenie wartości masowego natężenia przepływu czynnika chłodniczego krążącego w instalacji

$$\dot{m} = \frac{h_1 - h_4}{I \cdot U} \quad . \quad (12.35)$$

Znając jego wartość obliczyć można dalsze parametry układu, między innymi teoretyczny i rzeczywisty współczynnik wydajności chłodniczej.

Tabela 12.5: Własności czynnika R134a w stanie nasycenia

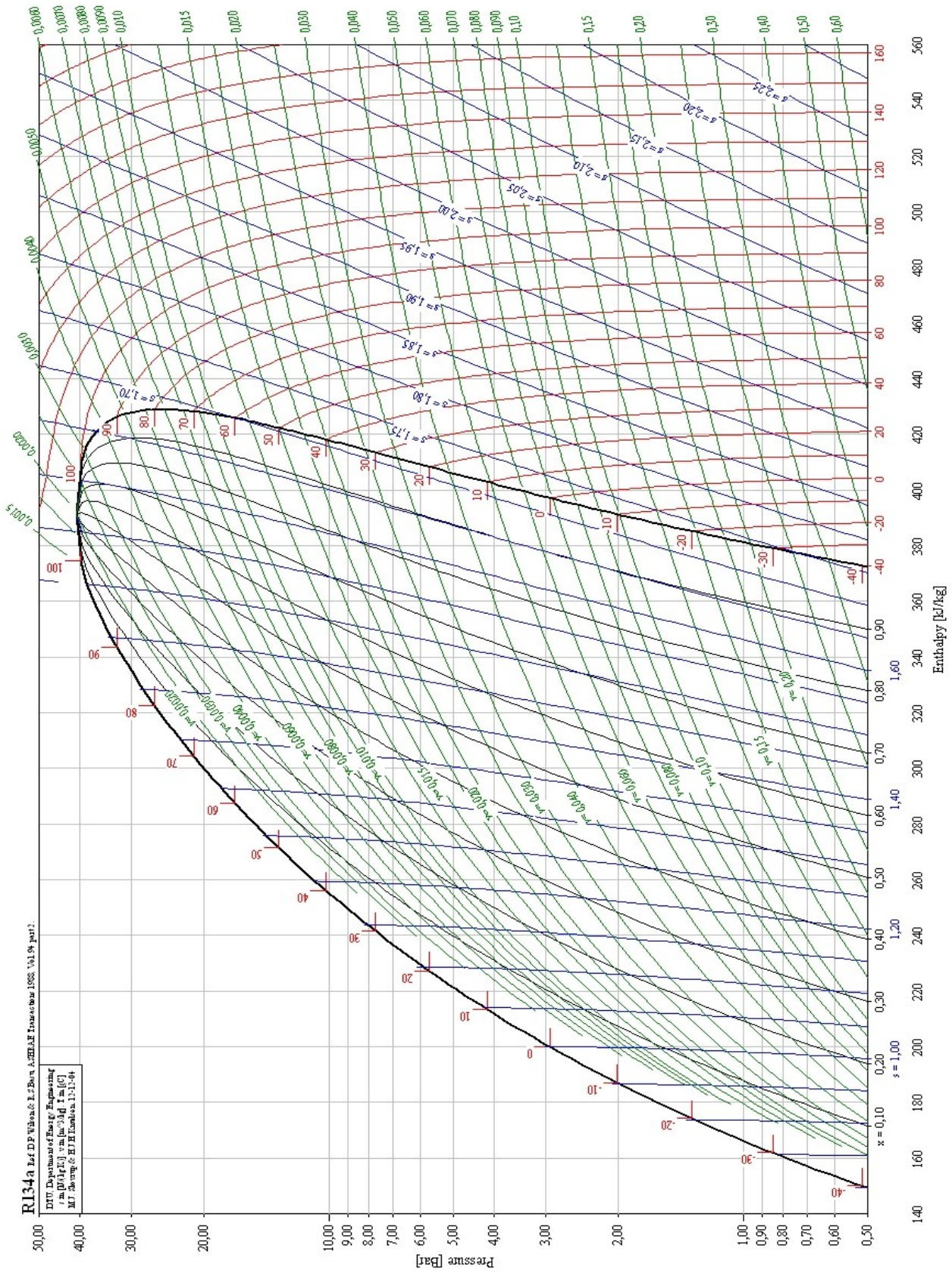
T	p	ρ_c	ρ_g	ν_c	ν_g	h_c	h_g	s_c	s_g
[°C]	[kPa]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[m ³ /kg]	[m ³ /kg]	[kJ/kg]	[kJ/kg]	[kJ/(kg·K)]	[kJ/(kg·K)]
-100	0.5594	1582.40	0.039694	0.00063195	25.193	75.362	336.85	0.4354	1.9456
-99	0.6222	1579.70	0.043901	0.00063301	22.778	76.547	337.44	0.44222	1.9403
-98	0.6911	1577.10	0.048487	0.00063407	20.624	77.731	338.02	0.449	1.9351
-97	0.7665	1574.50	0.053477	0.00063514	18.699	78.916	338.61	0.45575	1.93
-96	0.8490	1571.80	0.058902	0.00063621	16.977	80.102	339.19	0.46246	1.925
-95	0.9390	1569.10	0.06479	0.00063729	15.435	81.288	339.78	0.46913	1.9201
-94	1.0372	1566.50	0.071174	0.00063837	14.05	82.474	340.38	0.47578	1.9154
-93	1.1441	1563.80	0.078087	0.00063945	12.806	83.661	340.97	0.48238	1.9107
-92	1.2605	1561.20	0.085563	0.00064054	11.687	84.849	341.56	0.48896	1.9061
-91	1.3869	1558.50	0.09364	0.00064164	10.679	86.037	342.16	0.4955	1.9016
-90	1.5241	1555.80	0.10236	0.00064274	9.7698	87.226	342.76	0.50201	1.8972
-89	1.6728	1553.20	0.11175	0.00064384	8.9485	88.415	343.36	0.50848	1.8929
-88	1.8338	1550.50	0.12186	0.00064495	8.2059	89.606	343.96	0.51493	1.8887
-87	2.0079	1547.80	0.13274	0.00064607	7.5334	90.797	344.56	0.52134	1.8846
-86	2.1960	1545.10	0.14443	0.00064719	6.9239	91.989	345.17	0.52773	1.8805
-85	2.3990	1542.50	0.15697	0.00064831	6.3707	93.182	345.77	0.53409	1.8766
-84	2.6178	1539.80	0.17042	0.00064944	5.868	94.376	346.38	0.54041	1.8727
-83	2.8535	1537.10	0.18482	0.00065058	5.4107	95.57	346.99	0.54671	1.8689
-82	3.1070	1534.40	0.20023	0.00065172	4.9943	96.766	347.6	0.55298	1.8652
-81	3.3794	1531.70	0.2167	0.00065286	4.6147	97.963	348.21	0.55923	1.8616
-80	3.6719	1529.00	0.23429	0.00065401	4.2682	99.161	348.83	0.56544	1.858
-79	3.9856	1526.30	0.25306	0.00065517	3.9516	100.36	349.44	0.57163	1.8546
-78	4.3217	1523.60	0.27307	0.00065633	3.6621	101.56	350.06	0.5778	1.8512
-77	4.6816	1520.90	0.29438	0.0006575	3.397	102.76	350.67	0.58393	1.8478
-76	5.0665	1518.20	0.31705	0.00065867	3.154	103.96	351.29	0.59004	1.8446
-75	5.4777	1515.50	0.34116	0.00065985	2.9312	105.17	351.91	0.59613	1.8414
-74	5.9168	1512.80	0.36677	0.00066104	2.7265	106.37	352.53	0.60219	1.8382
-73	6.3851	1510.10	0.39395	0.00066223	2.5384	107.58	353.15	0.60823	1.8352

T	p	ρ_c	ρ_g	v_c	v_g	h_c	h_g	s_c	s_g
[°C]	[kPa]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[m ³ /kg]	[m ³ /kg]	[kJ/kg]	[kJ/kg]	[kJ/(kg·K)]	[kJ/(kg·K)]
-72	6.8843	1507.30	0.42278	0.00066342	2.3653	108.78	353.77	0.61424	1.8322
-71	7.4158	1504.60	0.45333	0.00066462	2.2059	109.99	354.4	0.62023	1.8293
-70	7.9814	1501.90	0.48568	0.00066583	2.059	111.20	355.02	0.62619	1.8264
-69	8.5826	1499.10	0.51991	0.00066705	1.9234	112.41	355.65	0.63214	1.8236
-68	9.2213	1496.40	0.5561	0.00066827	1.7982	113.62	356.27	0.63806	1.8209
-67	9.8992	1493.70	0.59433	0.0006695	1.6826	114.83	356.9	0.64395	1.8182
-66	10.6180	1490.90	0.6347	0.00067073	1.5756	116.05	357.53	0.64983	1.8155
-65	11.380	1488.20	0.67728	0.00067197	1.4765	117.26	358.16	0.65568	1.813
-64	12.187	1485.40	0.72218	0.00067322	1.3847	118.48	358.79	0.66151	1.8105
-63	13.041	1482.60	0.76947	0.00067447	1.2996	119.70	359.42	0.66732	1.808
-62	13.944	1479.90	0.81927	0.00067573	1.2206	120.92	360.05	0.67311	1.8056
-61	14.899	1477.10	0.87167	0.000677	1.1472	122.14	360.68	0.67887	1.8033
-60	15.906	1474.30	0.92676	0.00067827	1.079	123.36	361.31	0.68462	1.801
-59	16.970	1471.60	0.98465	0.00067955	1.0156	124.59	361.94	0.69035	1.7987
-58	18.091	1468.80	1.0454	0.00068084	0.95654	125.81	362.58	0.69605	1.7965
-57	19.273	1466.00	1.1092	0.00068214	0.90152	127.04	363.21	0.70174	1.7944
-56	20.518	1463.20	1.1762	0.00068344	0.85022	128.27	363.84	0.70741	1.7922
-55	21.828	1460.40	1.2463	0.00068475	0.80236	129.50	364.48	0.71305	1.7902
-54	23.206	1457.60	1.3198	0.00068607	0.75768	130.73	365.11	0.71868	1.7882
-53	24.655	1454.80	1.3968	0.00068739	0.71593	131.96	365.75	0.72429	1.7862
-52	26.176	1452.00	1.4773	0.00068873	0.6769	133.20	366.38	0.72988	1.7843
-51	27.774	1449.10	1.5616	0.00069007	0.64038	134.44	367.02	0.73546	1.7824
-50	29.451	1446.30	1.6496	0.00069142	0.6062	135.67	367.65	0.74101	1.7806
-49	31.209	1443.50	1.7416	0.00069277	0.57417	136.91	368.29	0.74655	1.7788
-48	33.051	1440.60	1.8377	0.00069414	0.54415	138.15	368.92	0.75207	1.777
-47	34.982	1437.80	1.938	0.00069551	0.51599	139.40	369.56	0.75757	1.7753
-46	37.003	1434.90	2.0427	0.00069689	0.48955	140.64	370.19	0.76305	1.7736
-45	39.117	1432.10	2.1518	0.00069828	0.46473	141.89	370.83	0.76852	1.772
-44	41.329	1429.20	2.2655	0.00069968	0.4414	143.14	371.46	0.77397	1.7704
-43	43.640	1426.40	2.384	0.00070109	0.41946	144.39	372.1	0.77941	1.7688
-42	46.055	1423.50	2.5074	0.00070251	0.39881	145.64	372.73	0.78482	1.7673
-41	48.577	1420.60	2.6359	0.00070393	0.37938	146.89	373.37	0.79023	1.7658
-40	51.209	1417.70	2.7695	0.00070537	0.36108	148.14	374	0.79561	1.7643
-39	53.955	1414.80	2.9085	0.00070681	0.34382	149.40	374.64	0.80098	1.7629
-38	56.817	1411.90	3.0529	0.00070826	0.32755	150.66	375.27	0.80633	1.7615
-37	59.801	1409.00	3.2031	0.00070973	0.3122	151.92	375.9	0.81167	1.7602
-36	62.908	1406.10	3.359	0.0007112	0.29771	153.18	376.54	0.817	1.7588
-35	66.144	1403.10	3.5209	0.00071268	0.28402	154.44	377.17	0.8223	1.7575
-34	69.512	1400.20	3.689	0.00071418	0.27108	155.71	377.8	0.8276	1.7563
-33	73.015	1397.30	3.8633	0.00071568	0.25885	156.98	378.43	0.83288	1.755
-32	76.658	1394.30	4.0441	0.00071719	0.24727	158.25	379.06	0.83814	1.7538
-31	80.444	1391.40	4.2316	0.00071872	0.23632	159.52	379.69	0.84339	1.7526
-30	84.378	1388.40	4.4259	0.00072025	0.22594	160.79	380.32	0.84863	1.7515
-29	88.463	1385.40	4.6271	0.0007218	0.21612	162.07	380.95	0.85385	1.7503
-28	92.703	1382.40	4.8356	0.00072336	0.2068	163.34	381.57	0.85906	1.7492
-27	97.104	1379.50	5.0514	0.00072492	0.19796	164.62	382.2	0.86425	1.7482

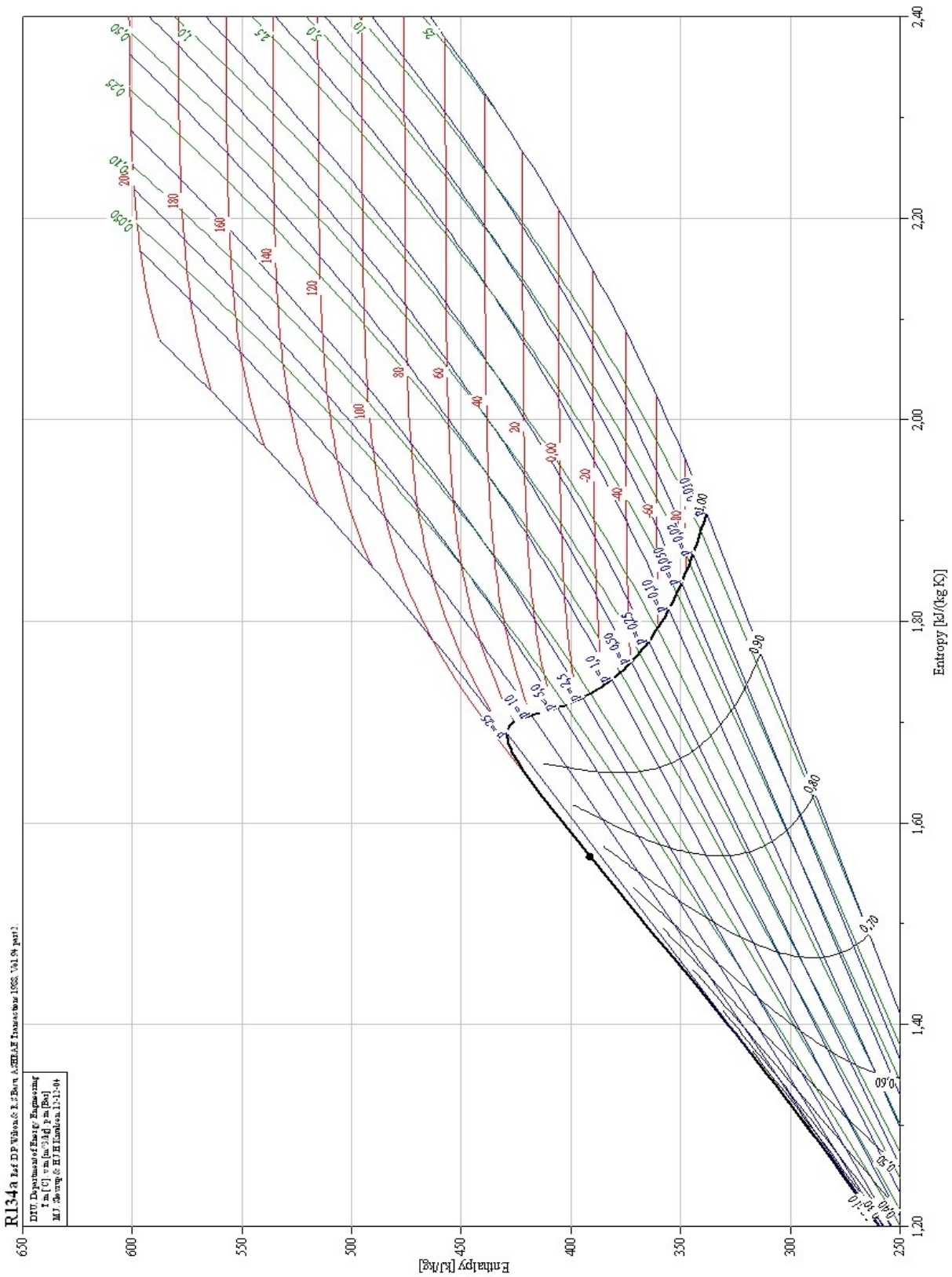
T	p	ρ_c	ρ_g	v_c	v_g	h_c	h_g	s_c	s_g
[°C]	[kPa]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[m ³ /kg]	[m ³ /kg]	[kJ/kg]	[kJ/kg]	[kJ/(kg·K)]	[kJ/(kg·K)]
-26	101.67	1376.50	5.2748	0.0007265	0.18958	165.90	382.82	0.86943	1.7471
-25	106.40	1373.40	5.5059	0.00072809	0.18162	167.19	383.45	0.8746	1.7461
-24	111.30	1370.40	5.745	0.0007297	0.17407	168.47	384.07	0.87975	1.7451
-23	116.39	1367.40	5.9922	0.00073131	0.16688	169.76	384.69	0.8849	1.7441
-22	121.65	1364.40	6.2477	0.00073294	0.16006	171.05	385.32	0.89002	1.7432
-21	127.10	1361.30	6.5117	0.00073458	0.15357	172.34	385.94	0.89514	1.7422
-20	132.73	1358.30	6.7845	0.00073623	0.14739	173.64	386.55	0.90025	1.7413
-19	138.57	1355.20	7.0662	0.0007379	0.14152	174.93	387.17	0.90534	1.7404
-18	144.60	1352.10	7.3571	0.00073958	0.13592	176.23	387.79	0.91042	1.7396
-17	150.84	1349.00	7.6574	0.00074127	0.13059	177.53	388.4	0.91549	1.7387
-16	157.28	1345.90	7.9673	0.00074297	0.12551	178.83	389.02	0.92054	1.7379
-15	163.94	1342.80	8.287	0.00074469	0.12067	180.14	389.63	0.92559	1.7371
-14	170.82	1339.70	8.6168	0.00074643	0.11605	181.44	390.24	0.93062	1.7363
-13	177.92	1336.60	8.9568	0.00074818	0.11165	182.75	390.85	0.93564	1.7355
-12	185.24	1333.40	9.3074	0.00074994	0.10744	184.07	391.46	0.94066	1.7348
-11	192.80	1330.30	9.6688	0.00075172	0.10343	185.38	392.06	0.94566	1.7341
-10	200.60	1327.10	10.041	0.00075351	0.09959	186.70	392.66	0.95065	1.7334
-9	208.64	1323.90	10.425	0.00075532	0.095925	188.02	393.27	0.95563	1.7327
-8	216.93	1320.80	10.82	0.00075714	0.092422	189.34	393.87	0.9606	1.732
-7	225.48	1317.60	11.227	0.00075898	0.089072	190.66	394.47	0.96556	1.7313
-6	234.28	1314.30	11.646	0.00076084	0.085867	191.99	395.06	0.97051	1.7307
-5	243.34	1311.10	12.077	0.00076271	0.082801	193.32	395.66	0.97544	1.73
-4	252.68	1307.90	12.521	0.0007646	0.079866	194.65	396.25	0.98037	1.7294
-3	262.28	1304.60	12.978	0.0007665	0.077055	195.98	396.84	0.98529	1.7288
-2	272.17	1301.40	13.448	0.00076843	0.074362	197.32	397.43	0.99021	1.7282
-1	282.34	1298.10	13.931	0.00077037	0.071782	198.66	398.02	0.99511	1.7276
0	292.80	1294.80	14.428	0.00077233	0.069309	200.00	398.6	1.00	1.7271
1	303.56	1291.50	14.939	0.00077431	0.066937	201.34	399.19	1.0049	1.7265
2	314.62	1288.10	15.465	0.00077631	0.064663	202.69	399.77	1.0098	1.726
3	325.98	1284.80	16.005	0.00077833	0.06248	204.04	400.34	1.0146	1.7255
4	337.66	1281.40	16.56	0.00078037	0.060385	205.40	400.92	1.0195	1.725
5	349.66	1278.10	17.131	0.00078243	0.058374	206.75	401.49	1.0243	1.7245
6	361.98	1274.70	17.717	0.00078451	0.056443	208.11	402.06	1.0292	1.724
7	374.63	1271.30	18.319	0.00078661	0.054587	209.47	402.63	1.034	1.7235
8	387.61	1267.90	18.938	0.00078873	0.052804	210.84	403.2	1.0388	1.723
9	400.94	1264.40	19.573	0.00079088	0.05109	212.21	403.76	1.0437	1.7226
10	414.61	1261.00	20.226	0.00079305	0.049442	213.58	404.32	1.0485	1.7221
11	428.63	1257.50	20.896	0.00079524	0.047857	214.95	404.88	1.0533	1.7217
12	443.01	1254.00	21.584	0.00079745	0.046332	216.33	405.43	1.0581	1.7212
13	457.76	1250.50	22.29	0.00079969	0.044864	217.71	405.98	1.0629	1.7208
14	472.88	1246.90	23.015	0.00080196	0.043451	219.09	406.53	1.0677	1.7204
15	488.37	1243.40	23.758	0.00080425	0.04209	220.48	407.07	1.0724	1.72
16	504.25	1239.80	24.522	0.00080657	0.04078	221.87	407.61	1.0772	1.7196
17	520.52	1236.20	25.305	0.00080891	0.039517	223.26	408.15	1.082	1.7192
18	537.18	1232.60	26.109	0.00081128	0.038301	224.66	408.69	1.0867	1.7188
19	554.24	1229.00	26.934	0.00081368	0.037128	226.06	409.22	1.0915	1.7184

