

ANALITIČKA GREŠKA KOD IZBORA REFERENTNOG STANJA U TERMODINAMICI IDEALNOG GASA

Mitar Perušić^{1*}, Branko Pejović¹, Stefan Pavlović¹, Dragana Kešelj¹, Radislav Filipović^{1,2}

¹Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, 75400 Zvornik, mperusic@teol.net

²Fabrika "Alumina" d.o.o. Zvornik, 75400 Zvornik, radislav.filipovic@birac.ba

Rezime. U radu je, polazeći od činjenice da se unutrašnja energija, entalpija i entropija kao najvažnije termodinamičke veličine stanja, ne mogu odrediti u apsolutnom iznosu bez izbora referentnog stanja, pokazano da je pri ovom određivanju potrebno pristupiti veoma obazrivo. Razlog za ovo je mogućnost grešaka koje nisu dopustive. Pri ovome usvojeni početak merenja može u opštem slučaju biti različit. Neophodno je takođe obratiti pažnju na definisanost određene veličine stanja za usvojenu referentnu vrednost. Za slučaj da se vrši istovremeno određivanje više veličina stanja, treba voditi računa o početku merenja svake od ovih veličina, s obzirom da ovaj početak može biti različit. Na ovaj način izračunata veličina stanja zavisi od toga koje referentno stanje je usvojeno. Na kraju rada, koristeći praktičan računski primeru, za slučaj unutrašnje energije i entalpije, kao karakterističnih veličina stanja, ukazano je na mogućnost greške, koja se može javiti ukoliko se ne izvrši detaljna analiza izbora referentnog, odnosno „nultog“ stanja.

Ključne reči: entalpija, entropija, idealan gas.

UVODNA RAZAMATRANJA

Mnoge veličine stanja u termodinamici, na primer unutrašnja energija, entalpija i entropija, kao najvažnije, ne mogu se odrediti u smislu brojne vrednosti. Ovaj problem se rešava izborom (definisanjem) određenog osnovnog odnosno referentnog stanja od koga počinje računanje: na primer neka veličina stanja ima nultu vrednost pri određenim vrednostima pritiska i temperature. Za neka izučavanu radnu materiju bitno je da se veličina stanja uvek meri od utvrđenog referentnog stanja. To što će na primer pri temperaturi $t < t_{ref}$, veličina stanja imati negativne vrednosti očigledno ima samo relativno značenje, [1-3].

Kada se u termodinamici izračunavaju međudejstva sistema i okoline, podatak o apsolutnoj vrednosti veličine stanja nije neophodan, iako je ponekad potreban. Predmet i interesovanje termodinamike je promena veličina stanja: $\Delta U = U_2 - U_1$, $\Delta H = H_2 - H_1$ i $\Delta S = S_2 - S_1$, kao što će se videti kasnije ne zavise od izbora napred pomenutog stanja, [3-5].

ANALIZA KARAKTERISTIČNIH VELIČINA STANJA

Kao što je rečeno u termodinamici, kao najvažnije veličine su: unutrašnja energija, entalpija i entropija, koje će u nastavku biti analizirane sa aspekta usvojenog referentnog stanja.

Specifična unutrašnja energija, kao veličina stanja ima potpuni (totalni) diferencijal. Kada se za zatvoreni sistem sa dva stepena slobode, izrazi kao funkcija temperature i specifične zapremine, $u = u(T, v)$, na osnovu pravila diferenciranja funkcija koje zavise od dve promenljive biće, [1-2]:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (1)$$

Za izohorsku promenu ($v=const.$) drugi sabirak biće jednak nuli, pa (1) prelazi u:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT = \left(\frac{dq}{\partial T} \right)_v dT \quad (2)$$

S obzirom da je $c_v = \left(\frac{\delta q}{\partial T} \right)_v$, sledi da je za idealan gas:

$$\begin{aligned} du &= c_v \cdot dT \\ dU &= m \cdot c_v \cdot dT \end{aligned} \quad (3)$$

Unutrašnja energija je veličina stanja i prema (3) moguće je izračunati samo promenu unutrašnje energije ili njenu relativnu vrednost u odnosu na neku konvencionalno usvojenu,

$$\int_{u_0}^u du = \int_{t_0}^t c_v \cdot dT \quad (4)$$

odnosno

$$u - u_0 = c_v \Big|_{t_0}^t \cdot (t - t_0) \quad (5)$$

Ovde je zbog veće tačnosti gas posmatran kao poluidealni uvodeći srednji specifični toplotni kapacitet pri $v=const.$, za interval temperatura $t_0 \div t$, [4-6].