T	p	ρ_c	ρ_g	v_c	v_g	h_c	h_g	s_c	s_g
[°C]	[kPa]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[m ³ /kg]	[m ³ /kg]	[kJ/kg]	[kJ/kg]	[kJ/(kg·K)]	[kJ/(kg·K)]
20	571.71	1225.30	27.78	0.0008161	0.035997	227.47	409.75	1.0962	1.718
21	589.59	1221.70	28.648	0.00081856	0.034906	228.88	410.27	1.101	1.7177
22	607.89	1218.00	29.539	0.00082105	0.033854	230.29	410.79	1.1057	1.7173
23	626.62	1214.20	30.452	0.00082357	0.032838	231.70	411.31	1.1105	1.7169
24	645.78	1210.50	31.389	0.00082612	0.031858	233.12	411.82	1.1152	1.7166
25	665.38	1206.70	32.35	0.0008287	0.030912	234.55	412.33	1.1199	1.7162
26	685.43	1202.90	33.335	0.00083131	0.029998	235.97	412.84	1.1246	1.7159
27	705.92	1199.10	34.346	0.00083396	0.029115	237.40	413.34	1.1294	1.7155
28	726.88	1195.20	35.382	0.00083665	0.028263	238.84	413.84	1.1341	1.7152
29	748.30	1191.40	36.445	0.00083937	0.027438	240.28	414.33	1.1388	1.7148
30	770.20	1187.50	37.535	0.00084213	0.026642	241.72	414.82	1.1435	1.7145
31	792.57	1183.50	38.653	0.00084493	0.025871	243.17	415.3	1.1482	1.7142
32	815.43	1179.60	39.799	0.00084777	0.025126	244.62	415.78	1.1529	1.7138
33	838.78	1175.60	40.974	0.00085065	0.024405	246.08	416.26	1.1576	1.7135
34	862.63	1171.60	42.18	0.00085357	0.023708	247.54	416.72	1.1623	1.7131
35	886.98	1167.50	43.416	0.00085653	0.023033	249.01	417.19	1.167	1.7128
36	911.85	1163.40	44.683	0.00085954	0.02238	250.48	417.65	1.1717	1.7124
37	937.24	1159.30	45.983	0.00086259	0.021747	251.95	418.1	1.1764	1.7121
38	963.15	1155.10	47.316	0.00086569	0.021135	253.43	418.55	1.1811	1.7118
39	989.60	1151.00	48.683	0.00086884	0.020541	254.92	418.99	1.1858	1.7114
40	1016.6	1146.70	50.085	0.00087204	0.019966	256.41	419.43	1.1905	1.7111
41	1044.1	1142.50	51.523	0.00087529	0.019409	257.91	419.86	1.1952	1.7107
42	1072.2	1138.20	52.998	0.00087859	0.018868	259.41	420.28	1.1999	1.7103
43	1100.9	1133.80	54.512	0.00088195	0.018345	260.91	420.7	1.2046	1.71
44	1130.1	1129.50	56.064	0.00088537	0.017837	262.43	421.11	1.2092	1.7096
45	1159.9	1125.10	57.657	0.00088885	0.017344	263.94	421.52	1.2139	1.7092
46	1190.3	1120.60	59.292	0.00089238	0.016866	265.47	421.92	1.2186	1.7089
47	1221.3	1116.10	60.969	0.00089598	0.016402	267.00	422.31	1.2233	1.7085
48	1252.9	1111.50	62.69	0.00089965	0.015951	268.53	422.69	1.228	1.7081
49	1285.1	1106.90	64.458	0.00090338	0.015514	270.07	423.07	1.2327	1.7077
50	1317.9	1102.30	66.272	0.00090719	0.015089	271.62	423.44	1.2375	1.7072
51	1351.3	1097.60	68.134	0.00091107	0.014677	273.18	423.8	1.2422	1.7068
52	1385.4	1092.90	70.047	0.00091502	0.014276	274.74	424.15	1.2469	1.7064
53	1420.1	1088.10	72.012	0.00091905	0.013887	276.31	424.49	1.2516	1.7059
54	1455.5	1083.20	74.03	0.00092317	0.013508	277.89	424.83	1.2563	1.7055
55	1491.5	1078.30	76.104	0.00092737	0.01314	279.47	425.15	1.2611	1.705
56	1528.2	1073.40	78.235	0.00093166	0.012782	281.06	425.47	1.2658	1.7045
57	1565.6	1068.30	80.426	0.00093604	0.012434	282.66	425.77	1.2705	1.704
58	1603.6	1063.20	82.679	0.00094052	0.012095	284.27	426.07	1.2753	1.7035
59	1642.3	1058.10	84.996	0.0009451	0.011765	285.88	426.36	1.2801	1.703
60	1681.8	1052.90	87.379	0.00094979	0.011444	287.50	426.63	1.2848	1.7024
61	1721.9	1047.60	89.832	0.00095459	0.011132	289.14	426.89	1.2896	1.7019
62	1762.8	1042.20	92.358	0.0009595	0.010827	290.78	427.14	1.2944	1.7013
63	1804.4	1036.80	94.958	0.00096454	0.010531	292.43	427.38	1.2992	1.7006
64	1846.7	1031.20	97.637	0.0009697	0.010242	294.09	427.61	1.304	1.7
65	1889.8	1025.60	100.4	0.000975	0.0099604	295.76	427.82	1.3088	1.6993

T	p	ρ_c	ρ_g	v_c	v_g	h_c	h_g	s_c	s_g
[°C]	[kPa]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[m ³ /kg]	[m ³ /kg]	[kJ/kg]	[kJ/kg]	[kJ/(kg·K)]	[kJ/(kg·K)]
66	1933.7	1020.00	103.24	0.00098044	0.0096857	297.44	428.02	1.3137	1.6987
67	1978.3	1014.20	106.18	0.00098602	0.0094179	299.14	428.20	1.3185	1.6979
68	2023.7	1008.30	109.21	0.00099177	0.0091566	300.84	428.36	1.3234	1.6972
69	2069.8	1002.30	112.34	0.00099768	0.0089016	302.55	428.52	1.3283	1.6964
70	2116.8	996.25	115.57	0.0010038	0.0086527	304.28	428.65	1.3332	1.6956
71	2164.6	990.06	118.91	0.00101	0.0084095	306.02	428.77	1.3381	1.6948
72	2213.2	983.76	122.37	0.0010165	0.008172	307.78	428.86	1.343	1.6939
73	2262.7	977.33	125.95	0.0010232	0.0079399	309.55	428.94	1.348	1.6929
74	2313.0	970.78	129.65	0.0010301	0.0077129	311.33	429.00	1.353	1.692
75	2364.1	964.09	133.49	0.0010372	0.007491	313.13	429.03	1.358	1.6909
76	2416.1	957.25	137.48	0.0010447	0.0072737	314.94	429.04	1.3631	1.6899
77	2469.0	950.26	141.62	0.0010523	0.0070611	316.78	429.03	1.3682	1.6887
78	2522.8	943.10	145.93	0.0010603	0.0068527	318.63	428.98	1.3733	1.6876
79	2577.6	935.77	150.41	0.0010686	0.0066486	320.50	428.91	1.3784	1.6863
80	2633.2	928.24	155.08	0.0010773	0.0064483	322.39	428.81	1.3836	1.685
81	2689.8	920.51	159.95	0.0010863	0.0062519	324.30	428.68	1.3889	1.6836
82	2747.3	912.56	165.05	0.0010958	0.0060589	326.24	428.51	1.3942	1.6821
83	2805.8	904.37	170.38	0.0011057	0.0058692	328.21	428.3	1.3995	1.6806
84	2865.3	895.91	175.97	0.0011162	0.0056827	330.20	428.05	1.4049	1.6789
85	2925.8	887.16	181.85	0.0011272	0.005499	332.22	427.76	1.4104	1.6771
86	2987.4	878.10	188.05	0.0011388	0.0053178	334.28	427.42	1.4159	1.6752
87	3049.9	868.68	194.59	0.0011512	0.005139	336.38	427.02	1.4215	1.6732
88	3113.6	858.86	201.52	0.0011643	0.0049623	338.51	426.55	1.4273	1.671
89	3178.3	848.60	208.89	0.0011784	0.0047872	340.69	426.02	1.4331	1.6687
90	3244.2	837.83	216.76	0.0011936	0.0046134	342.93	425.42	1.439	1.6662
91	3311.2	826.47	225.2	0.00121	0.0044404	345.22	424.72	1.4451	1.6634
92	3379.3	814.43	234.31	0.0012279	0.0042678	347.59	423.92	1.4514	1.6604
93	3448.7	801.58	244.22	0.0012475	0.0040947	350.03	422.99	1.4578	1.6571
94	3519.3	787.75	255.08	0.0012694	0.0039203	352.58	421.92	1.4645	1.6534
95	3591.2	772.70	267.14	0.0012942	0.0037434	355.25	420.67	1.4715	1.6492
96	3664.5	756.09	280.73	0.0013226	0.0035621	358.07	419.18	1.4789	1.6445
97	3739.1	737.34	296.41	0.0013562	0.0033737	361.12	417.39	1.4869	1.6389
98	3815.2	715.51	315.13	0.0013976	0.0031733	364.47	415.14	1.4957	1.6322
99	3892.9	688.60	338.85	0.0014522	0.0029512	368.34	412.16	1.5058	1.6235
100	3972.4	651.18	373.01	0.0015357	0.0026809	373.30	407.68	1.5188	1.6109



Rys. 12.25 Wykres $p-h$ czynnika chłodniczego R134a (wydruk z programu CoolPack) [http://en.ipu.dk/Indhold/refrigeration-and-energy-technology/coolpack.aspx]

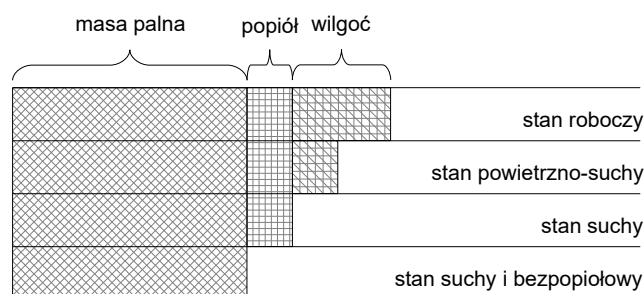


Rys. 12.27 Wykres $h-s$ czynnika chłodniczego R134a (wydruk z programu CoolPack) [\[http://en.ipu.dk/Indhold/refrigeration-and-energy-technology/coolpack.aspx\]](http://en.ipu.dk/Indhold/refrigeration-and-energy-technology/coolpack.aspx)

13 Paliwa i ich właściwości

13.1 Wprowadzenie

Paliwo – substancja, której spalanie powoduje wydzielanie się ciepła w takiej ilości, że jej pozyskiwanie staje się opłacalne ekonomicznie. W skład paliw wchodzi składniki palne oraz niepalne, zwane balastem (Rys. 13.1). Podstawowymi składnikami palnymi są związki chemiczne węgla elementarnego, wodoru oraz siarki. Balast to wilgoć zawarta w paliwie oraz substancje niepalne powstałe po spaleniu paliwa (popiół).



Rys. 13.1 Stany paliw stałych stosowane w analizach

Tabela 13.1: Podział paliw

	Paliwa naturalne	Paliwa sztuczne	Paliwa odpadowe
Paliwa stałe	węgiel kamienny, węgiel brunatny, drewno, torf	koks, półkoks, pył węglowy	trociny, obrzynki drewna, przerosty kopalniane, mul z płuczek węglowych
Paliwa ciekłe	ropa naftowa	produkty destylacji ropy naftowej: benzyna, nafta, olej napędowy i opalowy; produkty destylacji smoły pogazowej: benzen, olej opalowy pogazowy; biodiesel	-
Paliwa gazowe	gaz ziemny	gaz węglowy (w tym koksowniczy), gaz generatorowy, gaz wodny, gaz świetlny (miejski), gazy skroplone (LPG)	gaz wielkopiecowy, biogaz

Spalanie – zjawisko polegające na gwałtownym chemicznym łączeniu się składników paliwa z tlenem, czemu towarzyszy wydzielanie się ciepła i światła. Największą ilość energii uzyskuje się przy tzw. spalaniu całkowitym i zupełnym (Tabela 13.2).

Spalanie zupełne – proces, w wyniku którego lotne produkty spalania nie zawierają związków, które mogłyby podlegać dalszemu utlenianiu.

Spalanie całkowite – proces, w którym w stałych produktach nie ma substancji palnych.

Ciepło spalania – ilość ciepła jaka wydziela się po całkowitym i zupełnym spalaniu jednostki masy (paliwa stałe) lub objętości (paliwa ciekłe i gazowe) paliwa i ochłodzeniu produktów spalania (spalin) do temperatury początkowej substratów, przy czym para wodna zawarta w spalinach ulega całkowitemu wykropleniu.

Wartość opałowa – ilość ciepła jaka wydziela się po całkowitym i zupełnym spalaniu jednostki masy (paliwa stałe) lub objętości (paliwa ciekłe i gazowe) paliwa i ochłodzeniu produktów spalania (spalin) do temperatury początkowej substratów przy założeniu, że zawarta w spalinach para wodna nie ulega wykropleniu.

W przypadku paliw ciekłych lub gazowych, związek między ciepłem spalania a wartością opałową jest następujący:

$$W = Q_s - r_{H_2O} \cdot \frac{m_{H_2O}}{V} \quad , \quad (13.1)$$

Tabela 13.2: Efekt cieplny typowych reakcji spalania

Reakcja	Ilość uzyskanej energii
	[MJ]/kmol]
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	408.8
$C + 1/2 \cdot O_2 \rightarrow CO$	123.2
$CO + 1/2 \cdot O_2 \rightarrow CO_2$	285.6
$H_2 + 1/2 \cdot O_2 \rightarrow H_2O$	241
$CH_4 + 2 \cdot O_2 \rightarrow CO_2 + 2 \cdot H_2O$	802

gdzie: W - wartość opałowa [J/m^3], Q_s - ciepło spalania [J/m^3], r_{H_2O} - ciepło parowania wody [J/kg], m_{H_2O} - masa skroplin [kg] powstałych przy spaleniu paliwa o objętości V [m^3].

Analogiczny wzór stosuje się dla paliw stałych, z tym że jednostkową ilość paliwa określa się poprzez masę

$$W = Q_s - r_{H_2O} \cdot \frac{m_{H_2O}}{m}, \quad (13.2)$$

gdzie: W - wartość opałowa [J/kg], Q_s - ciepło spalania [J/kg], r_{H_2O} - ciepło parowania wody [J/kg], m_{H_2O} - masa skroplin [kg] powstałych przy spaleniu paliwa o masie m [kg].

Wartość opałowa paliw stałych może być również wyznaczona ze wzoru

$$W = Q_s - r_{H_2O} \cdot (8.9 \cdot X_{H_2} + X_{H_2O}), \quad (13.3)$$

gdzie: X_{H_2O} - udział masowy wilgoci w paliwie [-], X_{H_2} - udział masowy wodoru w paliwie [-].

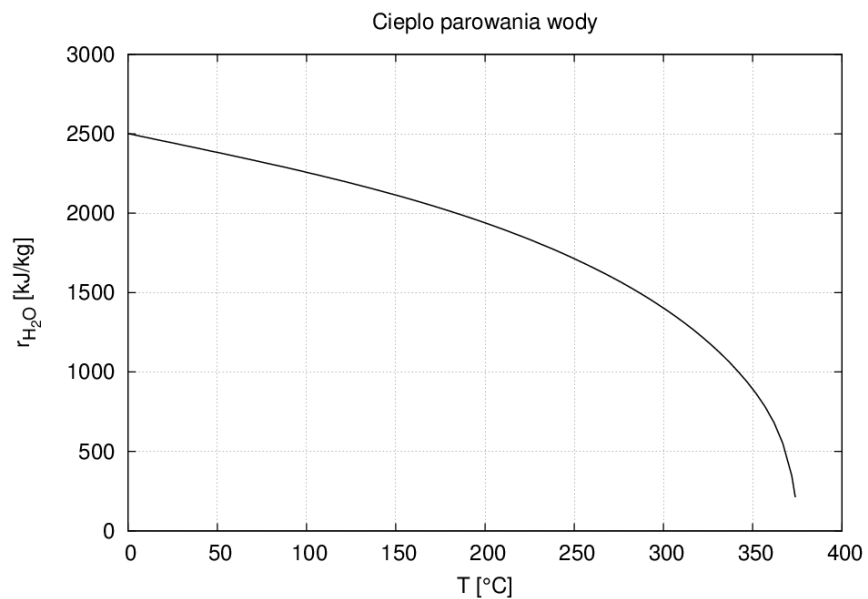
W praktyce użyteczna energia spalania jest mniejsza niż wartość opałowa ze względu na fakt, że w normalnie stosowanych paleniskach spaliny uchodzące do atmosfery mają wyższą temperaturę niż doprowadzony utleniacz. Różnica ta staje się szczególnie znacząca, jeśli temperatura spalin jest wyższa od temperatury wrzenia wody przy danym ciśnieniu i spaliny unoszą ze sobą nieskroploną parę wodną. W efekcie, ciepło które zostało zużyte na odparowanie wody tracone jest bezpowrotnie.

Ciepło parowania wody zależy od temperatury i jest tym większe im temperatura wody jest niższa (Rys. 13.2).

Udział masowy – stosunek masy k-tego składnika mieszaniny do jednostki masy tej mieszaniny

$$X_k = \frac{m_k}{\sum_{i=1}^{n_s} m_i}, \quad (13.4)$$

gdzie: X_k - udział masowy k-tego składnika mieszaniny [-], m_k - masa k-tego składnika mieszaniny [kg], m_i - masa i-tego składnika mieszaniny [kg], n_s - liczba składników mieszaniny [-].



Rys. 13.2 Zależność między ciepłem parowania wody a temperaturą

Udział objętościowy – stosunek objętości k-tego składnika mieszaniny do jednostki objętości tej mieszaniny

$$Y_k = \frac{V_k}{\sum_{i=1}^{n_s} V_i}, \quad (13.5)$$

gdzie: Y_k - udział objętościowy k-tego składnika mieszaniny [-], V_k - objętość k-tego składnika mieszaniny [kg], V_i - objętość i-tego składnika mieszaniny [kg], n_s - liczba składników mieszaniny [-].

Wilgoć – zawartość wody w danej substancji. W przypadku paliw stałych wyróżnia się wilgoć:

- przemijającą W_{ex}^r – część wody zawarta w paliwie tracona podczas suszenia w powietrzu atmosferycznym i w temperaturze otoczenia, aż do osiągnięcia stanu przybliżonej równowagi z wilgocią zawartą w tym powietrzu;
- higroskopijną W_h – woda pozostała w paliwie po osiągnięciu przybliżonej równowagi z wilgocią powietrza otoczenia (po usunięciu wilgotności przemijającej); stan paliwa stalego zawierającego tylko wilgoć higroskopijną nazywa się stanem powietrznosuchym;
- całkowitą W_t^r – łączna zawartość wilgoci przemijającej i wilgoci higroskopijnej w paliwie roboczym

$$W_t^r = W_{ex}^r + W_h \cdot \frac{100 - W_{ex}^r}{100} ; \quad (13.6)$$

- analityczną W^a – wilgoć zawarta w próbce analitycznej przygotowanej do prowadzenia oznaczeń. Zazwyczaj wilgoć analityczna równa jest wilgoci higroskopijnej.

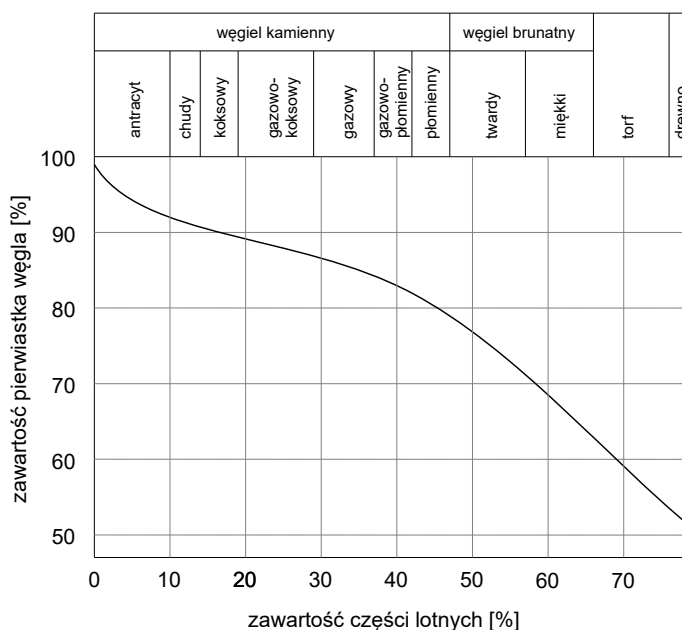
Oprócz wilgoci przemijającej i higroskopijnej, w paliwie stałym może znajdować się jeszcze woda związana w substancjach mineralnych (glinokrzemiany, krzemiany), zwana wodą konstytucyjną lub krystalizacyjną. Wydzielanie wody z takich substancji zachodzi dopiero w temperaturach rzędu 400÷800 [°C] i przeważnie nie dokonuje się bezpośredniego pomiaru tego rodzaju wilgoci. W przypadku węgla, zawartość wody krystalizacyjnej określić można w przybliżeniu ze wzoru

$$W_M^d = 0.09 \cdot A^d , \quad (13.7)$$

gdzie: W_M^d - zawartość wody krystalizacyjnej w węglu suchym [%], A^d - zawartość popiołu w węglu w przybliżeniu na stan suchy [%].

Zawartość części lotnych – wyrażony w procentach ubytek masy próbki analitycznej, zachodzący w wyniku termicznej destrukcji paliwa podczas pirolizy (ogrzewanego bez dostępu powietrza), prowadzonej w ściśle określonych normą warunkach, pomniejszony o zawartość wilgoci w próbce analitycznej odparowującej podczas pomiaru. Zawartość części lotnych jest podstawowym wskaźnikiem charakteryzującym paliwa stałe, związanym ze stopniem zaawansowania procesów naturalnego uwęglenia (Rys. 13.3) lub stopniem odgazowania surowców węglowych w procesie pirolizy w przypadku karbonizatów węglowych w rodzaju półkoks czy koksu.

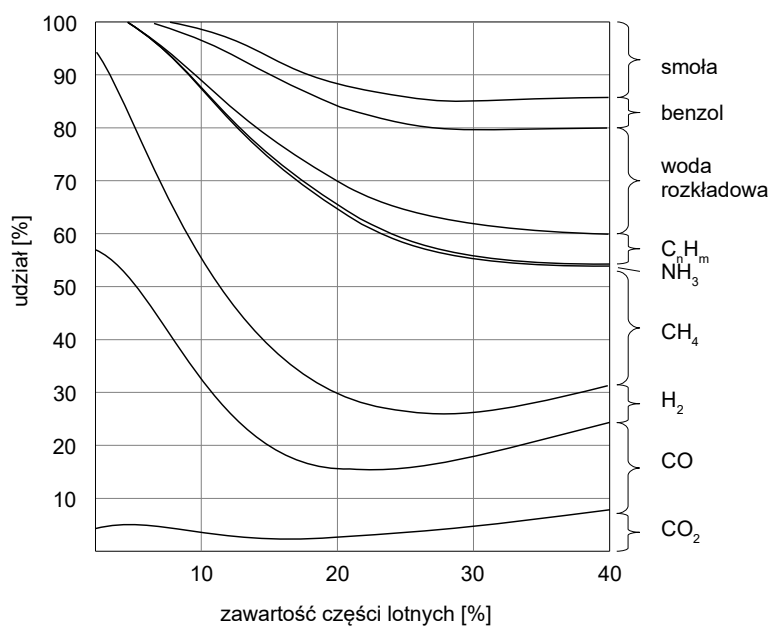
Rys. 13.3 Zależność między stopniem uwęglenia a zawartością części lotnych w naturalnych paliwach stałych



Największe znaczenie praktyczne ma ocena zawartości części lotnych w węglach kamiennych. Prostota pomiaru i krótki czas potrzebny do wykonania oznaczenia spowodowały, że zawartość części lotnych, przeliczona na stan suchy i bezpopiołowy, już w połowie XIX wieku stała się podstawowym wskaźnikiem jakości węgla, określającym w pierwszym przybliżeniu najważniejszy kierunek jego technologicznego wykorzystania.

Węgły kamienne o wysokiej zawartości części lotnych są węglami typowo energetycznymi przeznaczonymi do spalania i zgazowania. Zawartość części lotnych daje np. wskazówkę o długości płomienia powstającego przy spalaniu węgla (ze wzrastającą zawartością części lotnych wydłuża się płomień).

Węgla kamienne o zawartości części lotnych od około 16÷35% stanowią bazę surowcową koksownictwa. Zawartość części lotnych w powiązaniu z innymi wskaźnikami (spiekalność, dylatacja, plastyczność, ciśnienie rozprężania) daje wskazówki, co do roli danego węgla jaką będzie pełnił w mieszance koksowniczej (węgiel podstawowy, uszlachetniający, schudzający). Dodatkową informację uzyskuje się ponadto z wyglądu nielotnej pozostałości po wykonaniu oznaczenia części lotnych. W przypadku dobrych węgla koksowych, nielotna pozostałość jest silnie wydęta i spieczona. Wynika stąd uwaga, że przy bieżącej kontroli zawartości części lotnych celowe jest również prowadzenie obserwacji uzyskanego karbonizatu tygielkowego.



Rys. 13.4 Wpływ zawartości części lotnych na uzyski produktów koksowania

Zawartość części lotnych w węglowym wsadzie decyduje o uzysku i składzie produktów koksowania. Poglądowy obraz zmian udziału ciekłych i gazowych składników surowego gazu koksowniczego w zależności od zawartości części lotnych przedstawia Rys. 13.4.

Popiół – umowne określenie substancji stałych pozostałych po całkowitym spalaniu i wyprażeniu paliwa w określonych warunkach. Zawartość popiołów wpływa na jakość paliwa i jego przydatność do celów energetycznych, a także decyduje o właściwościach eksploatacyjnych paleniska. Popiół powstający przy spalaniu paliw stałych składa się przede wszystkim ze związków krzemu (SiO_2), glinu (Al_2O_3), wapnia (CaO) oraz niedużych ilości związków żelaza. Popiół w zależności od temperatury może występować w palenisku w stanie stałym, plastycznym i ciekłym. Najdrobniejsze cząstki popiołu (popiół lotny) unoszone są wraz ze spalinami, natomiast cięższe, łączą się w większe frakcje i opadają na dno komory paleniskowej (żużel). Temperatury mięknięcia, topnienia i płynności popiołu zależą od jego składu chemicznego i decydują o zachowaniu się popiołu przy jego zetknięciu z powierzchniami wymiany ciepła w kotle. Skład i charakter chemiczny popiołu różni się znacznie od pierwotnej substancji mineralnej, która ulega w warunkach temperaturowych spalania (utleniania) znacznym przemianom, jak np.:

- węglany rozkładają się z wydzieleniem dwutlenku węgla,
- krzemiany i glinokrzemiany tracą wodę krystalizacyjną,
- piryt i markazyt utleniają się do Fe_2O_3 , SO_2 ,
- węgiel wapniowy po rozłożeniu się do tlenku wapniowego może wiązać dwutlenek siarki SO_2 powstały z utleniania pirytów (i siarki organicznej paliwa stałego) do siarczynu wapniowego CaSO_3 , który utlenia się dalej do siarczanu wapniowego CaSO_4 ,
- chlorki metali alkalicznych sublimują (ulatniają się).

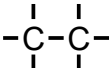
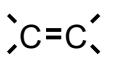
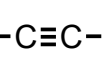



Opisane wyżej reakcje zachodzą w temperaturach do około 800 [°C], dlatego w celu uzyskania ustabilizowanej masy popiołu przyjmuje się temperaturę spopielania równą 815 ± 10 [°C] i dostatecznie długi czas wyżarzania. Ilość popiołu jest zwykle mniejsza niż zawartość pierwotnej substancji mineralnej. Większość pierwiastków zawartych w popiele występuje w postaci tlenków.

Węglowodory – organiczne związki chemiczne zawierające w swojej strukturze wyłącznie atomy węgla i wodoru. Wszystkie one składają się z podstawowego szkieletu węglowego (powiązanych z sobą atomów węgla) i przyłączonych do tego szkieletu atomów wodoru (Tabela 13.3).

Destylacja frakcyjna (rektyfikacja) – proces rozdzielania składników mieszaniny na podstawie temperatury

wrzenia poszczególnych składników. W trakcie rektyfikacji ropy naftowej zbierane są kolejne frakcje, wrzące zazwyczaj w tych samych temperaturach: benzyna lekka ($40 \div 160$ [°C]), benzyna ciężka ($160 \div 200$ [°C]), nafta ($260 \div 300$ [°C]) i olej napędowy ($260 \div 350$ [°C]). Pozostałość tworzy tzw. mazut, który po przedestylowaniu próżniowym i odpowiednich przeróbkach daje oleje smarowe i odsiarczone oleje opalowe.

Tabela 13.3: Główny podział węglowodorów

	łańcuchowe			pierścieniowe		
	alifatyczne			alicykliczne		aromatyczne
	nasycone	nienasycone		cykloalkany (nafteny)	cykloalkeny	areny
Nazwa	alkany (parafiny)	alkeny	alkiny			
Wzór ogólny	$C_n H_{2n+2}$	$C_n H_{2n}$	$C_n H_{2n-2}$	-	-	-
Schemat wiązań						
Przykład	metan CH_4	eten CH_2CH_2	etyń $HC \equiv CH$	cykloheksan C_6H_{12}	cykloheksen C_6H_{10}	benzen C_6H_6

Liczba oktanowa – liczba określająca odporność na niekontrolowany samozapłon paliwa silnikowego do silników z zapłonem iskrowym, który może powodować jego spalanie stukowe (detonacyjne).

Paliwo składa się zasadniczo z węglowodorów alifatycznych o liczbie atomów węgla od 7 do $10 \div 12$. Analizując spalanie poszczególnych węglowodorów z tego zakresu odkryto, że najlepiej spala się tzw. izooktan, a najgorzej n-heptan. Mieszając tylko te dwa węglowodory można symulować zachowanie prawie wszystkich rodzajów benzyn. Liczbę oktanową benzyn ustala się poprzez porównanie parametrów pracy specjalnego, testowego silnika zasilanego analizowaną benzyną i paliwem uzyskanym przez zmieszanie izooktanu i heptanu. Gdy analizowana benzyna działa tak jak czysty izooktan, przyjmuje się, że ma ona liczbę oktanową równą 100, gdy działa tak jak n-heptan, przyjmuje się, że ma ona tę liczbę równą 0. W pośrednich zakresach analizowana benzyna ma taką liczbę oktanową jak procentowa ilość izooktanu w paliwie, składającym się tylko z izooktanu i n-heptanu o takich samych właściwościach.

Liczba cetanowa – wskaźnik zdolności olejów napędowych do samozapłonu. Jeden z podstawowych parametrów olejów napędowych, zależący od ich składu chemicznego. Liczbę cetanową wyznacza się porównując czas zapłonu paliwa wzorcowego i analizowanego oleju napędowego, stosując do tego celu specjalne silniki wzorcowe. Paliwo wzorcowe to mieszanina cetanu (heksadekanu, $C_{16}H_{34}$), posiadającego bardzo krótki czas zapłonu i α -metylo-naftalenu. Gdy analizowany olej napędowy posiada własności takie jak czysty cetan ma on liczbę cetanową 100. Gdy posiada własności takie jak mieszanina 50:50 cetanu i α -metylo-naftalenu ma on liczbę cetanową równą 50. Najbardziej korzystne w silnikach z zapłonem samoczynnym są liniowe węglowodory parafinowe, które spalają się równomiernie, a ich liczba cetanowa rośnie w granicach $70 \div 110$ wraz ze wzrostem wielkości cząsteczek węglowodoru. Rozgałęzione węglowodory parafinowe i nafteny są już mniej korzystne, a ich liczba cetanowa zawiera się w granicach $20 \div 70$. Najgorsze własności mają proste węglowodory aromatyczne, których liczba cetanowa waha się w granicach $0 \div 60$, natomiast dla wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (poza naftenami) wartość ta wynosi tylko około 20. Na liczbę cetanową ma wpływ skład frakcyjny oleju. Ogólnie można powiedzieć, że im lżejsze (mające niższą temperaturę wrzenia) paliwo, tym mniejsza liczba cetanowa. Lekkich frakcji ropy naftowej nie można jednak całkowicie usuwać ze składu olejów napędowych, bo są one ważne przy uruchamianiu silnika.

Liczba Wobbego – stosunek wartości kalorycznej Q odniesionej do jednostki objętości gazu, do pierwiastka kwadratowego jego gęstości względnej d , w tych samych warunkach odniesienia. Jednostką liczby Wobbego może być [MJ/m³], [MJ/mol] lub [MJ/kg]. Wyróżnia się dolną liczbę Wobbego, gdy za wartość kaloryczną przyjmuje się wartość opalową paliwa oraz górną liczbę Wobbego, gdy za wartość kaloryczną przyjmuje się ciepło spalania paliwa. Wartość liczby Wobbego jest podstawą podziału paliw gazowych na grupy. Liczbę Wobbego wyznacza się ze wzoru

$$\text{Wob} = \frac{Q}{\sqrt{d}} \quad (13.8)$$

13.2 Paliwa stałe

Paliwo stałe – paliwo składające się z masy palnej (substancji palnej) zawierającej, oprócz czystego pierwiastka węgla, szereg związków chemicznych węgla z wodorem, tlenem, azotem i siarką oraz z balastu. W skład balastu wchodzi popiół i woda. Najważniejszymi paliwami stałymi są węgiel kamienny i węgiel brunatny oraz drewno opałowe, torf i biomasa (Tabela 13.6).

W skład paliw stałych wchodzi:

- węgiel (pierwiastek chemiczny) – podstawowy składnik decydujący o własnościach energetycznych paliwa. Wartość opałowa czystego pierwiastka węgla wynosi ok. 33.2 [MJ/kg]. Najwięcej tego pierwiastka znajduje się w węglu kamiennym (do 97% masy palnej), najmniej w węglu brunatnym (poniżej 80% masy palnej), drewnie i torfie (poniżej 50% masy palnej);
- tlen – składnik o znacznym udziale (nawet do 40% masy palnej), wspomagający procesy spalania (wraz z tlenem atmosferycznym);
- wodór – składnik o niewielkim udziale, do kilku procent masy palnej, ale istotny ze względu na wysokie ciepło spalania oraz łatwość zaplonu danego paliwa;
- siarka – składnik o niewielkim udziale (z reguły poniżej 2% masy palnej). Siarka palna tworzy związki organiczne oraz tzw. piryty FeS_2 , podczas spalania których wydziela się ciepło. Pozostała siarka zawarta w paliwie występuje w postaci związków siarczanowych (CaSO_4 , FeSO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4). Są to substancje już utlenione, a więc podczas spalania nie wydzielają ciepła. Zawartość siarki w paliwie jest niepożądana, ponieważ w połączeniu z wodą tworzy kwas siarkowy i wywołuje korozję powierzchni ogrzewalnych kotła. Ponadto, piryty są związkami o znacznej twardości i przyspieszają zużycie elementów instalacji młynowych;
- azot – składnik o niewielkim udziale (do 2% masy palnej). Nie bierze on udziału w spalaniu, a więc stanowi balast paliwa. Udział azotu w paliwie również jest niepożądana, gdyż tlenki azotu przedostające się do atmosfery powodują powstawanie tzw. kwaśnych deszczy i degradację środowiska naturalnego;
- wilgoć – składnik o zawartości wahającej się w dość szerokich granicach: od 5÷30% dla węgla kamiennego, do 60% dla węgla brunatnego i do 90% dla torfu świeżo wydobytego. Duża wilgotność jest wadą paliwa ponieważ utrudnia zapłon, obniża wartość opałową oraz przyczynia się do powstawania kwasów w kanałach kotła (korozja kwasowa);
- substancje mineralne – rozróżnia się substancję mineralną wewnętrzną i zewnętrzną. Substancję mineralną wewnętrzną stanowią związki chemiczne metaloorganiczne, takie jak sole wapniowe, magnezowe, sodowe, potasowe i in. kwasów huminowych, sole kwasów żywiczych i woskowych. Substancji mineralnej wewnętrznej nie można usunąć przez przeróbkę mechaniczną paliw stałych, usunięcie jej wymaga zastosowania obróbki chemicznej. Substancję mineralną zewnętrzną tworzą mieszaniny różnych minerałów z grupy krzemianów, glinokrzemianów, węglanów, siarczków, siarczanów i chlorków. Substancję mineralną zewnętrzną można usunąć w znacznym stopniu w procesach przeróbki mechanicznej (płukanie, wzbogacanie grawitacyjne, flotacja i in.). W skład substancji mineralnej wewnętrznej i zewnętrznej wchodzi takie pierwiastki, jak: Si, Al, Ca, Fe, S, Mg, Na, K, Mn, Ti, Sr, Cl, P, As, U (wymienione kolejno według malejącej ilości) a także wiele innych, występujących w ilościach śladowych.

Węgiel kamienny – skała osadowa pochodzenia roślinnego, zawierająca 75÷97% pierwiastka węgla, powstała głównie w karbonie (era paleozoiczna) ze szczątków roślinnych, które bez dostępu tlenu uległy uwęgleniu. W Polsce rozróżnia się 11 typów węgla (Tab. 13.5), podzielonych wg 4 wskaźników: zawartości części lotnych, zdolności spiekania, dylatacji i ciepła spalania, oraz 11 sortymentów zasadniczych (Tab. 13.4) i 13 połączonych (podzielonych według wielkości bryłek węgla). Polskie zasoby węgla kamiennego należą do jednych z największych na świecie. W Polsce jest to paliwo strategiczne, zaspokajające około 60% zapotrzebowania energetycznego.

Tabela 13.4: Sortymenty zasadnicze węgla kamiennego

Nazwa	Symbol	Wymiar [mm]
Kęsy	Ks	ponad 200
Kostka I	Ko I	200 ÷ 120
Kostka II	Ko II	120 ÷ 60
Orzech I	O I	80 ÷ 40
Orzech II	O II	50 ÷ 25
Groszek I	Gk I	30 ÷ 16
Groszek II	Gk II	20 ÷ 8
Grysik	Gs	10 ÷ 5
Miał	M	6 ÷ 0
Pył	P	1 ÷ 0
Mul	Mu	1 ÷ 0

Tabela 13.5: Typy węgla kamiennego

Typ węgla	Charakterystyka	Zastosowanie
węgiel płomienny	duża zawartość części lotnych, brak lub słaba zdolność spiekania, długi, silnie świecący płomień	piece przemysłowe i domowe, generatory
węgiel gazowo-płomienny	duża zawartość części lotnych, średnia zdolność spiekania	piece przemysłowe i domowe, wytłewanie, uwodornianie
węgiel gazowy	duża wydajność gazu i smoly, znaczna spiekalność	gazownictwo, koksownictwo, wytłewanie
węgiel gazowo-koksowy	duża wydajność gazu i smoly, dobra spiekalność, średnie ciśnienie rozprężania	gazownictwo, koksownictwo
węgiel orto-koksowy	typowy węgiel koksowy, średnia zawartość części lotnych, dobra spiekalność, wysokie ciśnienie rozprężania	produkcja koksu metalurgicznego
węgiel meta-koksowy	dobra spiekalność, duże ciśnienie rozprężania	produkcja koksu odlewniczego
węgiel semi-koksowy	mała zawartość części lotnych, słaba spiekalność, średnie ciśnienie rozprężania	w koksownictwie jako dodatek schudzający wsad węglowy
węgiel chudy	mała zawartość części lotnych, brak lub słaba spiekalność, krótki płomień	piece przemysłowe i domowe, generatory
węgiel antracytowy	mała zawartość części lotnych, brak zdolności spiekania	węgiel na mieszanki do produkcji koksu; węgiel energetyczny do palenisk specjalnych oraz produkcji paliwa bezdymowego
antracyt	bardzo mała zawartość części lotnych, brak zdolności spiekania	paliwo specjalne
metaantracyt	bardzo mała zawartość części lotnych, brak zdolności spiekania	paliwo specjalne

Węgiel brunatny – skała osadowa pochodzenia roślinnego, zawierająca 62÷75% pierwiastka węgla, powstała w neogenie ze szczątków roślinnych, które bez dostępu tlenu uległy uwęgleniu. Ze względu na tendencję do „zbijania” się w jednolitą masę, węgiel brunatny używany jest głównie na rynkach lokalnych. Skutkiem tego elektrownie opalane węglem brunatnym najczęściej stawia się w pobliżu złóż, a surowiec z kopalni węgla brunatnego dostarczany jest do nich przENOŚNIKAMI TAŚMOWYMI LUB KOLEJĄ. Węgiel brunatny wykorzystywany jest również w formie przerobionej, w postaci brykietów.

Pył węglowy – drobnoziarniste paliwo powstałe w procesie obróbki technologicznej mielenia węgla kamiennego, brunatnego lub drzewnego. Ma dobrą zapalność, reaktywność i charakteryzuje się wysoką łatwością spalania. Pył węglowy odznacza się zdolnością do przepływu i fluidyzacji, co umożliwia jego użytkowanie podobne do paliw ciekłych lub gazowych.

Torf – najmłodszy węgiel kopalny, zawierający mniej niż 60% pierwiastka węgla, będący efektem niepełnego rozkładu szczątków roślinnych, zachodzącego w warunkach długotrwałego lub stałego zabagnienia wierzchniej warstwy gleby. Torf składa się ze szczątków organicznych znajdujących się w różnych stadiach mikrobiologicznego i fizykochemicznego procesu rozkładu. Torf jest w różnym stopniu nasycony substancjami mineralnymi. Najczęściej jest to piasek, czasami wytrącone związki żelaza, rzadko związki fosforu. Torf wykorzystuje się najczęściej w postaci brykietów.

Koks – paliwo uzyskiwane poprzez przemysłowe wygrzewanie węgla kamiennego w temperaturze 600÷1200 [°C], w specjalnie w tym celu skonstruowanym piecu koksowniczym za pomocą gazów spalinowych przy ograniczonym dostępie tlenu. W procesie koksowania z surowego węgla usuwane są gazy, ciecze, substancje łatwotopliwe (np. siarka) oraz inne substancje (głównie organiczne) ulegające rozkładowi w tych temperaturach. Koks stosuje się głównie jako opał dla wielkich pieców w hutach oraz kotłów grzewczych (zarówno w kotłowniach, jak i warsztatach oraz gospodarstwach indywidualnych). Zaletą koksu w porównaniu z węglem kamiennym jest jego wyższa kaloryczność, gdyż zawiera co najmniej 90÷95% (maksymalnie 98%) czystego pierwiastka węgla, a jednocześnie spokojniejsze spalanie, co umożliwia rzadsze uzupełnianie opału w piecu.

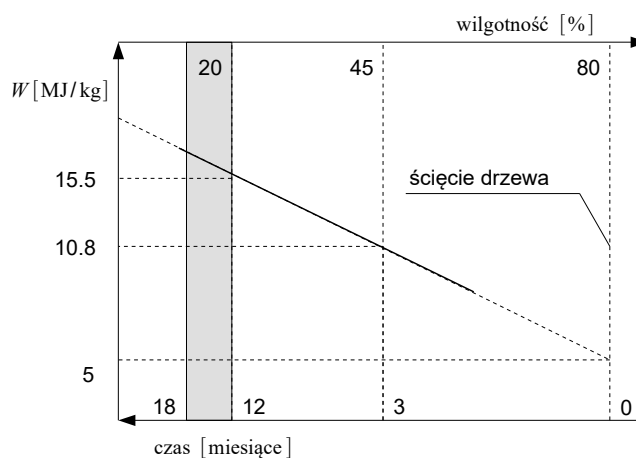
Półkoks (koks niskotemperaturowy) – paliwo bezdymne uzyskiwane w procesie wytłewania paliwa stałego (węgla

Tabela 13.6: Wartość opałowa paliw stałych

Nazwa paliwa	Wartość opałowa [MJ/kg]
węgiel kamienny	21.75 ÷ 26.0
węgiel brunatny	8.77 ÷ 8.81
koks i półkoks	28.2
torf	11.3 ÷ 15.9
drewno opałowe suche	16.0
zrębki drewna	6.0 ÷ 16.0
pellety z odpadów drewna	16.5 ÷ 17.5
kora	18.5 ÷ 20.0
słoma żółta	14.3
słoma szara	15.2
wierzba energetyczna	18.6 ÷ 19.3

kamiennego, węgla brunatnego lub torfów) w temperaturze $450\div 600$ [°C]. Jest produktem pośrednim między paliwem wyjściowym a produkowanym z niego koksem wysokotemperaturowym. Półkoks charakteryzuje się łatwą zapalnością, dużą porowatością i mniejszą gęstością w stanie sypkim niż paliwo wyjściowe. Półkoks stosuje się do produkcji koksu formowanego (brykietów), karbidu, gazu generatorowego, do celów opalowych oraz w procesach redukcyjnych w metalurgii metali nieżelaznych.

Drewno opałowe – drewno gromadzone i przetwarzane do wykorzystania na opał. Wartość opałowa drewna w dużym stopniu zależy od gatunku i wilgotności (Rys. 13.5). Największą wartość opałową mają grab, dąb, jesion, klon, brzoza i buk. Rozróżnia się drewno opałowe grube (pozyskiwane z lasów lub wycinek) oraz drobne (z plantacji drzew szybkorosnących). Innym źródłem drewna opałowego są odpady przemysłowe (np. wióry, trociny, zrębki) lub komunalne (np. zużyte meble). Drewno opałowe jest także wykorzystywane w formie przerobionej w postaci brykietów lub pelletów (granulatu). Około 50% światowych zasobów drewna przetwarzanych jest na opał.