Za usvojeni početak merenja $t_0=0$ °C, $u_0=0$, biće:

$$u = c_v \Big|_0^t \cdot t \quad (6)$$

U prethodnim relacijama uzeto je da je $dT=dt$. Kako je entalpija takođe veličina stanja kao i unutrašnja energija, ne može se izračunati ni njena apsolutna vrednost, iako postoji veza između njih:

$$h = u + p \cdot v \quad (7)$$

Očigledno i ovde je moguće izračunavanje njene relativne vrednosti. Diferenciranjem izraza za entalpiju (7) biće:

$$dh = du + d(pv) \quad (8)$$

Kako je za idealan gas

$$p \cdot v = R \cdot T \rightarrow d(pv) = R \cdot dT \quad (9)$$

biće

$$dh = c_v dT + R dT = (c_v + R) \cdot dT \quad (10)$$

$$dh = c_p \cdot dT \quad (11)$$

$$dH = m \cdot c_p \cdot dT$$

Iz (11) nakon integracije sledi da je:

$$h - h_0 = c_p \Big|_{t_0}^t \cdot (t - t_0) \quad (12)$$

gde je uzet u obzir srednji specifični toplotni kapacitet pri $p=const.$ Za interval temperatura t_0

$\div t$, pri čemu je $dT=dt$.

Za usvojeni početak merenja, $t_0=0$ °C, $h_0=0$, iz (12) sledi:

$$h = c_p \Big|_0^t \quad (13)$$

Napomene radi, u termodinamičkim tablicama uglavnom nalaze vrednosti za srednje specifične toplotne kapacitete $c_p \Big|_0^t$, odnosno $c_v \Big|_0^t$, [6-9].

Za slučaj entropije, takođe postoji mogućnost da se neko određeno stanje odabere kao referentno (tj. kao uslovno „nulto“) i da od njega započinje njeno računanje. Na ovaj način se u stvari dolazi do brojčanih podataka za sve veličine stanja.

Na primer, za izohorsku i izobarsku promenu idealnog gasa, prema navedenom, entropija se može izračunati kao: [10-13].

$$\begin{aligned} s - s_0 &= c_v \cdot \ln \frac{T}{T_0} \\ s - s_0 &= c_p \cdot \ln \frac{T}{T_0} \end{aligned} \quad (14)$$

Slično se može napisati i za politropsku promenu stanja, [14-17]. Ovde, očigledno, polazna referentna tačka ne može biti $T_0=0$ K, jer su izrazi (14) tada nedefinisani. Ovde bi bilo pogodno usvojiti na primer polaznu temperaturu $t_0=0$ °C. Kod računanja apsolutne vrednosti entropije za izotermnu promenu stanja, referentna vrednost se usvaja za pritisak odnosno specifičnu zapreminu, [5], [18-21].

DIJAGRAMSKI PRIKAZ KARAKTERISTIČNIH VELIČINA STANJA

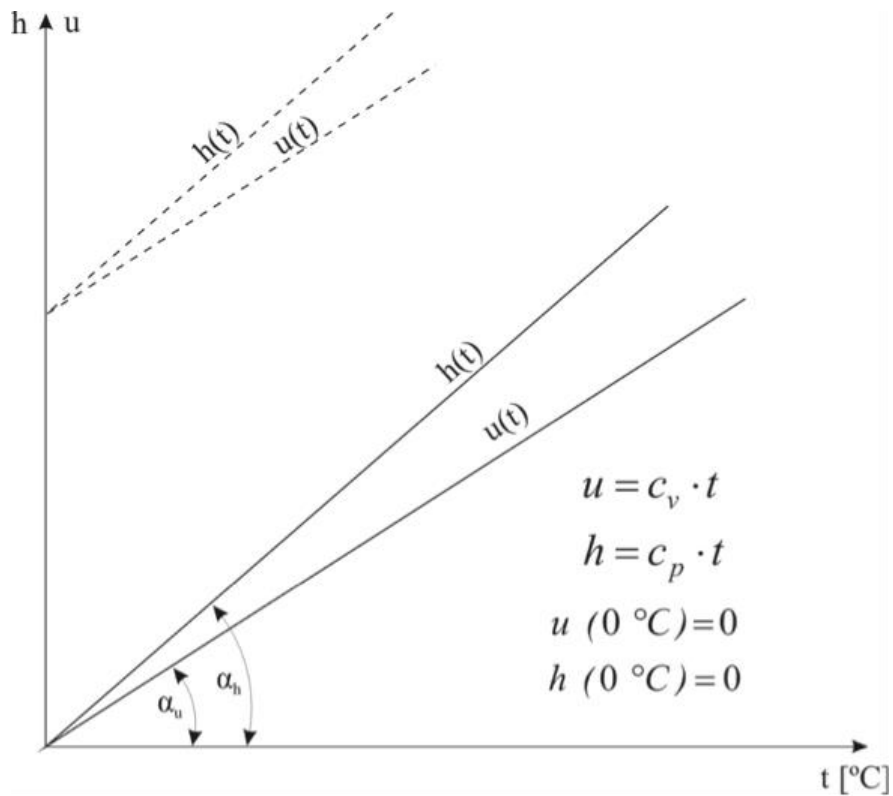
Za slučaj idealnog gasa u nastavku biće dat grafički prikaz analitičkih zavisnosti za karakteristične veličine stanja, polazeći od relacija (11) i (3).