Rys. 13.5 Wartość opałowa drewna wilgotnego

Biomasa – masa materii zawarta w organizmach. Wg definicji Unii Europejskiej biomasa oznacza podatne na rozkład biologiczny frakcje produktów, odpady i pozostałości przemysłu rolnego (łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), leśnictwa i związanych z nim gałęzi gospodarki, jak również podatne na rozkład biologiczny frakcje odpadów przemysłowych i miejskich. Biomase stanowiąc mogą różne produkty odpadowe takie jak np. drewno odpadowe, odchody zwierząt, osady ściekowe, słoma, makuchy, lodygi kukurydzy, wysłodki buraczane i inne odpady produkcji rolniczej lub zwierzęcej. Innym źródłem biomasy mogą być specjalne uprawy roślin szybkorosnących, takich jak np. wierzba wiciowa, ślaziovec pensylwański, topinambur, róża wielokwiatowa, rdest sachaliński, różne trawy wieloletnie lub wodorosty morskie. Po wysuszeniu i sprasowaniu do postaci brykietów lub pelletów biomasa może być wykorzystywana jako paliwo stałe. Spalanie biomasy jest uważane za korzystniejsze dla środowiska niż spalanie paliw kopalnych, gdyż zawartość szkodliwych pierwiastków (przede wszystkim siarki) w biomacie jest niższa, a emisja dwutlenku węgla nie zwiększa jego globalnego udziału w atmosferze ziemskiej (dwutlenek wprowadzony do środowiska przy spalaniu paliw kopalnych jest dodatkowym dwutlenkiem węgla wnoszonym do atmosfery). Wadą biomasy stosowanej do spalania jest wydzielanie się szkodliwych substancji podczas spalania białek i tłuszczów.

13.3 Paliwa ciekłe

Paliwo ciekłe – paliwo składające się głównie z węglowodorów, pochodzące z przeróbki ropy naftowej, węgla kamiennego i brunatnego lub biomasy. Paliwa ciekłe stosuje się do napędu silników spalinowych, do rozruchu kotłów parowych oraz do celów grzewczych i technologicznych. Do najważniejszych paliw ciekłych należą: benzyna, olej napędowy, olej opałowy, mazut, nafta, olej rzepakowy oraz eter (Tabela 13.7).

Ropa naftowa – ciekle kopalina, złożona z mieszaniny naturalnych węglowodorów gazowych, ciekłych i stałych (bituminów), z niewielkimi domieszkami azotu, tlenu, siarki i zanieczyszczeń. Ma podstawowe znaczenie dla gospodarki światowej jako surowiec przemysłu chemicznego, a przede wszystkim jako jeden z najważniejszych surowców energetycznych. Podstawowy skład chemiczny ropy naftowej to: $80\div 88\%$ węgla, $11\div 14.5\%$ wodoru, $0.01\div 6\%$ siarki (rzadko do 8%), $0.005\div 0.7\%$ tlenu (rzadko do 1.2%), $0.001\div 1.8\%$ azotu. Oprócz wymienionych, w ropie naftowej można znaleźć śladowe ilości około 50 innych pierwiastków chemicznych.

Benzyna – jeden z głównych rodzajów paliwa stosowanego do napędu samochodów, samolotów i niektórych innych urządzeń posiadających silnik spalinowy. Stosowana także jako rozpuszczalnik (benzyna ekstrakcyjna oraz benzyna lakowa). Głównymi składnikami benzyn są węglowodory alifatyczne (łańcuchowe) o liczbie atomów węgla od 5 do 12. Występują również śladowe ilości węglowodorów nienasyconych oraz aromatycznych. Benzynę uzyskuje się w procesie rafinacji frakcyjnej, polegającej na tym, że ropa naftowa jest ogrzewana, a ulatniające się

pary są rozdzielane według temperatury wrzenia i skraplane w oddzielnych zbiornikach. W celu poprawy własności benzyny jako paliwa do silników, dodaje się do niej niewielkie ilości (poniżej 1%) tzw. środków przeciwstukowych. Początkowo najczęściej dodawano czteroeylek ołowiu (utworzone w ten sposób paliwo nazywa się etyliną), jednak jego spalanie powodowało emisję do środowiska silnie toksycznych i rakotwórczych tlenków ołowiu. W związku z tym opracowano tzw. benzyny bezołowiowe, do których to dodaje się kilka procent węglowodorów aromatycznych oraz eterów z grupami aromatycznymi. Dodatek tych związków poprawia liczbę oktanową, ale związki te nie spalają się całkowicie w komorze silnika i dlatego muszą być dopalane na katalizatorach platynowych umieszczanych w układzie wydechowym samochodu.

Olej napędowy – paliwo przeznaczone do silników wysokoprężnych z zapłonem samoczynnym. Jest mieszaniną węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych, wydzielonych z ropy naftowej w procesach destylacyjnych. Destylaty oleju napędowego mają temperatury wrzenia znacznie wyższe (180÷350 [°C]) niż destylaty, z których produkuje się benzynę. Z uwagi na dużą zawartość siarki w tych destylatach, konieczne jest jej usuwanie poprzez obróbkę wodorową w procesach katalitycznych.

Olej opałowy – produkty destylacji ropy naftowej stosowane jako paliwo w instalacjach grzewczych oraz do pieców przemysłowych w celach produkcyjnych i technologicznych. Ze względu na właściwości różni się oleje lekkie, średnie oraz ciężkie.

Mazut (ciężki olej opałowy) – oleista ciecz będąca pozostałością po destylacji niskogatunkowej ropy naftowej w warunkach atmosferycznych (ciśnienie normalne), w temperaturze 250 do 350 [°C]. Składa się z węglowodorów wysokocząsteczkowych. Mazut stosuje się jako paliwo (z uwagi na niską cenę) do okrętowych wolnoobrotowych silników tłokowych, parowych kotłów okrętowych (oraz do rozruchu energetycznych kotłów parowych), kotłów parowych w niektórych modelach parowozów, pieców przemysłowych (np. przy produkcji gipsu) oraz jako surowiec do wyrobu smarów ciekłych i stałych oraz surowiec do krakingu, w celu uzyskania olejów pędnych i benzyn.

Nafta – ciekła frakcja ropy naftowej, będąca mieszaniną węglowodorów, których cząsteczki zawierają 12÷15 atomów węgla. Stosowana jako paliwo lotnicze (pod nazwą „kerozyna” lub „nafta lotnicza”), jako rozpuszczalnik oraz do celów kosmetycznych. Zaletą nafty jako paliwa jest niska cena (naftę otrzymuje się bezpośrednio z procesu destylacji i nie trzeba stosować dalszych zabiegów uszlachetniających), duża ilość energii ze spalania w stosunku do masy i objętości paliwa, wytrzymałość na niskie temperatury oraz stabilność właściwości w dużym przedziale temperatur.

Alkohol – związek organiczny zawierający co najmniej jedną grupę hydroksylową (–OH) połączoną z atomem

Podział ropy naftowej:

- ze względu na ciężar właściwy:
 - lekka (poniżej 878 [kg/m³]);
 - średnia (od 878 do 884 [kg/m³]);
 - ciężka (powyżej 884 [kg/m³]);
- ze względu na skład chemiczny ropy:
 - parafinowa;
 - naftenowa;
 - parafinowo-naftenowa;
 - aromatyczna;
 - parafinowo-naftenowo-aromatyczna;
 - parafinowo-aromatyczna;
- ze względu na zawartość siarki w ropie:
 - niskosiarkowa (poniżej 0.5%);
 - siarkowa (powyżej 0.5%);
- ze względu na zawartość żywic w ropie:
 - małożywiczna (poniżej 17%);
 - żywiczna (od 18 do 35%);
 - wysokożywiczna (powyżej 35%);
- ze względu na zawartość parafiny w ropie:
 - niskoparafinowa (bezparafinowa) (temp. krzepnięcia poniżej –16 [°C]);
 - parafinowa (temp. krzepnięcia od –15°C do +20 [°C]);
 - wysokoparafinowa (temp. krzepnięcia powyżej +20 [°C]).

Tabela 13.7: Wartość opałowa wybranych paliw ciekłych

Nazwa paliwa	Wartość opałowa [MJ/kg]
ropa naftowa	42.3
benzyna	42.0 ÷ 44.0 (w stanie ciekłym)
olej napędowy	42.0 ÷ 44.0 (w stanie ciekłym)
olej opałowy lekki	42.8
olej opałowy średni	42.7
olej opałowy ciężki	40.9
mazut	41.5 ÷ 45.0
nafta	42.0
metanol	22.32
etanol	29.73

węgla. Najprostszymi alkoholami jest metanol (CH_3OH), trujący dla człowieka oraz etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), czyli alkohol spożywczy. Obecnie zastosowanie alkoholu jako paliwa lub dodatku do paliwa jest marginalne, głównie ze względu na wysoki koszt produkcji oraz znacznie niższą od benzyny wartość opałową. Mieszaninę metanolu (70%) z nitrometanem (20%) i innymi dodatkami stosuje się jako paliwo do silników modelarskich.

Biodiesel – paliwo do silników wysokoprężnych produkowane z odnawialnych surowców takich jak oleje roślinne czy tłuszcze zwierzęce. W odróżnieniu od normalnego oleju napędowego, biodiesel jest paliwem biodegradowalnym i nietoksycznym, jego wykorzystanie powoduje znaczne obniżenie emisji szkodliwych substancji do atmosfery. Biodiesel może być mieszany z olejem napędowym lub też używany samodzielnie. Wadą biodiesla jest jego niekorzystne oddziaływanie na gumowe węże i przewody paliwowe w silnikach.

13.4 Paliwa gazowe

Paliwo gazowe – mieszanina wieloskładnikowa gazów palnych i niepalnych, pochodzenia naturalnego lub sztucznego. Najważniejszymi paliwami gazowymi są: gaz ziemny, gaz węglowy, gaz koksowniczy, gaz generatorowy, gaz wodny, gaz świetlny, gaz wielkopieczowy, gazy skroplone oraz biogaz. Paliwa gazowe klasyfikuje się według składu, ciepła spalania i wartości opałowej oraz według liczby Wobbego.

Gaz ziemny – rodzaj paliwa kopalnego pochodzenia organicznego (Tab. 13.8). Pokłady gazu ziemnego występują samodzielnie (w postaci wypełnionych gazem pustych przestrzeni, gazu lupkowego lub hydratów) lub towarzyszą złożom ropy naftowej lub węgla kamiennego (jako tzw. gaz kopalniany). Zawartość składników gazu ziemnego zależy od miejsca wydobycia, jednak głównym składnikiem stanowiącym ponad 90% udziału jest zawsze metan. Oprócz niego mogą występować niewielkie ilości etanu, propanu, butanu i innych związków organicznych i mineralnych (Tab. 13.9). Gaz ziemny jest bezwonny i jest specjalnie nawaniany przed wprowadzeniem do sieci gazowej w celu ułatwienia wykrycia jego obecności w powietrzu. Gaz ziemny jest mniej szkodliwy dla środowiska niż inne źródła energii: emisja CO_2 ze spalania gazu jest do 30% mniejsza niż w przypadku ropy oraz do 60% mniejsza niż w przypadku węgla. Znacznie zredukowana jest także emisja innych substancji, takich jak rtęć, siarka czy dwutlenek azotu.

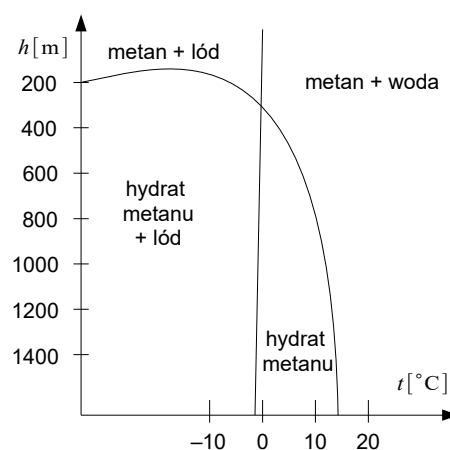
Tabela 13.8: Gazy ziemne

Grupa	Symbol	Symbol podgrupy	Górna liczba Wobbego [MJ/m ³]	Główne składniki	Zastosowanie
zaazotowane	L	Lm	23 ÷ 27	CH_4, N_2	lokalne paliwo rozprowadzane siecią
		Ln	27 ÷ 32.5	CH_4, N_2	
		Ls	32.5 ÷ 37.5	CH_4, N_2	
		Lw	37.5 ÷ 45	CH_4, N_2	
wysokokaloryczne	E		45 ÷ 54	CH_4	paliwo sieciowe dla odbiorców domowych, komunalnych, przemysłowych i do silników

Tabela 13.9: Właściwości węglowodorów gazu ziemnego

Nazwa	Masa cząsteczkowa	Gęstość [kg/m ³]	Wartość opałowa [MJ/m ³]	Zapotrzebowanie powietrza [m ³ /m ³]	Wybuchowość [% gazu]	Temperatura wrzenia [°C]	Liczba oktanowa
Metan	16.05	0.716	35.8	9.5	4.7 – 14.8	– 161.6	100
Etan	30.07	1.356	64.2	16.7	3.2 – 12.5	– 88.6	104
Propan	44.09	2.004	92.7	23.8	2.5 – 9.5	– 42.1	100
i-butan	58.12	2.668	121.9	31.0	1.8 – 8.4	– 11.7	99
n-butan	58.12	2.703	122.5	31.0	1.5 – 8.4	+ 0.5	92
i-pentan	72.15	3.457	152.3	38.1	1.3 – 7.8	+ 27.8	90
n-pentan	72.15	3.457	153.1	38.1	1.3 – 6.9	+ 36.1	64
n-heksan	86.17	3.850	183.3	45.3	1.0 – 6.0	+ 68.7	62
n-heptan	100.20	4.459	217.6	52.7	1.0 – 6.0	+ 98.4	0

Hydraty (wodziany) – krystaliczne złożone kompleksy molekuł powstałe w wyniku fizycznej kombinacji wody i gazów. W przyrodzie najbardziej rozpowszechnione są hydraty metanowe. Mają one postać lodu, z którego po ogrzaniu wydziela się gaz. Udział metanu w hydracie jest wysoki: 164 [m³] metanu na 1 [m³] hydratu. Złoża hydratów znajdują się na stokach oceanicznych i w lądowych regionach wiecznej zmarzliny. Ich światowe zasoby szacuje na 10¹⁶ [m³] metanu (dla porównania zasoby gazu ziemnego w świecie ocenia się na ponad 10¹⁴ [m³]). Ze względu na warunki klimatyczne oraz geologiczne pozyskiwanie metanu z hydratów nie jest obecnie opłacalne. Istotnym problemem związanym z wydobywaniem hydratów metanu jest wąski zakres występowania ich w stanie stabilnym, bez wydzielenia się gazu z lodu (Rys. 13.6).



Rys. 13.6 Warunki występowania hydratów metanu

Tabela 13.10: Gazy wytwarzane metodami przemysłowymi

Grupa	Symbol	Ciepło spalania [MJ/m ³]	Główne składniki	Zastosowanie
niskokaloryczne	Sn	< 9.5	CO, N ₂ , CO ₂ , H ₂	paliwa dla przemysłu, stosowane głównie w miejscu wytwarzania
średniokaloryczne	Ss	9.5 ÷ 28.5	CO, H ₂ , CH ₄ , CO ₂	
wysokokaloryczne	Sw	28.5 ÷ 37.9	CH ₄	

Gaz węglowy – ogólna nazwa gazu otrzymanego w wyniku termicznego rozkładu węgla. W jego skład wchodzi tlenek węgla, dwutlenek węgla, wodór, lekkie węglowodory oraz zanieczyszczenia, np. cyjanowodór czy siarkowodór. Dokładny skład gazu węglowego zależy od rodzaju węgla i warunków jego zgazowania. Stosowany jest do celów opalowych w hutnictwie oraz do produkcji gazu miejskiego. Najczęściej spotykaną odmianą gazu węglowego jest gaz koksowniczy.

Gaz koksowniczy – produkt termicznego rozkładu węgla w temperaturze 950÷1100 [°C] zawierający jako domieszki: benzol surowy (benzen, toluen, ksyleny, tiofen, pirydynę, fenol) oraz amoniak, siarkowodór, związki cyjanowe oraz pył. Po oczyszczeniu, głównymi składnikami gazu koksowniczego są wodór (45÷60%), metan (20÷30%) oraz azot (4÷8%). Wartość opalowa waha się w granicach 16750÷18850 [kJ/m³]. Gaz koksowniczy służy do opalania baterii koksowniczych i pieców martenowskich oraz do syntez chemicznych.

Gaz generatorowy – gaz składający się z tlenku węgla (27÷28%), dwutlenku węgla (5÷8%), wodoru (8.5÷15%), metanu (0.5÷15%) i azotu (45÷53%). Gaz generatorowy otrzymuje się przepuszczając strumień powietrza i pary wodnej przez warstwę rozżarzonego koksu lub innego paliwa stałego, które ulega zgazowaniu. Proces prowadzi się w specjalnych generatorach. Wartość opalowa gazu generatorowego wynosi około 3760÷4600 [kJ/m³]. Poza ogrzewaniem urządzeń technicznych, gaz generatorowy stosowany jest jako surowiec – w mieszaninie z gazem wodnym – do otrzymywania amoniaku.

Gaz wodny – gaz zawierający tlenek węgla (40%), dwutlenek węgla (6%), wodór (50%) oraz azot i węglowodory. Gaz wodny otrzymuje się przepuszczając strumień pary wodnej przez warstwę paliwa stałego (np. rozżarzonego węgla). Produkcja gazu wodnego w generatorach może odbywać się okresowo, na przemian z wytwarzaniem gazu generatorowego, lub w sposób ciągły, przez zgazowanie paliwa mieszaniną pary wodnej i tlenu. Wartość opalowa gazu wodnego wynosi 10000÷10900 [kJ/m³]. Gaz wodny służy do ogrzewania w instalacjach przemysłowych oraz do wielu syntez (np. amoniaku, alkoholi).

Gaz świetlny (miejski) – mieszanina gazu węglowego lub gazu ziemnego oraz gazu generatorowego lub wodnego. W skład gazu miejskiego wchodzi metan (17÷20%), wodór (50÷55%), tlenek węgla (12÷24%) oraz dwutlenek węgla (3%). Wartość opalowa wynosi około 17580÷18000 [kJ/m³]. Gaz miejski jest silnie trujący ze względu na zawartość tlenku węgla. Stosowany jako czynnik grzewczy, dawniej do oświetlania (stąd nazwa).

Gaz skroplony (LPG – Liquid Petroleum Gas) – mieszanina węglowodorów (C₃ i C₄), pozyskiwana ze złóż gazu ziemnego, zwykle na początku uruchamiania nowego odwiertu, lub też jako produkt uboczny przy rafinacji ropy naftowej. W skali światowej szacuje się, że prawie 60% globalnej produkcji LPG pochodzi z wydobywania

naturalnego, zaś pozostała część z procesów rafineryjnych. LPG w temperaturze pokojowej przy normalnym ciśnieniu ma postać gazu. Ulega on skropleniu w temperaturze pokojowej gdy ciśnienie wynosi od 2.2 do 4 [atm]. Do butli jest pompowany przy ciśnieniu rzędu 6 [atm]. Aby uniknąć rozerwania butli przez rozszerzającą się przy zmianie temperatury ciecz, butle, w których przechowuje się i transportuje gazy skroplone, napelnia się zwykle do 80% lub 85% objętości. LPG jest paliwem czystym i bezpiecznym dla środowiska. Jest także najbardziej wszechstronnym źródłem energii. Główne informacje o gazach skroplonych zestawiono w Tabeli 13.11.

Tabela 13.11: Gazy skroplone

Grupa	Symbol	Zawartość podstawowych składników	Główne składniki	Zastosowanie
butan techniczny	B	$C_4 \geq 95\%$	butan (C_4H_{10})	urządzenia turystyczne
propan-butan	B/P	$18\% \leq C_3 \leq 55\%$ $C_4 \geq 45\%$	butan i propan	odbiorcy domowi, komunalni i silniki
propan techniczny	P	$C_3 \geq 90\%$	propan (C_3H_8)	paliwo sieciowe dla odbiorców sieciowych, komunalnych, przemysłowych oraz do silników

Gaz wielkopiecowy – produkt uboczny wytwarzany podczas procesów wielkopiecowych. W skład gazu wielkopiecowego wchodzi dwutlenek węgla ($9 \div 16\%$), tlenek węgla ($23 \div 30\%$), wodór ($0.5 \div 4\%$), azot ($52 \div 64\%$) oraz metan (1%). Skład ten zmienia się w zależności od zawartości wsadu wielkopiecowego. Z tony surowki wydziela się około 4000 [m^3] gazu wielkopiecowego. Wartość opałowa gazu wynosi $3350 \div 3700$ [kJ/m^3]. Gaz stosowany jest do opalania nagrzewnic wielkopiecowych oraz baterii koksowniczych. Stanowi podstawę gospodarki cieplnej hut.

Biogaz – produkt fermentacji anaerobowej związków pochodzenia organicznego (np. ścieki, m.in. ścieki cukrownicze, odpady komunalne, odchody zwierzęce, gnojowica, odpady przemysłu rolno-spożywczego, biomasa) a częściowo także ich rozpadu gnilnego, powstający w biogazowni.

13.5 Oznaczanie zawartości wilgoci paliw stałych

Zawartość wilgoci w paliwach stałych oznacza się metodami bezpośrednimi (metody suszarkowe, destylacyjne, ekstrakcyjne, gazometryczne) lub pośrednimi (metody wykorzystujące absorpcję mikrofal, pomiar stałej dielektrycznej, pomiar przewodnictwa cieplnego, pomiar przewodnictwa elektrycznego). Zawartość wilgoci podaje się w procentach w odniesieniu do masy próbki.

13.5.1 Oznaczanie zawartości wilgoci paliw stałych metodą suszarkową

Istotą metody jest pomiar ubytku masy powstały w wyniku odparowania wody z badanej próbki. Wilgoć analityczną paliwa (na ogół równą wilgoci higroskopijnej) w stanie powietrznosuchym oznacza się poprzez suszenie próbki w temperaturze $105 \div 110$ [$^{\circ}C$] w suszarce elektrycznej z termostaticzną regulacją temperatury. Czas suszenia powinien wynosić około 60 minut. Zawartość wilgoci w próbce oblicza się za wzoru

$$W^a = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100\% \quad , \quad (13.9)$$

gdzie: m_1 - masa naczynka z próbką paliwa przed suszeniem [g], m_2 - masa naczynka z próbką paliwa po suszeniu [g], m_0 - masa naczynka pustego [g].

W metodzie suszarkowej powinno się wykonać dwa równoległe oznaczenia. Różnica między wynikami oznaczeń nie powinna przekraczać 0.3% wartości bezwzględnej. Istotne jest też, aby przed pomiarem wysuszyć również naczynka wagowe, gdyż wilgoć na nich osiadła może wpłynąć na uzyskany wynik. Suszenie naczynek wagowych wykonuje się w temperaturze $105 \div 110$ [$^{\circ}C$] przez około 45 minut.

Metoda suszenia w atmosferze powietrza nie może być stosowana do łatwo utleniających się paliw stałych (np. młody genetycznie węgiel kamienny i węgiel brunatny), ponieważ efekt zmiany masy spowodowany utlenianiem będzie wpływał na wynik oznaczania wilgoci. Dla tych paliw można stosować suszenie w atmosferze gazu obojętnego (np. azotu lub argonu) lub też metodą destylacyjną.

13.5.2 Oznaczanie zawartości wilgoci paliw stałych metodą destylacyjną

W metodzie destylacyjnej badaną próbkę paliwa umieszcza się w kolbie i zalewa określoną ilością cieczy nie mieszającej się z wodą, najczęściej wybranym rozpuszczalnikiem organicznym (toluenum lub ksylenem). Ogrzewając kolbę odparowuje się wodę zawartą w paliwie wraz z parami rozpuszczalnika. Po ochłodzeniu i skropleniu par, kondensat splywa do kalibrowanego odbieralnika. Otrzymuje się w nim wyraźną granicę podziału między wodą i rozpuszczalnikiem i z objętości wody i masy próbki paliwa określa się zawartość wilgoci

$$W^a = \frac{V_w}{m_p} \cdot 100\% \quad , \quad (13.10)$$

gdzie: V_w - objętość oddestylowanej wody [cm^3], m_p - masa próbki paliwa [g].

13.5.3 Oznaczanie zawartości wilgoci paliw stałych metodą ekstrakcyjną

W metodzie ekstrakcyjnej wodę zawartą w paliwie ekstrahuje się za pomocą rozpuszczalników organicznych (np. bezwodnego metanolu), a następnie określa się jej ilość na drodze miareczkowania.

Miareczkowanie to czynność polegająca na dodawaniu titranta (roztworu zawierającego reagent o znanym stężeniu), do roztworu zawierającego jeden lub więcej oznaczanych składników. Roztwór titranta dodaje się z biurety stopniowo, małymi porcjami (miarami), stąd nazwa – analiza miareczkowa. Aby móc oznaczyć daną substancję w roztworze trzeba znaleźć sposób, który pozwoli łatwo wyznaczyć punkt, w którym cały oznaczany składnik przereagował z titrantem. W tym punkcie należy zakończyć miareczkowanie i zmierzyć (odczytać na biurecie) objętość titranta. Punkt miareczkowania (objętość titranta), który odpowiada (teoretycznie) stechiometrycznemu przereagowaniu oznaczanego składnika z dodawanym titrantem nazywa się punktem równoważności.

13.5.4 Oznaczanie zawartości wilgoci paliw stałych metodą gazometryczną

W metodzie gazometrycznej próbkę badanego paliwa miesza się z substancjami, które w reakcji z wodą dają składniki gazowe (np. karbid reagując z wodą tworzy acetylen). Miarą zawartości paliwa w badanej próbce jest ilość wydzielonego gazu.

13.5.5 Oznaczanie zawartości wilgoci paliw stałych metodami pośrednimi

Metody pośrednie dają z reguły wyniki obarczone większym błędem niż metody bezpośrednie, są jednak znacznie szybsze i umożliwiają zdalny pomiar wilgotności paliw. Z metod pośrednich najczęściej stosowana jest metoda mikrofalowa lub dielektryczna.

W metodzie mikrofalowej wykorzystuje się oddziaływanie wody zawartej w paliwie na wielkość adsorpcji mikrofal (fal o długości kilku centymetrów).

Metoda dielektryczna wykorzystuje zjawisko zmiany pojemności kondensatora przy zmianie substancji (dielektryka) umieszczonego między okładkami tego kondensatora. Znając różnice między stałą dielektryczną oznaczanej próbki a stałą dielektryczną wody można określić zawartość wilgoci.

13.5.6 Oznaczanie zawartości popiołu paliw stałych

Zawartość popiołu można oznaczać metodą powolnego spopielenia, stosowaną do wszystkich paliw, lub metodami szybkiego i bardzo szybkiego (w tlenie) spopielenia, stosowanymi do węgla kamiennego i karbonizatów.

13.5.7 Oznaczanie zawartości popiołu metodą powolnego spopielenia

Istotą metody jest podgrzanie próbki paliwa do temperatury, w której substancje mineralne ulegną przemianie.

W metodzie powolnego spopielenia odważone naczynko z próbką wstawia się do zimnego elektrycznego pieca mufowego i ogrzewa się go tak, aby po 30 minutach osiągnąć temperaturę 500 [°C], a po następnych 30÷50 minutach 815±10 [°C]. W tej temperaturze pozostawia się próbkę przez 90 minut. Następnie naczynko wyjmuje się z pieca, oziębia do temperatury otoczenia i waży na wadze analitycznej. Ilość popiołu w próbce analitycznej oblicza się w procentach ze wzoru

$$A^a = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100\% \quad , \quad (13.11)$$

gdzie: A^a - zawartość popiołu w próbce paliwa [%], m_1 - masa naczynka z próbką paliwa stałego [g], m_2 - masa naczynka z popiołem pozostałym po spaleniu próbki [g], m_0 - masa pustego naczynka [g].

13.5.8 Wyznaczanie zawartości popiołu metodą szybkiego spopielenia

W metodzie szybkiego spopielenia naczynko z próbką paliwa stałego umieszcza się na brzegu nagrzanego pieca i po 10 minutach przesuwa stopniowo do strefy właściwego żarzenia, w której pozostawia się próbkę przez 35 minut.

W metodzie bardzo szybkiego spopielenia próbkę wprowadza się stopniowo do nagrzanego pieca mufowego (tak, jak w metodzie szybkiego spopielenia), a następnie po zamknięciu drzwiczek pieca, wprowadza się do niego tlen. Spopielenie w tych warunkach trwa 10 minut.

13.6 Wyznaczanie ciepła spalania i wartości opałowej paliw

Metody wyznaczania ciepła spalania i wartości opałowej dzielą się na:

- pośrednie – w których szukane wielkości wyznaczane są na podstawie obliczeń bazujących na reakcjach chemicznych (warunkiem jest tu dokładna znajomość składu chemicznego paliwa);
- bezpośrednie – w których szukane wielkości wyznaczane się na podstawie bilansów kalorymetrycznych. Ciepło wytworzone przy spalaniu całkowitym i zupełnym określonej ilości paliwa przekazywane jest podczas pomiaru do określonej masy wody chłodzącej co wywołuje przyrost jej temperatury. Do wyznaczania ciepła spalania paliw stałych stosuje się bombę kalorymetryczną, paliw ciekłych i gazowych, przepływowy kalorymetr Junkersa.

13.6.1 Wyznaczanie ciepła spalania i wartości opałowej paliw ciekłych i gazowych

W przypadku paliw płynnych, do bezpośredniego wyznaczenia ciepła spalania wykorzystuje się bilans cieplny w układzie otwartym. Zgodnie z I Zasadą Termodynamiki dla ustalonych układów otwartych

$$\Delta H = Q + L_t \quad . \quad (13.12)$$

Ponieważ żadna praca nie jest w układzie wykonywana, to dostarczone ciepło (ciepło spalania) powoduje zmianę entalpii przepływających przez układ strumieni, a zatem

$$Q = \sum H_{dop} - \sum H_{odp} \quad , \quad (13.13)$$

gdzie: Q - ciepło doprowadzone do układu [J], $\sum H_{dop}$ - suma entalpii wszystkich dopływających strumieni mas [J], $\sum H_{odp}$ - suma entalpii wszystkich odpływających strumieni mas [J].

Spalanie zachodzić może przy stałym ciśnieniu lub przy stałej objętości, przy czym różnica w wynikach nie przekracza zwykle 1.25% (z tego powodu rzadko rozróżnia się te dwa przypadki). W układach otwartych wyznacza się ciepło spalania przy stałym ciśnieniu. Ponieważ przy stałym ciśnieniu ciepła właściwe dla powietrza i dla spalin mają zbliżone wartości, można przyjąć że spełnienie warunku ochłodzenia spalin do temperatury otoczenia oznacza równość entalpii gazów dopływających (paliwo i utleniacz) i odpływających (spaliny).

Ciepło spalania i wartość opałową dla paliw gazowych określa się dla jednostki objętości w warunkach normalnych ($p_N = 101325$ [Pa] i $T_N = 273.15$ [K]). Ponieważ zazwyczaj warunki pomiaru nie są identyczne z warunkami normalnymi, należy skorzystać z faktu, że masa określonej próbki paliwa w różnych warunkach jest stała. Zgodnie z równaniem stanu gazu idealnego, masa gazu w dowolnych warunkach wynosi

$$m = \frac{p \cdot V}{R_i \cdot T} \quad , \quad (13.14)$$

zaś w warunkach normalnych (oznaczonych tu indeksem dolnym N)

$$m_N = \frac{p_N \cdot V_N}{R_i \cdot T_N} \quad . \quad (13.15)$$

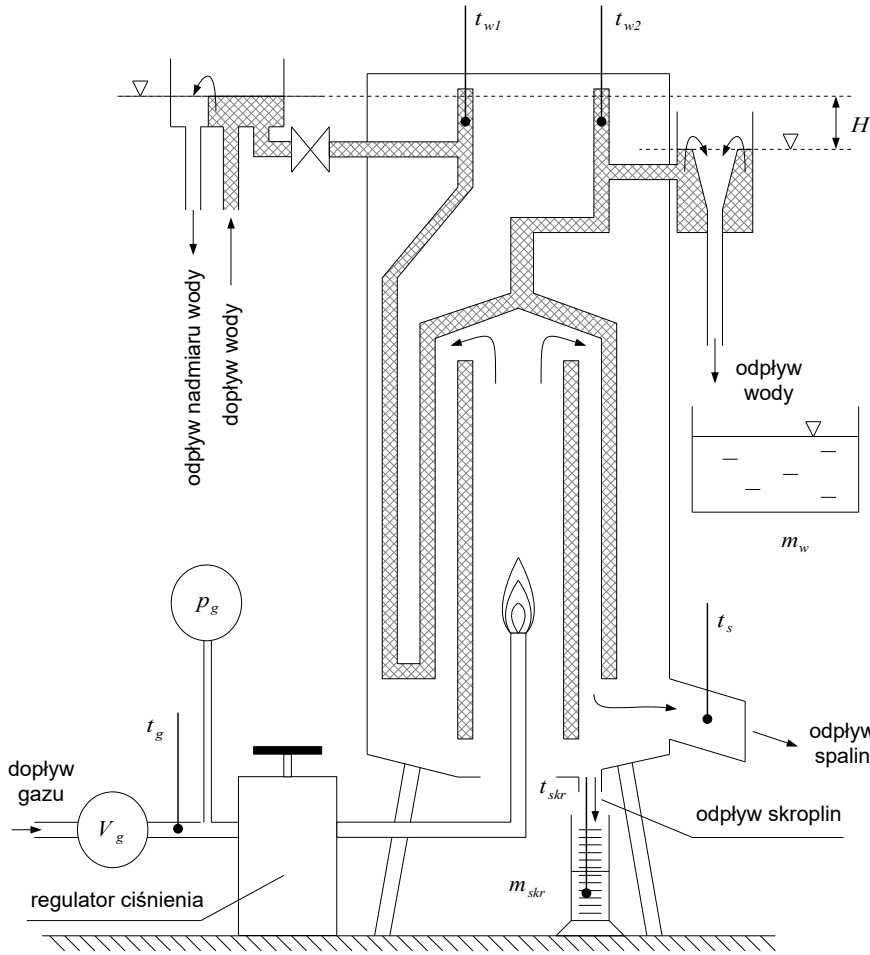
Po przyrównaniu wzorów na masę i przekształceniu, otrzyma się formułę na objętość w warunkach normalnych

$$V_N = \frac{p}{p_N} \cdot V \cdot \frac{T_N}{T} \quad . \quad (13.16)$$

Do wyznaczania ciepła spalania i wartości opałowej paliw gazowych i ciekłych służy przepływowy kalorymetr Junkersa (Rys. 13.7). W przypadku gazów, badany gaz dopływa do gazomierza mokrego wypełnionego wodą (gaz, wskutek przejścia przez gazomierz mokry nasycony jest parą wodną – spalany gaz jest więc gazem wilgotnym). Gazomierz wskazuje objętość spalonego gazu V_g . Mierzac dodatkowo na wylocie z gazomierza ciśnienie gazu p_g oraz jego temperaturę t_g , wyznaczyć można objętość normalną V_N . Gaz przepływa następnie przez dzwonowy regulator ciśnienia, zapewniający stałe nadciśnienie gazu dopływającego do palnika. Zalecane jest takie dobranie natężenia przepływu gazu, aby ilość ciepła wydzielonego w kalorymetrze w ciągu godziny nie przekroczyła 3700÷4200 [kJ]. Płomień palnika powinien być spokojny, nieświecący i niebieski. Gdy płomień jest świecący świadczy to o spalaniu niezupełnym. Palnik powinien być umieszczony jak najwyżej i możliwie w osi komory spalania. Woda chłodząca dopływa z pewnym nadmiarem do naczynia przelewowego, w którym utrzymuje się stały poziom. Przepływ wody należy wyregulować za pomocą zaworu regulującego tak, aby przyrost temperatury wody po przejściu przez kalorymetr nie przekraczał 10÷12 [°C]. Po przepłynięciu przez naczynie przelewowe woda omywa termometr wskazując temperaturę t_{w1} .

Woda przepływając przez labirynt odbiera ciepło od spalin przez ściankę komory spalania. Na wypływie z kalorymetru temperatura wody wylotowej jest wyższa i wynosi t_{w2} . Na odpływie umieszczone jest drugie naczynie przelewowe, które zapewnia w tym miejscu stałość poziomu wody. Dzięki stałej różnicy poziomów H , w czasie przeprowadzania pomiaru występuje stałe natężenie przepływu wody. Podczas pomiarów spala się 10 [m³] gazu. Wodę wypływającą z kalorymetru gromadzi się w tym czasie w oddzielnym naczyniu, a następnie waży aby określić jej masę m_w .

W przypadku paliw ciekłych pomiar przeprowadza się podobnie, z tym że stosuje się inne rodzaje palników, a do wzorów obliczeniowych zamiast objętości V_N wstawia się masę zużytego paliwa m_c . Masę mierzy się stawiając naczynie z paliwem na wadze i obserwując zmianę wskazań w okresie przeprowadzania pomiaru.

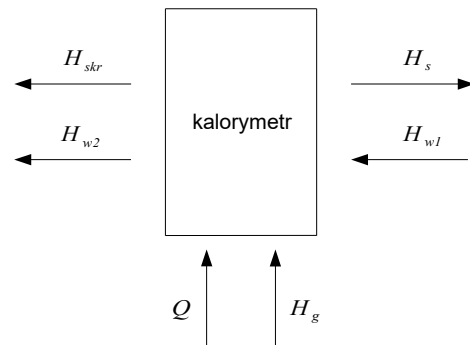


Rys. 13.7 Uproszczony schemat kalorymetru Junkersa

Po rozpisaniu, bilans energii dla kalorymetru Junkersa w stanie ustalonym ma postać (Rys. 13.8):

$$Q + (H_{w1} - H_{w2}) + H_g - H_s - H_{skr} = 0 \quad (13.17)$$

gdzie: Q - ciepło dostarczone do układu [J], H_{w1} - entalpia wody chłodzącej na wlocie [J], H_{w2} - entalpia wody chłodzącej na wylocie [J], H_g - entalpia gazów dopływających (paliwa i utleniacza) [J], H_s - entalpia gazów odpływających (spalin) [J], H_{skr} - entalpia skroplin [J].



Rys. 13.8 Schemat bilansu energetycznego w kalorymetrze Junkersa

Uwzględniając początkowe założenie o równości entalpii gazów dopływających i odpływających, równanie (13.17) uprości się do postaci

$$Q + (H_{w1} - H_{w2}) - H_{skr} = 0 \quad (13.18)$$

Ciepło dostarczone do układu

$$Q = Q_s \cdot V_N \quad (13.19)$$

gdzie: Q_s - ciepło spalania [J/m³], V_N - objętość normalna [m³].

Różnica entalpii wody chłodzącej na wlocie i wylocie

$$H_{w1} - H_{w2} = m_w \cdot c_w \cdot (t_{w2} - t_{w1}) \quad , \quad (13.20)$$

gdzie: m_w - masa wody, jaka przepłynęła przez płaszcz chłodzący w czasie spalania próbki paliwa [kg],
 c_w - ciepło właściwe wody, równe 4186 [J/(kg·K)], t_{w1} - temperatura wody chłodzącej na wlocie [°C],
 t_{w2} - temperatura wody chłodzącej na wylocie [°C].

Entalpia skroplin na wylocie układu

$$H_{skr} = m_{skr} \cdot c_{skr} \cdot t_{skr} \quad , \quad (13.21)$$

gdzie: m_{skr} - masa skroplin [kg], c_{skr} - ciepło właściwe skroplin [J/(kg·K)], t_{skr} - temperatura skroplin [°C].

Podstawiając wzór (13.18) do (13.19) i przekształcając, uzyskuje się wzór umożliwiający obliczenie ciepła spalania

$$Q_s = \frac{Q}{V_N} = \frac{H_{skr} - (H_{w1} - H_{w2})}{V_N} \quad . \quad (13.22)$$

Wzór ten często dodatkowo się upraszcza, wprowadzając założenie o znikomo małym wpływie entalpii skroplin na wynik, wówczas

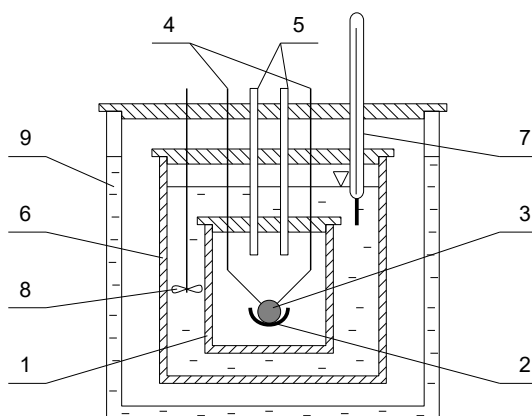
$$Q_s = \frac{H_{w2} - H_{w1}}{V_N} = \frac{m_w \cdot c_w \cdot (t_{w2} - t_{w1})}{V_N} \quad . \quad (13.23)$$

Znając ciepło spalania, można następnie obliczyć wartość opałową badanego paliwa

$$W = Q_s - r_{H_2O} \cdot \frac{m_{skr}}{V_N} \quad . \quad (13.24)$$

13.6.2 Wyznaczanie ciepła spalania i wartości opałowej paliw stałych

W przypadku paliw stałych do bezpośredniego wyznaczenia ciepła spalania wykorzystuje się bilans cieplny w układzie zamkniętym. W metodzie zakłada się, że ciepło spalania paliwa równa się ciepłu pobranemu przez znajdującą się w kalorymetrze wodę.



Rys. 13.9 Schemat bomb kalorymetrycznej:
 1 – bomba kalorymetryczna, 2 – tygiel,
 3 – próbka paliwa, 4 – elektrody, 5 – króćce,
 6 – kalorymetr, 7 – termometr, 8 – mieszałko,
 9 – płaszcz kalorymetru

Schemat typowego układu pomiarowego przedstawiono na Rys. 13.9. Najważniejszym elementem układu, w którym następuje gwałtowne (wybuchowe) spalanie, jest bomba kalorymetryczna (1). Jest to zbiornik wysokociśnieniowy, wykonany ze specjalnej stali, o pojemności około 150÷250 [cm³]. Aby zapewnić bezpieczeństwo, zbiornik musi wytrzymać ciśnienie co najmniej 15 [MPa] i musi być regularnie na takie ciśnienie testowany. W pokrywie zbiornika znajdują się dwie elektrody (4), doprowadzające napięcie do żarnika

wprasowanego w badaną próbkę (3) oraz dwa króćce (5): do doprowadzania tlenu z butli oraz do odprowadzania spalin. Próbkę przygotowuje się w specjalnej prasie, a następnie umieszcza wewnątrz bomby w tygielku (2). Bomba umieszczona jest w kalorymetrze (6), w którym to znajduje się znana ilość wody destylowanej, najczęściej jest to 10 [cm³]. Pomiar temperatury wody odbywa się za pomocą bardzo dokładnego termometru (7). Równomierny rozkład temperatury uzyskuje się za pomocą mieszadła (8). Aby zminimalizować straty ciepła do otoczenia, całość umieszcza się dodatkowym, wypełnionym wodą, płaszczu (9).

Zgodnie z I Zasadą Termodynamiki dla układów zamkniętych

$$\Delta U = Q + L \quad , \quad (13.25)$$

gdzie: ΔU - zmiana energii wewnętrznej [J], Q - ciepło [J], L - praca [J].

Jeżeli obszarem bilansowania jest woda w kalorymetrze, to żadna praca nie jest wykonywana, a zmiana energii wewnętrznej znajdującej się w kalorymetrze wody zależy tylko od dostarczonego ciepła

$$\Delta U = Q \quad . \quad (13.26)$$

Szukane ciepło spalania równe jest zmianie energii wewnętrznej wody w kalorymetrze

$$Q = \Delta U = m_w \cdot c_w \cdot \Delta t \quad , \quad (13.27)$$

gdzie: m_w - masa wody znajdującej się w kalorymetrze [kg], c_w - ciepło właściwe wody [J/(kg·K)],
 Δt - przyrost temperatury wody [°C].

14 Analiza spalin

14.1 Wprowadzenie

Spaliny – mieszanina gazów powstających w procesie spalania paliwa stałego, ciekłego lub gazowego.

W skład spalin wchodzi, w ilościach zależnych od rodzaju paliwa i warunków spalania:

- produkty reakcji chemicznej utleniania paliwa w spalaniu zupełnym,
- produkty reakcji chemicznej utleniania paliwa w spalaniu niezupełnym,
- produkty reakcji chemicznej syntezy pomiędzy substancjami chemicznymi znajdującymi się w obszarze działania reakcji utleniania,
- niewykorzystana część substancji aktywnych paliwa w postaci gazowej lub pary,
- substancje nieaktywne paliwa w postaci gazowej lub pary,
- gazy obojętne, np. niepalne składniki powietrza,
- tlen.

Stechiometria – dział chemii zajmujący się stosunkami ilościowymi przemian związków chemicznych zachodzących w czasie reakcji chemicznych. Stechiometria zajmuje się ustaleniem w jakich proporcjach ilościowych reagują z sobą związki chemiczne i jakie są proporcje substratów do produktów. Proporcje te wylicza się na podstawie równań chemicznych analizowanych reakcji oraz znajomości mas cząsteczkowych substratów i produktów.

Współczynnik nadmiaru powietrza – stosunek ilości powietrza (tlenu O_2) rzeczywiście doprowadzonego do spalania, do teoretycznej ilości powietrza (tlenu O_2), wynikającej z zależności stechiometrycznych

$$\lambda = \frac{L_r}{L_t} = \frac{O_r}{O_t} \quad , \quad (14.1)$$

gdzie: λ - współczynnik nadmiaru powietrza [-], L_r - rzeczywista ilość powietrza doprowadzona do układu [m^3 powietrza/ m^3 paliwa], L_t - teoretyczna ilość powietrza wynikająca z zależności stechiometrycznych [m^3 powietrza/ m^3 paliwa], O_r - rzeczywista ilość tlenu doprowadzona do układu [m^3 tlenu/ m^3 paliwa], O_t - teoretyczna ilość tlenu wynikająca z zależności stechiometrycznych [m^3 tlenu/ m^3 paliwa].

Poprawnie dobrany współczynnik nadmiaru powietrza powoduje, że produktami spalania są głównie dwutlenek węgla i para wodna. Zbyt mały współczynnik nadmiaru powietrza (spalanie niezupełne z niedomiarem powietrza) powoduje, że nie zostaje wykorzystana cała energia zawarta w paliwie, a w spalinach pojawiają się nadmierne ilości tlenu węgla i innych gazów palnych (w warunkach rzeczywistych w spalinach zawsze występują pewne ilości składników palnych). Zbyt duży współczynnik nadmiaru powietrza powoduje wzrost straty wylotowej (wzrost entalpii spalin).

Optymalna wartość współczynnika λ w spalaniu przemysłowym powinna wynosić:

- 1.1÷1.15 w przypadku spalania paliw gazowych,
- 1.15÷1.25 w przypadku spalania paliw ciekłych rozpylonych,
- 1.25÷1.3 w przypadku spalania paliw stałych sproszkowanych,
- 1.4÷1.8 w przypadku spalania stałych paliw niesproszkowanych, dla różnych rodzajów palenisk.

W przypadku silników współczynnik nadmiaru powietrza wynosi:

- 0.85÷1.15 dla silników z zapłonem iskrowym,
- 1.15÷1.65 dla silników z zapłonem samoczynnym,
- 1.7÷2.0 dla silników z doładowaniem,
- 2.5 – 3.5 dla turbin gazowych.

Podstawowym wskaźnikiem informującym o procesie spalania jest udział objętościowy dwutlenku węgla w spalinach

$$Y_{CO_2} = \frac{V_{CO_2}}{V_{ss}} \cdot 100\% \quad , \quad (14.2)$$

gdzie: Y_{CO_2} - objętościowy udział dwutlenku węgla w spalinach [$m^3 CO_2 / m^3$ paliwa], V_{CO_2} - objętość dwutlenku węgla w próbce spalin [m^3], V_{ss} - objętość próbki suchych spalin [m^3].

W ogólnym przypadku, dla $\lambda > 1$, objętość próbki suchych spalin jest sumą objętości teoretycznej, wynikającej z zależności stechiometrycznych, oraz objętości nadmiaru dostarczonego powietrza

$$V_{ss} = V_{ss,t} + \Delta L = V_{ss,t} + (L_r - L_t) \quad (14.3)$$

lub

$$V_{ss} = V_{ss,t} + \left(\frac{L_r - L_t}{L_t} \right) \cdot L_t = V_{ss,t} + (\lambda - 1) \cdot L_t \quad , \quad (14.4)$$

gdzie: $V_{ss,t}$ - teoretyczna objętość próbki suchych spalin [m^3].

Dla $\lambda = 1$ rzeczywista objętość suchych spalin równa jest objętości teoretycznej.

Maksymalnie możliwa zawartość dwutlenku węgla w spalinach wystąpi przy spalaniu całkowitym i zupełnym paliwa, przy współczynniku nadmiaru powietrza równym jedności

$$Y_{CO_2}^{max} = \frac{V_{CO_2}}{V_{ss,t}} \cdot 100\% \quad , \quad (14.5)$$

gdzie: $Y_{CO_2}^{max}$ - maksymalny objętościowy udział dwutlenku węgla w spalinach [$m^3 CO_2 / m^3$ paliwa].

Stosunek maksymalnego objętościowego udziału dwutlenku węgla do udziału rzeczywistego

$$\frac{Y_{CO_2}^{max}}{Y_{CO_2}} = \frac{V_{ss}}{V_{ss,t}} = \frac{V_{ss,t} + (\lambda - 1) \cdot L_t}{V_{ss,t}} = 1 + (\lambda - 1) \cdot \frac{L_t}{V_{ss,t}} = \lambda \cdot \frac{L_t}{V_{ss,t}} \quad . \quad (14.6)$$

Dla paliw stałych i ciekłych można przyjąć, że

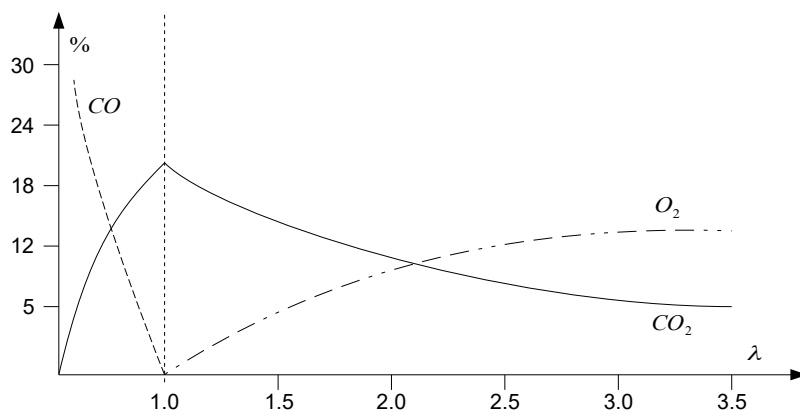
$$\frac{L_t}{V_{ss,t}} = 1 \quad , \quad (14.7)$$

wówczas

$$\lambda = \frac{Y_{CO_2}^{max}}{Y_{CO_2}} \quad . \quad (14.8)$$

Na Rys. (14.1) przedstawiono przebieg zmian zawartości CO, CO₂ i O₂ w spalinach w funkcji współczynnika nadmiaru powietrza λ dla spalania czystego węgla. Z rysunku wynika, że pomiar wyłącznie dwutlenku węgla w spalinach nie wystarcza do wyznaczenia współczynnika nadmiaru powietrza, ponieważ tej samej zawartości CO₂ odpowiadają dwie wartości λ . Podobnie, niewykrycie w spalinach tlenu nie daje odpowiedzi na pytanie, z jakim niedomiarem powietrza przebiega proces spalania. W rzeczywistym palenisku przebieg spalania jest jeszcze bardziej złożony, ponieważ tlen jawia się w spalinach przy $\lambda < 1$, a przy $\lambda > 1$ nadal występuje

tlenek węgla.



Rys. 14.1 Przebieg krzywych zawartości CO, CO₂ i O₂ w spalinach w funkcji współczynnika nadmiaru powietrza, przy spalaniu czystego węgla w warunkach idealnych

Zgodnie z definicją, współczynnik nadmiaru powietrza

$$\lambda = \frac{O_r}{O_t} = \frac{Y_{O_2,r}}{Y_{O_2,t}} \quad (14.9)$$

gdzie: $Y_{O_2,r}$ - rzeczywisty udział objętościowy tlenu w powietrzu dostarczonym do spalania [-],
 $Y_{O_2,t}$ - teoretyczny udział objętościowy tlenu potrzebnego do spalania [-].

W przypadku spalania z nadmiarem powietrza, część tlenu nie zostaje zużyta i znajduje się w spalinach, a zatem

$$Y_{O_2,r} = Y_{O_2,t} + Y_{O_2} \quad (14.10)$$

gdzie Y_{O_2} jest udziałem objętościowym tlenu w spalinach (nadmiarem) [-].

Wstawiając przekształcony wzór (14.10) do mianownika formuły (14.9) uzyska się wyrażenie

$$\lambda = \frac{Y_{O_2,r}}{Y_{O_2,r} - Y_{O_2}} \quad (14.11)$$

Ponieważ tlen potrzebny do spalania dostarcza się zazwyczaj z powietrza atmosferycznego, dla którego

$$\frac{Y_{O_2}}{Y_{N_2}} \approx \frac{21}{79} \quad (14.12)$$

to znając zawartość azotu w spalinach (Y_{N_2}), wnioskować można o ilości tlenu w tymże powietrzu

$$Y_{O_2} \approx \frac{21}{79} \cdot Y_{N_2} \quad (14.13)$$

Powyzszą zależność wstawić można do wzoru (14.11). Stosując dalsze przekształcenia

$$\lambda = \frac{\frac{21}{79} \cdot Y_{N_2}}{\frac{21}{79} \cdot Y_{N_2} - Y_{O_2}} = \frac{Y_{N_2}}{Y_{N_2} - \frac{79}{21} \cdot Y_{O_2}} = \frac{1}{1 - \frac{79}{21} \cdot \frac{Y_{O_2}}{Y_{N_2}}} \quad (14.14)$$

lub

$$\lambda = \frac{21}{21 - 79 \cdot \frac{Y_{O_2}}{Y_{N_2}}} \quad (14.15)$$

Powyższy wzór słuszny jest jedynie dla spalania zupełnego. W przypadku spalania niezupełnego, w spalinach oprócz tlenu, azotu i dwutlenku węgla występuje jeszcze tlenek węgla. Zgodnie z równaniem stechiometrycznym



do dopalenia jednostki tlenku węgla potrzeba pół jednostki tlenu. Oznacza to, że znając udział tlenku węgla w spalinach określić można ilość powietrza potrzebną do jego dopalenia. Dopalenie tlenku węgla spowodowałoby zmniejszenie zawartości tlenu w spalinach. Po uwzględnieniu obecności tlenku węgla w spalinach, wzór na współczynnik nadmiaru powietrza przyjmie postać

$$\lambda = \frac{21}{21 - 79 \cdot \frac{Y_{O_2} - \frac{1}{2} \cdot Y_{CO}}{Y_{N_2}}} \quad , \quad (14.17)$$

gdzie Y_{CO} jest udziałem objętościowym tlenku węgla w spalinach [-].

W analogiczny sposób uwzględnić można obecność w spalinach wodoru, metanu lub innych składników palnych. Przykładowo dla wodoru, dla którego równanie stechiometryczne ma postać



współczynnik nadmiaru powietrza ulegnie następującej korekcie

$$\lambda = \frac{21}{21 - 79 \cdot \frac{Y_{O_2} - \frac{1}{2} \cdot (Y_{CO} + Y_{H_2})}{Y_{N_2}}} \quad . \quad (14.19)$$

Dotychczasowe rozważania prowadzone były przy założeniu, że cały azot obecny w spalinach pochodzi z powietrza dostarczonego do spalania. Jeśli tak nie jest, należy wprowadzić kolejną poprawkę.

W literaturze istnieje wiele wzorów służących do obliczania współczynnika nadmiaru powietrza, uzależnionych od rodzaju paliwa oraz warunków spalania.

Współczynnik ekwiwalencji – odwrotność współczynnika nadmiaru powietrza

$$\phi = \frac{1}{\lambda} \quad . \quad (14.20)$$

Nadmiar powietrza – stosunek różnicy całkowitej ilości powietrza dostarczonego do spalania i ilości teoretycznie potrzebnej do tej ostatniej wielkości, wyrażony w procentach

$$n = \frac{L_r - L_t}{L_t} \cdot 100\% = \left(\frac{L_r}{L_t} - 1 \right) \cdot 100\% = (\lambda - 1) \cdot 100\% \quad . \quad (14.21)$$

Teoretyczne zapotrzebowanie tlenu – ilość tlenu przypadająca na jednostkę paliwa w stechiometrycznej mieszance palnej.

Dla paliw stałych (zawierających węgiel, wodór, siarkę i tlen) teoretyczne zapotrzebowanie tlenu oblicza się ze

wzoru

$$O_t = \frac{8}{3} \cdot Y_C + 8 \cdot Y_{H_2} + 1 \cdot Y_S - Y_{O_2} \quad (14.22)$$

Współczynniki stojące przy udziałach objętościowych poszczególnych składników paliwa pochodzą z zależności stechiometrycznych. Warto zwrócić uwagę, że tlen znajdujący się w paliwie jest również wykorzystywany do reakcji, wskutek czego maleje zapotrzebowanie na tlen z zewnątrz.

Dla paliw gazowych

$$O_t = \frac{1}{2} \cdot (Y_{H_2} + Y_{CO}) + 2 \cdot Y_{CH_4} + 3.5 \cdot Y_{C_2H_4} + 2.5 \cdot Y_{C_2H_6} - Y_{O_2} \quad (14.23)$$

lub bardziej ogólnie

$$O_t = \frac{1}{2} \cdot (Y_{H_2} + Y_{CO}) + \left(\alpha + \frac{\beta}{4} \right) \cdot Y_{C_\alpha H_\beta} - Y_{O_2} \quad (14.24)$$

Znając teoretyczne zapotrzebowanie na tlen (Tab. 14.1), obliczyć można teoretyczne zapotrzebowanie powietrza

$$L_t = \frac{O_t}{0.21} \quad (14.25)$$

Strata niezupełnego spalania – strata energii spowodowana istnieniem w spalinach składników palnych, wyrażona w procentach

$$S = \frac{\sum_{i=1}^{n_{sp}} W_i \cdot Y_i}{W_p} \cdot 100\% \quad (14.26)$$

gdzie: W_i – wartość opałowa i-tego palnego składnika spalin [J/m³], Y_i – udział objętościowy i-tego palnego składnika spalin [J/m³], n_{sp} – liczba palnych składników spalin [-], W_p – wartość opałowa paliwa [J/m³].

Tabela 14.1: Teoretyczne zapotrzebowanie powietrza do spalania dla wybranych gazów

Paliwo	L_{min} [m ³ /m ³]
CO	2.38
H ₂	2.38
CH ₄	9.52
C ₂ H ₂	11.09
C ₂ H ₆	16.7
C ₃ H ₈	31.0
gaz ziemny (ok. 82% CH ₄)	7.8

Przykładowo, dla paliw gazowych zawierających w spalinach tlenek węgla, wodór i metan, strata niezupełnego spalania wyrazi się wzorem

$$S = \frac{W_{CO} \cdot Y_{CO} + W_{H_2} \cdot Y_{H_2} + W_{CH_4} \cdot Y_{CH_4}}{W_p} \cdot 100\% \quad (14.27)$$

gdzie: W_{CO} – wartość opałowa tlenku węgla [J/m³], W_{H_2} – wartość opałowa wodoru [J/m³], W_{CH_4} – wartość opałowa metanu [J/m³], W_p – wartość opałowa paliwa [J/m³], Y_{CO} – udział objętościowy tlenku węgla w spalinach suchych [-], Y_{H_2} – udział objętościowy wodoru w spalinach suchych [-], Y_{CH_4} – udział objętościowy metanu w spalinach suchych [-].

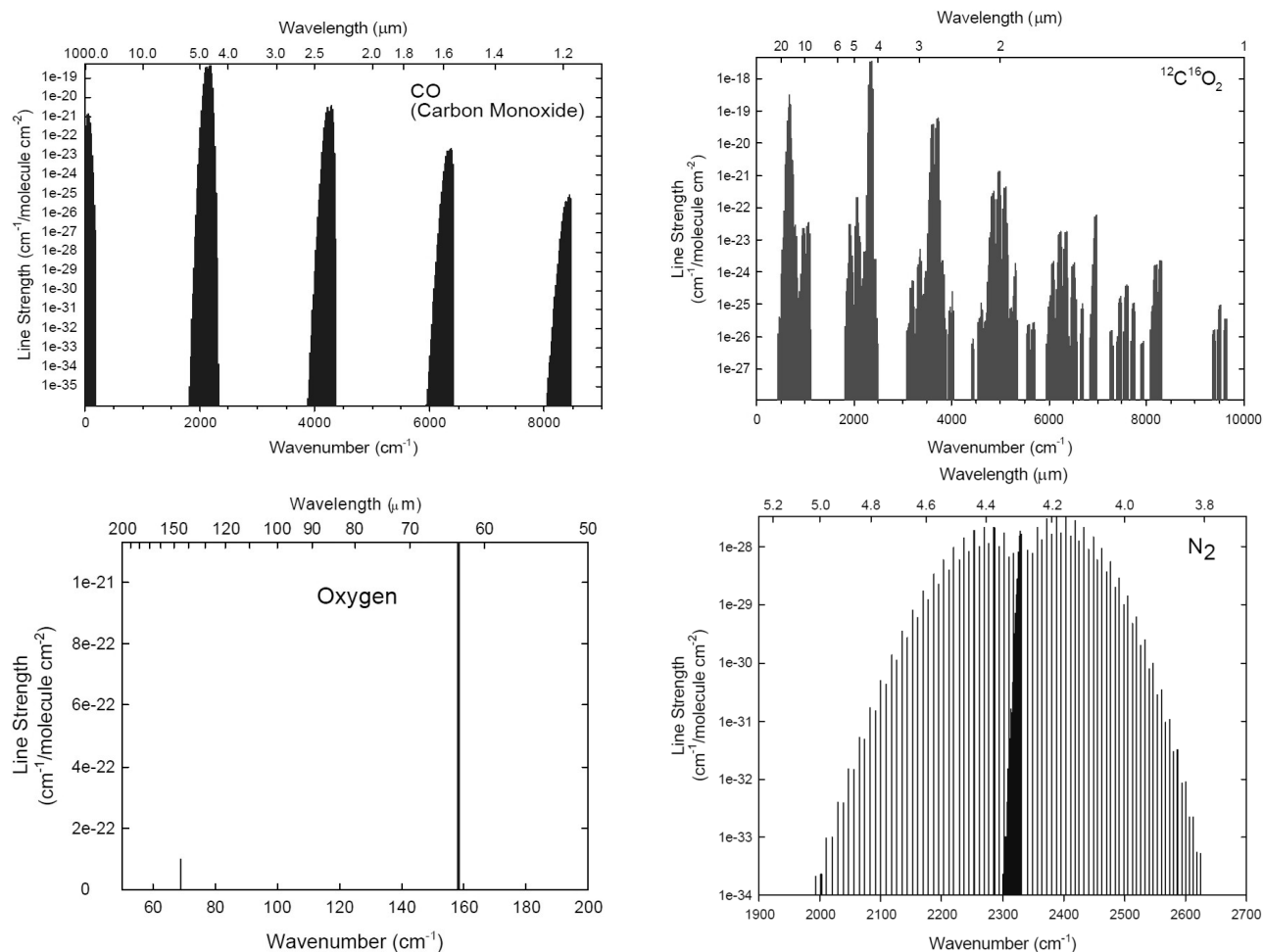
Wskaźnik toksyczności gazów spalinowych – konieczny stopień rozcieńczenia spalin powietrzem

$$K_i = \frac{C_i}{C_{idop}}, \quad (14.28)$$

gdzie: C_i - stężenie i-tego gazu toksycznego w spalinach [ppm], C_{idop} - dopuszczalne stężenie i-tego gazu toksycznego w spalinach [ppm].

ppm (ang. *parts per million*) – sposób wyrażania stężenia bardzo rozcieńczonych roztworów związków chemicznych; określa ile cząsteczek związku chemicznego przypada na 1 milion cząsteczek roztworu.

Spektroskopia – nauka o powstawaniu i interpretacji widm powstających w wyniku oddziaływań wszelkich rodzajów promieniowania na materię rozumianą jako zbiorowisko atomów i cząsteczek.



Rys. 14.2 Widma absorpcyjne: tlenku węgla, dwutlenku węgla, tlenu i azotu
[<http://www.coe.ou.edu/sserg/web/Results/results.htm>]

Główne rodzaje metod spektroskopowych:

- emisyjne – polegają na analizie widma promieniowania emitowanego przez próbkę,
- absorpcyjne – polegają na analizie zmian promieniowania elektromagnetycznego o widmie ciągłym, po przejściu przez próbkę.

Do grupy metod absorpcyjnych należą:

- spektroskopia w zakresie nadfioletu i światła widzialnego (Ultra Violet/VISible),
- spektroskopia w podczerwieni (InfraRed),
- spektroskopia mikrofalowa (MicroWave),
- metody rezonansu magnetycznego:
 - magnetycznego rezonansu jądrowego (Nuclear Magnetic Resonance),
 - elektronowego rezonansu paramagnetycznego (Electronic Paramagnetic Resonance).

Widmo absorpcyjne – widmo powstałe podczas przechodzenia promieniowania elektromagnetycznego przez chłonny ośrodek absorbujący promieniowanie o określonych długościach. Graficznie ma postać widma ciągłego z ciemnymi liniami (dla gazowych pierwiastków). Występowanie widma absorpcyjnego jest spowodowane pochłanianiem przez substancję fotonów tylko o określonych długościach fali – takich, które mogą spowodować wzbudzenie atomu lub cząsteczki do stanu dopuszczanego przez prawa mechaniki kwantowej. Zmiany stanu wzbudzenia dotyczą zarówno elektronów jak i oscylacji i rotacji całych cząstek.

Spektrometr – w spektroskopii absorpcyjnej przyrząd mierzący ilość promieniowania zaadsorbowanego przez badane ciało. Pomiar polega generalnie na elektronicznym porównaniu (z zastosowaniem Szybkiej Transformaty Fouriera) intensywności dwóch wiązek: jednej, która przeszła przez wzorec materii i drugiej, która przeszła przez badane ciało. Ponieważ widma absorpcyjne są bardzo złożone i niezwykle rzadko zdarza się, aby dwa różne związki chemiczne miały w całym zakresie identyczne widma, znajomość widma umożliwia w praktyce jednoznaczny identyfikację związku (Rys. 14.2). W identyfikacji pomocne są specjalistyczne bazy danych.

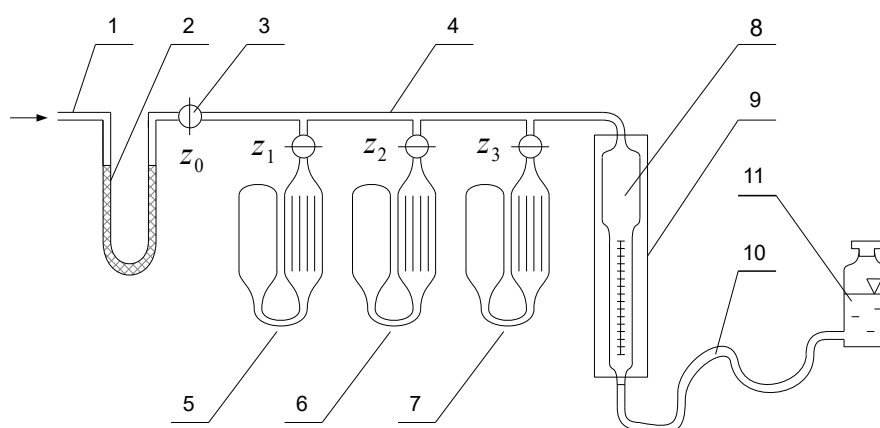
14.2 Metody analizy spalin

Podstawowe metody analizy spalin:

- chemiczne:
 - absorpcyjne (np. metoda Orsata),
 - rejestracji ciepła reakcji chemicznych,
- rejestracji zmian przewodności cieplnej,
- spektrometryczne (głównie w podczerwieni).

14.2.1 Analiza składu spalin absorpcyjną metodą chemiczną

Istotą metody jest selektywne pochłanianie oznaczonych składników spalin przez odpowiednio dobrany absorbent oraz pomiar zmian objętości próbki.



Rys. 14.3 Schemat działania aparatu Orsata:

- 1– przewód doprowadzający spaliny, 2 – filtr, 3 – zawór trójdrożny, 4 – mostek kapilarny, 5, 6, 7 – chłonnice, 8 – miernica, 9 – płaszcz wodny, 10 – przewód elastyczny, 11 – naczynie poziome

Klasycznym przyrządem laboratoryjnym, służącym do oznaczania składu spalin metodą chemiczną, jest aparat Orsata. Jest on stosowany najczęściej do oznaczania stężenia dwutlenku węgla, tlenku węgla oraz tlenu w powietrzu i gazach spalinowych. Aparat Orsata umożliwia pomiar stężenia gazów na poziomie do 0.1% udziału

objętościowego.

Schemat aparatu Orsata z trzema chłonicami przedstawiono na Rys. 14.3. Po sprawdzeniu szczelności aparatu i napełnieniu chłonic odpowiednimi odczynnikami, wewnątrz aparatu wypełnia się całkowicie badanymi spalinami. Spaliny zasysa się do wnętrza aparatu za pomocą naczynia poziomowego z solanką (11), przewodu elastycznego (10), miernicy (8) oraz zaworu trójdrożnego z_0 (3). Zawory z_1 , z_2 i z_3 , prowadzące do chłonic (5), (6) i (7) muszą być w tym czasie zamknięte. Zawór z_0 ustawia się tak, aby wewnątrz aparatu połączone zostało z powietrzem atmosferycznym, a następnie podnosi się naczynie poziomowe do wysokości zapewniającej całkowite zalanie miernicy solanką (należy jednak uważać, aby solanka nie dostała się do mostka kapilarnego (4)). Dzięki temu, powietrze znajdujące się pierwotnie w miernicy wypchnięte zostanie do atmosfery. W dalszej kolejności przestawia się zawór trójdrożny tak, aby wewnątrz aparatu połączone zostało z króćcem (1) doprowadzającym spaliny przez filtr (2) (wypełniony watą szklaną i wodą, służący jednocześnie jako filtr zanieczyszczeń i jako nawilżacz spalin). Naczynie poziomowe opuszcza się, przez co wytwarza się podciśnienie zasysające spaliny do aparatu. Aby mieć pewność, że całe wnętrze wypełnione jest spalinami, czynność wykonuje się kilkakrotnie. Aparat jest gotowy do pomiaru po zassaniu około 105 [cm³] spalin.

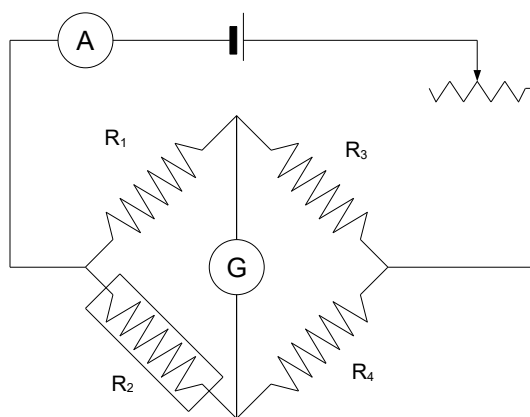
Po zamknięciu zaworu z_0 otwiera się zawór z_1 prowadzący do chłonnicy zawierającej roztwór wodorotlenku potasowego. Podnosząc i opuszczając kilkakrotnie naczynie poziomowe wymusza się przepływ spalin przez chłonicę. Wodorotlenek potasu absorbuje dwutlenek węgla, przez co zmniejsza się całkowita objętość spalin. Zmianę (zmniejszenie) objętości spalin rejestruje się na skali miernicy. Płukanie kończy się, gdy poziom cieczy w miernicy przestanie się zmieniać, co oznacza, że cały dwutlenek węgla został ze spalin usunięty. Aby zminimalizować wpływ zmian temperatury na objętość znajdującego się wewnątrz aparatu gazu, miernicę umieszcza się w stabilizującym temperaturę płaszczu wodnym (9). Po usunięciu dwutlenku węgla, opisane wyżej czynności powtarza się jeszcze dwukrotnie: raz dla chłonnicy absorbującej tlen (zawierającej alkaliczny roztwór pirogalolu) i raz dla chłonnicy absorbującej tlenek węgla (zawierającej amoniakalny roztwór chlorku miedziowego). Nie należy zmieniać opisanej tu kolejności działań.

Znając początkową objętość spalin oraz objętości dwutlenku węgla, tlenku węgla i tlenu, obliczyć można współczynnik nadmiaru powietrza.

14.2.2 Analiza składu spalin metodą rejestracji zmian przewodności cieplnej

Istotą metody jest pomiar zmian rezystancji termistora wystawionego na działanie suchych spalin. Metoda nadaje się do oznaczania tylko jednego składnika, najczęściej dwutlenku węgla.

Głównym elementem pomiarowym jest mostek Wheatstone'a (Rys. 14.4). Jeden z termistorów mostka (termistor pomiarowy R_1) jest wystawiony na działanie spalin, inny zaś (termistor odniesienia R_2) znajduje się w czystym i suchym powietrzu atmosferycznym. Warunki chłodzenia termistora pomiarowego, wykonanego najczęściej z platynowego drutu, zmieniają się w zależności od przewodności cieplnej spalin: jest ona tym większa im więcej jest w nich dwutlenku węgla. W konsekwencji temperatury termistorów R_1 i R_2 różnią się i różna jest ich rezystancja. Miarą zawartości dwutlenku węgla w spalinach jest stopień niezrównoważenia mostka. Galwanometr (G) można wyskalować tak, aby od razu wskazywał objętościowy udział badanego gazu.



Rys. 14.4 Schemat mostka pomiarowego Wheatstone'a

W celu zwiększenia dokładności wskazań, analizatory wyposaża się najczęściej dodatkowo w stabilizator napięcia zasilającego, komorę do kondensacji pary wodnej zawartej w spalinach oraz pompkę do zasysania spalin.

14.2.3 Analiza składu spalin metodą rejestracji ciepła reakcji chemicznych

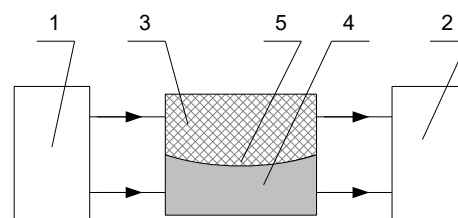
Istotą metody jest pomiar ciepła uzyskanego z dopalenia palnych składników spalin.

Głównym elementem pomiarowym jest mostek Wheatstone'a. Termistor pomiarowy, w postaci platynowego drutu, umieszczony jest w komorze pomiarowej, w której następuje dopalanie. Termistor odniesienia znajduje się w czystym i suchym powietrzu atmosferycznym. Wskutek ciepła wydzielonego podczas dopalania CO, CH₄ i H₂, temperatura gazu w otoczeniu termistora pomiarowego zwiększy się i w konsekwencji zmieni się jego rezystancja. Efekt ten zależy od ilości wydzielonego ciepła. Stopień niezrównoważenia mostka Wheatstone'a jest miarą straty niezupełnego spalania.

14.2.4 Analiza składu spalin metodą absorpcji promieniowania podczerwonego

Istotą metody jest pomiar różnicy temperatury między wzorcem gazu a spalinami, wywołany absorpcją promieniowania przez tlenek węgla.

Schemat układu pomiarowego przedstawiono na Rys (14.5). Układ składa się ze źródła promieniowania podczerwonego (1) oraz detektora (2). Wiązka wychodząca ze źródła dzielona jest na dwie części: jedna przeświecła gaz wzorcowy (nie zawierający tlenu węgla), a druga spaliny. Gaz wzorcowy oraz spaliny znajdują się w specjalnych komorach (3) i (4), połączonych ruchomą membraną (5). Obecność tlenu węgla w spalinach powoduje zwiększoną absorpcję energii promieniowania, a w konsekwencji wzrost temperatury oraz ciśnienia spalin. Różnica ciśnień między komorami powoduje odkształcenie się elastycznej membrany. Miarą zawartości CO w spalinach jest stopień odkształcenia membrany, mierzony za pomocą elektronicznego czujnika przemieszczenia lub naprężenia.



Rys. 14.5 Schemat działania absorpcyjnego analizatora spalin

Literatura⁶

1. Andruszkiewicz B.: Wykłady [on-line]. URL: <http://www.andruszkiewicz.pw.plock.pl/wyklady.html> (dostęp 24 czerwiec 2015).
2. ARCHEM: Podstawowe produkty laboratoryjne [on-line]. URL: <http://laboratorium.archem.com.pl/uploads/Wyposarzenie%20laboratorium/Katalog%20Archem%20internet.pdf> (dostęp 28 czerwiec 2015).
3. Badur J.: Pięć wykładów ze współczesnej termomechaniki płynów – skrypt dla studentów IZK. Wydanie II, uzupełnione. Gdańsk 2005.
4. Badur J. Rozwój pojęcia energii. Wydawnictwo IMP PAN, Gdańsk 2009.
5. Banaszek M., Iwan J., Jakubek A., Ogonowski A., Tesch K., Żochowski K.: Laboratorium Mechaniki Płynów. Politechnika Gdańska, Gdańsk 2012.
6. Bełtowska-Brzezińska M.: Podstawy termodynamiki chemicznej – skrypt do wykładów. Wydział Chemii UAM, Poznań 2009.
7. Bełtowska-Brzezińska M.: Wprowadzenie do elektrochemii – skrypt do wykładów, część I. Wydział Chemii UAM, Poznań 2009.
8. Bitzer Kühlmaschinenbau & Termo Schiessl: Czynniki chłodnicze – Raport (Wydanie 17) [on-line]. URL: <http://cyfrowa.elicha.pl/pdf/czynnikichlodnicze.pdf?pid=154009> (dostęp 24 czerwiec 2015).
9. Błazejewski R.: 100 prostych doświadczeń z wodą. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1991.
10. Bonca Z., Targański W.: Badanie chłodziarki sprężarkowej [on-line]. URL: http://mech.pg.edu.pl/documents/4554812/4554853/11_chlodziarka1.pdf (dostęp 24 czerwiec 2015).
11. Boop & Reuther Messtechnik GmbH: Urządzenia do pomiarów gęstości i koncentracji [on-line]. URL: <http://www.grupamm.pl/pliki/pl/produkty/3.pdf> (dostęp 29 maj 2015).
12. Borc R., Dudziak A., Gospodarek M., Jaśkowska A., Wardak A.: Mechanika, termodynamika i fizyka cząsteczkowa. Instrukcje wykonywania zadań na zajęciach laboratoryjnych z fizyki [on-line] (dostęp 2 listopad 2012).
13. Boruch M., Król B.: Procesy technologii żywności. Politechnika Łódzka, 1993.
14. Boszko M.: Analiza spalin [on-line]. URL: http://www.zap.pw.plock.pl/lab/analiza_spalin.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
15. Cebulski Z.: Analiza spalin [on-line] (dostęp 12 listopada 2012).
16. Chrzanowski J.: Skrypt do zajęć wyrównawczych z fizyki dla studentów I roku akademii morskiej w Szczecinie [on-line]. URL: http://mechatronika.am.szczecin.pl/download/SKRYPT_DO_ZAJEC_WYRWNAWCZYCH-FIZYKA.pdf (dostęp 24 czerwiec 2015).
17. Cieślak T.: Termowizyjne badania generatorów prądowców (praca inżynierska). Instytut Elektrotechniki Teoretycznej, Wydział Elektryczny, Politechnika Wroclawska, Wrocław 2009.
18. Cieśliński J., Grudziński D., Jasiński W., Pudlik W.: Termodynamika – zadania i przykłady obliczeniowe. Politechnika Gdańska, Gdańsk 2008.
19. Czabanowski R.: Sensory i systemy pomiarowe. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wroclawskiej, Wrocław 2010.
20. Długoszewski B.: Bilans komory chłodniczej [on-line] (dostęp 12 maj 2012).
21. Drabent R., Machhole Z., Siódmiak J., Wieczorek Z.: Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki. Wydawnictwo UWM, Olsztyn 2010.
22. Drobniak S.: Mechanika płynów (dla kierunku Mechatronika) [on-line] (dostęp 10 październik 2013).
23. Dziurdzia P., Brzozowski I.: Elementy elektroniczne [on-line]. URL: http://www.scalak.elektro.agh.edu.pl/files/EE/wyklad_01.pdf (dostęp 29 maj 2015).
24. Emerson Electric Co.: Termometry rezystancyjne i termopary. Instrukcja montażu i instalacji 00809-0314-2654, Rev. AA, wrzesień 2001 [on-line]. URL: http://euedocs.emersonprocess.co.uk/groups/public/documents/markcom/man_czujniki_temp_pl.pdf (dostęp 29 maj 2015).

6 W spisie zamieszczono tylko te materiały, dla których udało się ustalić autora lub jednostkę, w której powstały.

25. Frejlak B.: Wyznaczanie wielkości kappa [on-line]. URL: http://www.if.pw.edu.pl/~labfiz1p/cmsimple2_4/1instrukcje_pdf/6i8.pdf (dostęp 29 maj 2015).
26. Fudalej E., Tułodziecki M.: Obliczanie parametrów procesu roboczego tłokowego silnika spalinowego [on-line] (dostęp 27 kwiecień 2009).
27. Fudalej-Kostrzewa E.: Podstawowe pojęcia w termodynamice technicznej [on-line]. URL: <http://www.ip.simr.pw.edu.pl/pliki/Wstep.pdf> (dostęp 24 czerwiec 2015).
28. Fudalej-Kostrzewa E.: Wykres indykatorowy silnika spalinowego [on-line]. URL: http://www.ip.simr.pw.edu.pl/sites/default/files/Cw_10_nowe.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
29. Gorczakowski A.: Pomiar wilgotności powietrza [on-line] (dostęp 25 sierpień 2011).
30. Gierczyk B.: Wyrażanie stężeń [on-line]. URL: http://www.poczujchemie.amu.edu.pl/zalaczniki/nowe/Stezenia1_1.0.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
31. Grabowski M.: Badanie przemian gazowych – adiabatycznej i izochorycznej [on-line]. URL: http://www.zap.pw.plock.pl/lab/przemiana_adiabatyczna_izochoryczna.pdf (dostęp 24 czerwiec 2015).
32. Grabowski M.: Badanie wymiany ciepła przy mieszaniu [on-line]. URL: http://www.zap.pw.plock.pl/lab/itc_4.pdf (dostęp 24 czerwiec 2015).
33. Grabowski M.: Badanie wymiany ciepła w jednodrogowym wymienniku ciepła [on-line]. URL: http://www.zap.pw.plock.pl/lab/itc_9.pdf (dostęp 24 czerwiec 2015).
34. Grabowski M.: Badanie wymiany ciepła w płytowym wymienniku ciepła [on-line]. URL: http://www.zap.pw.plock.pl/lab/wymiennik_plytowy.pdf (dostęp 24 czerwiec 2015).
35. Grabowski M.: Bilans cieplny kotła wodnego [on-line]. URL: http://www.zap.pw.plock.pl/lab/itc_5.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
36. Gradowski A.: Badanie parametrów przemiany izotermicznej i adiabatycznej [on-line]. URL: <http://www.kipo.agh.edu.pl/lab/2R-Termod-Adia-Izoter-W43-SK.pdf> (dostęp 29 maj 2015).
37. Gryboś R.: Podstawy mechaniki płynów. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
38. Grygiel P., Sodołski H.: Laboratorium konwersji energii [on-line]. URL: http://www.mif.pg.gda.pl/kfze/pegryg/lab_ke/skrypt.pdf (dostęp 26 czerwiec 2015).
39. Hasse L, Spiralski L, Śikula J.: Pomiar i obróbka sygnałów emisji akustycznej w diagnostyce obiektów. Zeszyty Naukowe Wydziału Elektrotechniki i Automatyki Politechniki Gdańskiej, Nr 20 (2004), str. 77-84.
40. Holiczer A., Holiczer W.: Zastosowania czujników konduktometrycznych w elektronicznej aparaturze laboratoryjnej [on-line]. URL: http://teleinfo.pb.edu.pl/gilg/apar_med/EAM3.pdf (dostęp 29 maj 2015).
41. Hołyst R.: Jak należy rozumieć zdanie: entropia jest miarą nieporządku [on-line]. URL: <http://pepe.ichf.edu.pl/Softmatter/entropia/entropia.pdf> (dostęp 24 czerwiec 2015).
42. Hołyst R., Poniewierski A., Ciach A.: Termodynamika dla chemików, fizyków i inżynierów. Instytut Chemii Fizycznej PAN i Szkoła Nauk Ścisłych, Warszawa 2003.
43. Jagodnicka K.A.: Prosta automatyczna stacja meteorologiczna w szkole – pomiar zmienności ciśnienia atmosferycznego, temperatury i wilgotności powietrza (praca magisterska). Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, Warszawa 2005.
44. Jakubczyk P., Pociąg M.: Pracownia komputerowego wspomaganie eksperymentu CoachLab II [on-line]. URL: http://www.if.univ.rzeszow.pl/feniks_doc/pracownie/materialy_coach.pdf (dostęp 24 czerwiec 2015).
45. Jaśkiewicz P.: Badanie przewodnictwa cieplnego i temperaturowego metali metodą Angströma [on-line]. URL: http://www.if.pw.edu.pl/~labfiz1p/cmsimple2_4/1instrukcje_pdf/38.pdf (dostęp 24 czerwiec 2015).
46. Jeżowiecka-Kabsch K.: Mechanika płynów. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.
47. Karczewski M.: Pomiar wilgotności gazu. Wyznaczanie ciepła topnienia lodu [on-line]. URL: <http://www.wme.wat.edu.pl/download/T-04.pdf> (dostęp 24 czerwiec 2015).
48. Katedra Fizyki, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego: Przemiany gazowe [on-line]. URL: <http://kf.sggw.pl/wp-content/uploads/2009/12/107.pdf> (dostęp 29 maj 2015).
49. Katedra Fizyki, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego: Wyznaczanie napięcia powierzchniowego cieczy [on-line]. URL: <http://kf.sggw.pl/wp-content/uploads/2009/12/412.pdf> (dostęp 29 maj 2015).
50. Katedra Inżynierii Procesowej, Politechnika Opolska: Właściwości reologiczne cieczy nienewtonowskich [on-line]. URL: <http://kip.po.opole.pl/files/C-2.pdf> (dostęp 29 maj 2015).

51. Katedra Inżynierii Procesowej, Politechnika Opolska: Wyznaczanie podstawowych właściwości fizycznych cieczy [on-line]. URL: <http://kip.po.opole.pl/files/C-1.pdf> (dostęp 29 maj 2015).
52. Katedra Silników Spalinowych i Pojazdów ATH, Zakład Termodynamiki: Pomiar współczynnika przewodzenia ciepła ciał stałych [on-line]. URL: <http://www.zt.ath.bielsko.pl/przewodzenie.pdf> (dostęp 24 czerwiec 2015).
53. Katedra Silników Spalinowych i Pojazdów ATH, Zakład Termodynamiki: Pomiar ciepła spalania paliw gazowych [on-line]. URL: http://www.zt.ath.bielsko.pl/cieplo_spalania.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
54. Katedra Silników Spalinowych i Pojazdów ATH, Zakład Termodynamiki: Wyznaczanie ciepła właściwego c_p dla powietrza [on-line]. URL: http://www.zt.ath.bielsko.pl/Wyznaczanie_cp.pdf (dostęp 24 czerwiec 2015).
55. Katedra Techniki Ciepłej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Szczecińska: Pomiar wilgotności powietrza [on-line]. URL: http://ktc.zut.edu.pl/pliki/instrukcje/cwiczenie_9.pdf (dostęp 29 maj 2015).
56. Katedra Termodynamiki, Mechaniki Płynów i Napędów Lotniczych, Politechnika Lubelska: Pomiar temperatury [on-line]. URL: http://wm.pollub.pl/files/74/attachment/Materialy_Student/terma/Pomiary%20Temperatury%20Instrukcja%20Laboratoryjna.pdf (dostęp 29 maj 2015).
57. Katedra Termodynamiki, Mechaniki Płynów i Napędów Lotniczych, Politechnika Lubelska: Pomiar wilgotności powietrza [on-line]. URL: http://wm.pollub.pl/files/74/attachment/Materialy_Student/terma/Pomiary%20wilgotno%C5%9Bci%20Instrukcja%20Laboratoryjna.pdf (dostęp 29 maj 2015).
58. Klugmann M.: Pomiar składu gazu metodą chromatografii gazowej [on-line]. URL: http://mech.pg.edu.pl/documents/4554812/4554853/06_chromatograf1.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
59. Kolański P.: Gazy wilgotne [on-line]. URL: <http://fluid.itcmp.pwr.wroc.pl/~pkol/files/gwilgotne.pdf> (dostęp 29 maj 2015).
60. Kopczyńska A., Ehrenstein G.W.: Napięcie powierzchniowe tworzyw polimerowych. *Polimery*, Vol. 52 (9) 2007, str. 666-678.
61. Kotlicki T.: Oznaczenie ciepła spalania węgla za pomocą kalorymetru [on-line]. URL: http://www.i15.p.lodz.pl/strony/elektrownie/spalanie_wegla.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
62. Kozakiewicz P., Matejak M.: Higrometr – historia pomiaru wilgotności względnej powietrza [on-line]. URL: <http://www.label.pl/po/higrometr.html> (dostęp 29 maj 2015).
63. Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami: Wartości opalowe (WO) i wskaźniki emisji CO₂ (WE) w roku 2006 do raportowania w ramach Wspólnotowego Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji za rok 2009 [on-line]. URL: http://www.kobize.pl/uploads/materialy/download/we_i_wo_do_he_2006.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
64. Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami: Wartości opalowe (WO) i wskaźniki emisji CO₂ (WE) w roku 2006 do raportowania w ramach Wspólnotowego Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji za rok 2015 [on-line]. URL: http://www.mos.gov.pl/g2/big/2014_10/9dc8d1eefef373f229e7dbfa117860e.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
65. Książczyński K.W., Jeż P., Gręplowska Z.: Tablice do obliczeń hydraulicznych. Politechnika Krakowska, Kraków 2002.
66. Kujanek W.: Badanie właściwości dynamicznych czujników temperatury [on-line]. URL: <http://www.ime.uz.zgora.pl/SSienkowski/apps/te/cw5b.pdf> (dostęp 29 maj 2015).
67. Laboratorium Chłodnictwa, Instytut Techniki Ciepłej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska: Analiza obiegu i wyznaczenie efektywności energetycznej chłodziarki sprężarkowej małej mocy [on-line]. URL: http://www.itc.polsl.pl/files/studenci/laboratorium/techniki_cieplnej/Cw-3_ChlodzMalejMocy.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
68. Laboratorium Ciepłe, Zakład Maszyn i Urządzeń Przemysłu Chemicznego i Spożywczego, Politechnika Warszawska: Wyznaczanie współczynnika przewodności cieplnej materiałów izolacyjnych za pomocą rurowego aparatu Poensgena [on-line]. URL: http://www.zap.pw.plock.pl/lab/itc_8.pdf (dostęp 24 czerwiec 2015).

69. Laboratorium Fizyki, Wydział Elektroniki i Informatyki, Politechnika Koszalińska: Instrukcje do ćwiczeń laboratoryjnych z fizyki [on-line]. URL: http://wiki.itie.tu.koszalin.pl/labfizyki/lib/exe/fetch.php?media=labfizyki:art_instr.pdf (dostęp 26 czerwiec 2015).
70. Laboratorium Fizyki i Biofizyki, Katedra Fizyki, Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu: Wyznaczanie ciepła topnienia lodu oraz zmian entropii podczas przejścia fazowego lód-woda (F8) [on-line]. URL: <http://www.up.poznan.pl/kfiz/images/attachments/protokoly/f8.pdf> (dostęp 24 czerwiec 2015).
71. Laboratorium Podstaw Metrologii M-T, Instytut Metrologii, Elektroniki i Automatyki, Wydział Elektryczny, Politechnika Śląska: Badanie czujników ciśnienia [on-line]. URL: <http://www.imeia.elekt.polsl.pl/download/wdo/Cw-%205.pdf> (dostęp 29 maj 2015).
72. Laboratorium Pomiarów i Automatyki w Elektrowniach, Zakład Elektrowni, Instytut Elektroenergetyki, Politechnika Łódzka: Pomiar temperatury – Materiały pomocnicze do ćwiczeń laboratoryjnych [on-line]. URL: http://www.i15.p.lodz.pl/strony/elektrownie/pomiar_temperatury.pdf (dostęp 29 maj 2015).
73. Laboratorium, Surowce i Nośniki Energii, Technologia Chemiczna, Politechnika Wroclawska: Analiza techniczna węgla i biomasy [on-line]. URL: http://polymer-carbon.ch.pwr.wroc.pl/instrukcje/SNE_techiczna.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
74. Laboratorium Techniki Ciepłej, Instytut Techniki Ciepłej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska: Badanie poprawności opisu stanu termicznego powietrza przez równanie Clapeyrona [on-line]. URL: http://www.itc.polsl.pl/files/studenci/laboratorium/techniki_cieplnej/instr_Clapeyron.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
75. Laboratorium Techniki Ciepłej, Instytut Techniki Ciepłej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska: Pomiar wilgotności względnej i stopnia higrometrem izochorycznym zawilżenia powietrza higrometrem izochorycznym [on-line]. URL: http://www.itc.polsl.pl/files/studenci/laboratorium/techniki_cieplnej/instr_wilgotnosc.pdf (dostęp 29 maj 2015).
76. Laboratorium Techniki Ciepłej, Instytut Techniki Ciepłej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska: Wyznaczanie ciepła spalania i wartości opałowej paliw gazowych [on-line]. URL: http://www.itc.polsl.pl/files/studenci/laboratorium/techniki_cieplnej/instr_Wd_Wg.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
77. Laboratorium Techniki Ciepłej, Instytut Techniki Ciepłej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska: Wyznaczanie emisyjności powierzchni ciał stałych [on-line]. URL: http://www.itc.polsl.pl/files/studenci/laboratorium/techniki_cieplnej/instr_emisyjnosc.pdf (dostęp 29 maj 2015).
78. Laboratorium Techniki Ciepłej, Instytut Techniki Ciepłej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska: Wyznaczanie entalpii skraplania pary wodnej przy ciśnieniu otoczenia [on-line]. URL: http://www.itc.polsl.pl/files/studenci/laboratorium/techniki_cieplnej/instr_entalpia_skraplania.pdf (dostęp 24 czerwiec 2015).
79. Laboratorium Techniki Ciepłej, Instytut Techniki Ciepłej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska: Wyznaczanie współczynnika przenikania ciepła podczas skraplania pary wodnej [on-line]. URL: http://www.itc.polsl.pl/files/studenci/laboratorium/techniki_cieplnej/instr_skraplacz.pdf (dostęp 24 czerwiec 2015).
80. Laboratorium Techniki Ciepłej, Instytut Techniki Ciepłej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska: Wyznaczanie współczynnika przewodzenia ciepła ciał stałych metodą stanu uporządkowanego [on-line]. URL: http://www.itc.polsl.pl/files/studenci/laboratorium/techniki_cieplnej/instr_stan_uporzad.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
81. Laboratorium Techniki Ciepłej, Instytut Techniki Ciepłej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska: Wyznaczanie współczynnika wnikania ciepła dla konwekcji wymuszonej w rurze [on-line]. URL: http://www.itc.polsl.pl/files/studenci/laboratorium/techniki_cieplnej/instr_konwekcja_wymuszona.pdf (dostęp 24 czerwiec 2015).
82. Laboratorium z Fizyki Technicznej, Instytut Fizyki, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Politechnika Częstochowska: Wyznaczanie sprawności pompy ciepła [on-line]. URL: <http://www.fizyka.wip.pcz.pl/docs/labs/fiztech/CW7.pdf> (dostęp 25 czerwiec 2015).

83. Laboratorium z Fizyki Technicznej, Instytut Fizyki, Wydział Inżynierii Procesowej, Materialowej i Fizyki Stosowanej, Politechnika Częstochowska: Wyznaczanie współczynnika przewodzenia ciepła i przenikalności cieplnej wybranych materiałów [on-line] (dostęp 1 listopada 2012).
84. LAB-SZKŁO: Katalog [on-line]. URL: http://www.lab-szklo.com.pl/core/pdf/labszklo_katalog.pdf (28 czerwiec 2015).
85. Laska J.: Oznaczanie temperatury topnienia [on-line]. URL: <http://home.agh.edu.pl/~jlaska/wyklady/chemorg/LABO%20INSTRUKCJE.pdf> (dostęp 24 czerwiec 2015).
86. Leble S.B.: Podstawy termodynamiki i fizyki statystycznej. Politechnika Gdańska, Gdańsk 2006.
87. Lorenz U.: Gospodarka węglem kamiennym energetycznym. Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków 2010.
88. Ludwicki M.: Pomiary i automatyzacja procesów w przemyśle spożywczym. Politechnika Łódzka, 1989.
89. Łużny W.: Fizyka Miękkiej Materii – notatki z wykładu [on-line]. URL: <http://www.ftj.agh.edu.pl/doc/pl/dyd/FMMwyklad.pdf> (dostęp 29 maj 2015).
90. Magdziarz A.: Termodynamika II.A: Własności płynów złożonych – podstawy [on-line]. URL: http://home.agh.edu.pl/~magdz/_docs/T-p-d/Termodynamika_IIA.pdf (dostęp 24 czerwiec 2015).
91. Malota P.: Wyznaczanie współczynnika przenikania ciepła [on-line]. URL: <http://kiaps.ar.krakow.pl/lib/exe/fetch.php/kiaps:wspolczynnik.pdf> (dostęp 25 czerwiec 2015).
92. Marciniak A.: Pomiary właściwości fizykochemicznych biopaliw [on-line] (dostęp 20 październik 2012).
93. Mazurkiewicz B.: Wpływ stężenia i temperatury na lepkość roztworów [on-line]. URL: http://www.chemia.odlew.agh.edu.pl/dydaktyka/Dokumenty/ChF_WO/Niestacjonarne/cw1_lepkosc.pdf (dostęp 29 maj 2015).
94. Megiel E., Litwinienko G.: Pomiar ciepła spalania biopaliw [on-line]. URL: http://www.chem.uw.edu.pl/people/AMyslinski/Litwin/cw31_calosc.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
95. Moroń Z.: Pomiary przewodności elektrycznej cieczy przy małych częstotliwościach. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 2003.
96. Mycek B., Wójcik-Jawień M., Bożek S., Jawień W.: Ćwiczenia laboratoryjne z biofizyki. Skrypt dla studentów Wydziału Farmaceutycznego Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2012.
97. Myszkowski S.: Analiza składu spalin silników ZI cz. 1. Kompendium wiedzy praktycznej [on-line]. URL: http://www.intercars.com.pl/pliki/PLK/wiadomosci28_dodatek.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
98. Nagórski Z.: Wybrane zagadnienia termodynamiki technicznej. Politechnika Warszawska, Warszawa 2011.
99. Nałęcz T.: Laboratorium z mechaniki płynów. Wydawnictwo Gryf, Olsztyn 2010.
100. Nowaczyk A.: Lewobieżny obieg gazowy Joule'a a obieg parowy Lindego [on-line]. URL: http://www.specjalnoscchk.pl/osiagi/Nowaczyk_krio.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
101. Nowina-Konopka M., Zieba A.: Termometr oporowy i termopara [on-line]. URL: http://www.ftj.agh.edu.pl/zdf/zeszyt/3_h21n.pdf (dostęp 29 maj 2015).
102. Ogniwa Peltiera. Elektronika dla wszystkich, 7(97), str. 20-24.
103. Orliński P.: Badania sprężarki tłokowej [on-line]. URL: http://www.ip.simr.pw.edu.pl/sites/default/files/Cw_9_POv3.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
104. Pawłowski E.: Pirometria i termowizja [on-line]. URL: http://elektron.pol.lublin.pl/elekp/instrukcje_PWN/Lab_PWN_pirometry.pdf (dostęp 29 maj 2015).
105. Pączek J., Węcel D., Kotowicz J.: Sprężarka tłokowa [on-line] (dostęp 5 grudnia 2011).
106. Plocek M.: Bilans wymiennika ciepła [on-line] (dostęp 20 grudzień 2011).
107. POCH: Katalog [on-line]. URL: http://www.poch.com.pl/1/produkty-branze/sprzetII/Sprz%C4%99t-2012_09-07.pdf (dostęp 28 czerwiec 2015).
108. Podgórski W.: Wybrane procesy jednostkowe w inżynierii środowiska. Wrocław 2006.
109. Ponikiewski Ł.: Podstawy obliczeń chemicznych [on-line]. URL: http://www.kchn.pg.gda.pl/didactics/skrypt_cw/Rozdzial2.pdf (dostęp 29 maj 2015).
110. Postrzednik S.: Analiza parametrów wpływających na energetyczną przydatność paliw. Energetyka, Lipiec 2011, str. 395-398.
111. Pracownia Dydaktyki Fizyki, Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski: Badanie zjawisk cieplnych [on-line]. URL: http://podyplomowe.igf.fuw.edu.pl/podyplomowe/podyplomowe_pliki/PDF-Cieplo.pdf (dostęp 29 maj 2015).

112. Pracownia Fizyczna, Instytut Fizyki, Uniwersytet Jagielloński: Materiały do ćwiczeń [on-line]. URL: <http://www.1pf.if.uj.edu.pl/materiały/mdg2> (dostęp 24 czerwiec 2015).
113. Pracownia Fizyczna, Instytut Fizyki, Uniwersytet Opolski: Wyznaczanie napięcia powierzchniowego cieczy metodą odrywania bańki powietrza [on-line]. URL: <http://www.fizyka.uni.opole.pl/pracownia/inne/c04.pdf> (dostęp 29 maj 2015).
114. Pracownia Fizyczna – Laboratorium Mikrokomputerowe, Wydział Fizyki, Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu: Wyznaczanie ciepła właściwego cieczy [on-line], URL: http://www.pdf.amu.edu.pl/r_smuszkiewicz.php (dostęp 20 stycznia 2012)
115. Pracownia Mechaniki i Ciepła, Instytut Fizyki, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Politechnika Częstochowska: Wyznaczanie gęstości cieczy i ciał stałych przy pomocy piknometru [on-line]. URL: <http://www.fizyka.wip.pcz.pl/docs/labs/mechanika/M-1.pdf> (dostęp 29 maj 2015).
116. Przegląd lepkościomierzy. Laboratorium 9-10 (2010), str. 72-74.
117. Pudlik W.: Termodynamika. Politechnika Gdańska, Gdańsk 2011.
118. Pudlik W.: Wymiana i wymienniki ciepła. Politechnika Gdańska, Gdańsk 2012.
119. Puzyrewski R., Sawicki J.: Podstawy mechaniki płynów i termodynamiki. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
120. Radtke A.: Projekt i wykonanie stanowiska do demonstracji obiegu Lindego (praca inżynierska). Wydział Nauk Technicznych, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn 2013.
121. Remiorz L.: Pomiary temperatur [on-line]. URL: <http://www.newimiue.ipnet.pl/dokumenty/M03-11.pdf> (dostęp 29 maj 2015).
122. Rębilas K., Gronostaj K.: Wyznaczanie gęstości cieczy za pomocą wagi Mohra [on-line]. URL: <http://krzysztofrebilas.republika.pl/Gotowe/cw-3.pdf> (dostęp 29 maj 2015).
123. Rosiak A.: Parametry nieustalonego jednowymiarowego przewodzenia ciepła (plyta, walec, kula) [on-line] (dostęp 1 listopad 2012).
124. Rospond H.: Badanie właściwości kopaliny płynnych. Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2007.
125. Rowiński R.S., Rubczewski J.: Termodynamika: wprowadzenie do ćwiczeń laboratoryjnych. Wydawnictwo ART, Olsztyn 1991.
126. Sadłowska-Sałęga A.: Materiały pomocnicze do ćwiczeń z przedmiotu: Termodynamika Techniczna [on-line]. URL: <http://matrix.ur.krakow.pl/~isig/kbw/pomocnicze/termodynamika.pdf> (dostęp 29 maj 2015).
127. Salejda W., Poprawski R., Jacak L., Misiewicz J.: Termodynamika – część druga podręcznika internetowego z fizyki dla studentów Politechniki Wrocławskiej [on-line]. URL: http://www.if.pwr.edu.pl/dokumenty/podreczniki_elektroniczne/termodynamika.pdf (dostęp 26 czerwiec 2015).
128. Sawicki J., Szpakowski W., Weinerowska K., Wołoszyn E., Zima P.: Laboratorium z mechaniki płynów i hydrauliki. Politechnika Gdańska, Gdańsk 2004.
129. Siemek B.: Wyznaczanie zmiany entropii układu w procesie topnienia lodu [on-line]. URL: <http://www.fizyka.ur.krakow.pl/cwicz15.pdf> (dostęp 24 czerwiec 2015).
130. SIMAX: Katalog [on-line]. URL: <http://www.kavalier.cz/virtual/laboratory-glass2014.pdf> (dostęp 28 czerwiec 2015).
131. Skrocki H.: Pomiary wartości opalowej paliw gazowych i sprawności przepływowego podgrzewacza wody [on-line] (dostęp 20 październik 2007).
132. Skrzyniowska D., Sikirska-Bączek R.: Czynniki ziębnicze naturalne jako proekologiczne w instalacjach klimatyzacyjnych inżynierii środowiska. Czasopismo Techniczne – Środowisko, 104(2), 2007, str. 183-203.
133. SolarSKI W.: Prawo podziału Nersta [on-line]. URL: http://www.chemia.odlew.agh.edu.pl/dydaktyka/Dokumenty/ChF_WO/Stacjonarne/cw12_prawo_podzialu.pdf (dostęp 24 czerwiec 2015).
134. Sorbjan Z.: Meteorologia dla każdego – opowieści, teorie i proste doświadczenia. Prószyński i S-ka, Warszawa 2001.
135. Stypuła B.: Napięcie powierzchniowe cieczy [on-line]. URL: http://www.chemia.odlew.agh.edu.pl/dydaktyka/Dokumenty/ChF_WO/Stacjonarne/cw6_nap_pow.pdf (dostęp 29 maj 2015).

- 136.132. Stypuła B.: Adsorpcja – proces zachodzący na powierzchni ciał skondensowanych [on-line]. URL: http://www.chemia.odlew.agh.edu.pl/dydaktyka/Dokumenty/ChF_WO/Stacjonarne/cw8_adsorpcja.pdf (dostęp 28 czerwiec 2015).
137. Stypuła B.: Równowaga w układzie dwuskładnikowym ciało stałe - ciecz [on-line]. URL: http://www.chemia.odlew.agh.edu.pl/dydaktyka/Dokumenty/ChF_WO/Stacjonarne/cw7_ukl_2skl.pdf (dostęp 29 maj 2015).
138. Suchecki W. Pomiar temperatury, ciśnienia i wilgotności powietrza [on-line]. URL: http://www.zap.pw.plock.pl/lab/itc_3.pdf (dostęp 29 maj 2015).
139. Szczechowiak E., Porowski M.: Klimatyzacja z chłodnictwem [on-line]. URL: <http://www.ee.put.poznan.pl/zasoby/kich/06klimaichl.pdf> (dostęp 25 czerwiec 2015).
140. Syrwid A.: Termodynamika. Karków 2011.
141. Śliwka E.: Skład węglowodorowy ropy naftowej i gazu, część II. Ropa naftowa [on-line]. URL: <http://www.nw.pwr.wroc.pl/wp-content/kursy/letni/TC-SiNE/TC-SiNE%20-%20cwiczenie%20N3-2.pdf> (dostęp 25 czerwiec 2015).
142. TANEL Elektronika i Informatyka: Uwagi praktyczne dla użytkowników wilgotnościomierza [on-line]. URL: http://www.tanel.com.pl/download/uwagi_praktyczne.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
143. Tesch K.: Mechanika płynów. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej., Gdańsk 2008.
144. Tomczak E., Tylman M.: Badanie właściwości fizykochemicznych paliw płynnych – oznaczanie: lepkości, gęstości, temperatury zapłonu paliw oraz CO w spalinach [on-line]. URL: https://www.wipos.p.lodz.pl/files/docs/cwiczenie_2_wlasciwosci_p.pdf (dostęp 29 maj 2015).
145. TOTAL: Podstawowe metody oceny jakości przemysłowych środków smarnych i ich znaczenie eksploatacyjne (Rozdział IV) [on-line]. URL: <http://produkty.totalpolska.pl/wiedza/rozdzial%2004.pdf> (dostęp 26 czerwiec 2015).
146. Troniewski L., Czernik K.: Przenoszenie pędu, ciepła i masy – notatki autoryzowane [on-line] (dostęp 6 września 2013).
147. Tulodziecki M.: Badanie nieustalonego przewodzenia ciepła [on-line]. URL: http://www.ip.simr.pw.edu.pl/sites/default/files/CW_NR_5_0.pdf (dostęp 24 czerwiec 2015).
148. Tulodziecki M.: Badanie układu klimatyzacji samochodowej [on-line]. URL: http://www.ip.simr.pw.edu.pl/sites/default/files/CW_NR_11.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
149. Urbaniec K.: Porównanie metod określania własności termodynamicznych pary wodnej [on-line]. URL: http://www.zap.pw.plock.pl/lab/itc_12.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).
150. Vargaftik N.B., Volkov B.B., Voljak L.D.: International tables of the surface tension of water. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 12, No. 3, 1983, pp. 817-820.
151. Wach J.: Wyznaczanie współczynnika przewodzenia ciepła [on-line]. URL: <http://www.itcmp.pwr.wroc.pl/~jwach/lab/Przewodzenia%20ciepla%20-%20instrukcja.pdf> (dostęp 24 czerwiec 2015).
152. Walczak J.: Inżynierska mechanika płynów. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2006.
153. Walden H., Stasiak J.: Mechanika cieczy i gazów w inżynierii sanitarnej. Arkady, Warszawa 1971.
154. Walendziewski J., Kulażyński M., Surma A.: Określenie potencjału odpadów i ich rodzajów do produkcji paliw alternatywnych. Wrocław, Styczeń 2007.
155. Wasiak M.: Wyznaczanie entalpii parowania wody na podstawie pomiaru temperaturowego współczynnika prężności pary [on-line]. URL: <http://www.chemia.uni.lodz.pl/kchf/pdf/33.pdf> (dostęp 24 czerwiec 2015).
156. Wiciak G., Około-Kulak J., Kotowicz J.: Analiza gazów spalinowych [on-line]. URL: <http://www.imiue.polsl.pl/dokumenty/M07.pdf> (dostęp 25 czerwiec 2015).
157. Wiciak G., Około-Kulak J., Kotowicz J.: Wartość opałowa [on-line]. URL: <http://www.newimiue.ipnet.pl/dokumenty/M08.pdf> (dostęp 25 czerwiec 2015).
158. Wiejacha J.: Pomiar własności reologicznych płynów nienewtonowskich [on-line]. URL: http://www.zap.pw.plock.pl/lab/pjiwf_1.pdf (dostęp 29 maj 2015).
159. Wilk S.: Termodynamika Techniczna. Państwowe Wydawnictwa Szkolnictwa Zawodowego, Warszawa 1969.
160. Wilmański K.: Termodynamika budowli – wykłady dla studiów podyplomowych [on-line]. URL: http://www.mech-wilmanski.de/termodynamika_budowli.pdf (dostęp 29 maj 2015).
161. Wróblewska E.: Kalorymetria paliw gazowych [on-line]. URL: http://fluid.itcmp.pwr.wroc.pl/~miernic/02dyd/download/instrukcje/06_kalorymetria_paliw_gazowych.pdf (dostęp 25 czerwiec 2015).

162. Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka: Procesy Membranowe [on-line]. URL: https://www.wipos.p.lodz.pl/files/docs/cwiczenia_1_47.pdf (dostęp 29 maj 2015).
163. Zakład Techniki Świetlnej i Elektrometrii, Instytut Elektrotechniki i Elektroniki Przemysłowej, Politechnika Poznańska: Pomiar temperatury pirometrami [on-line]. URL: <http://lumen.iee.put.poznan.pl/studenci/sem3-prom-opt/Lab3.pdf> (dostęp 29 maj 2015).
164. Zieliński W. (redaktor): Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki. Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 1999.
165. Żelasko J.: Para nasycona, mokra i przegrzana [on-line]. URL: http://www.ztipmc.pk.edu.pl/~terma/images/stories/Teoria_lab/Para_nasycona_i_przegrzana_ZTiP_MC.pdf (dostęp 29 maj 2015).

Olsztyn 2015