Ako su specifični toplotni kapaciteti nepromenljivi sa temperaturom, linije grafika će biti prave sa koeficijentima pravca.

$$\frac{dh}{dT} = c_p \quad \frac{du}{dT} = c_v \quad (15)$$

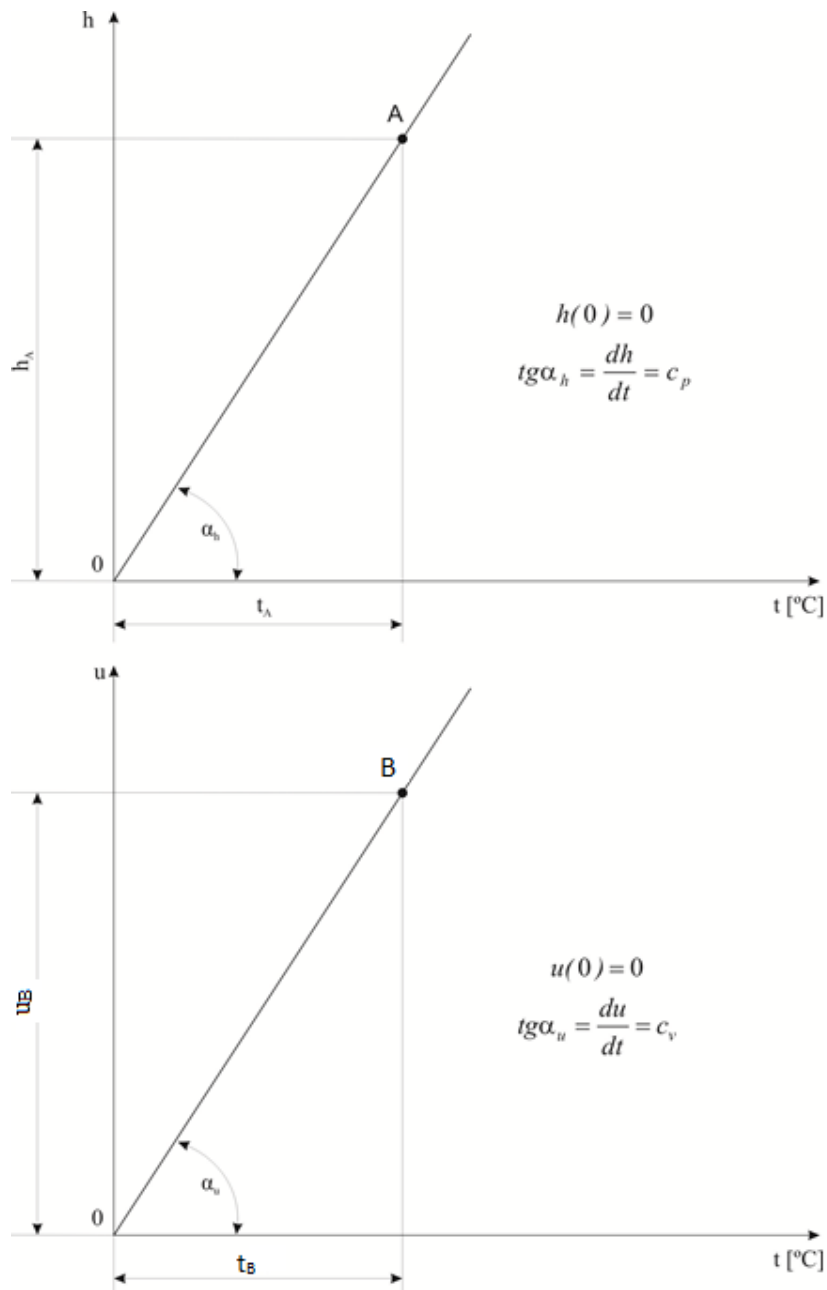
Ovo sledi iz definicije prvog izvoda funkcije.

Odsečak na h , odnosno u -osi je proizvoljan i zavisi od dogovora za početak merenja (isprekidane linije na sl. 1). Na sl. 1, prikazan je punom linijom slučaj $h(0$ °C) $=0$ i $u(0$ °C) $=0$.



Slika 1. Zavisnost entalpije i unutrašnje energije od temperature za početne uslove $u(0)=0$, $h(0)=0$

Treba zapaziti da su zavisnosti prikazane isprekidanim linijama međusobno paralelne sa odgovarajućim zavisnostima koje polaze iz koordinatnog početka. Na slici 2 prikazano je grafičko određivanje entalpije i unutrašnje energije zavisno od temperature za idealan gas pri usvojenim početnim uslovima, $h (0 \text{ } ^\circ\text{C})=0$ i $u (0 \text{ } ^\circ\text{C})=0$.



Slika 2. Grafičko predstavljanje entalpije i unutrašnje energije za proizvoljnu temperaturu t_A , odnosno t_B pri $u(0)=0$, $h(0)=0$

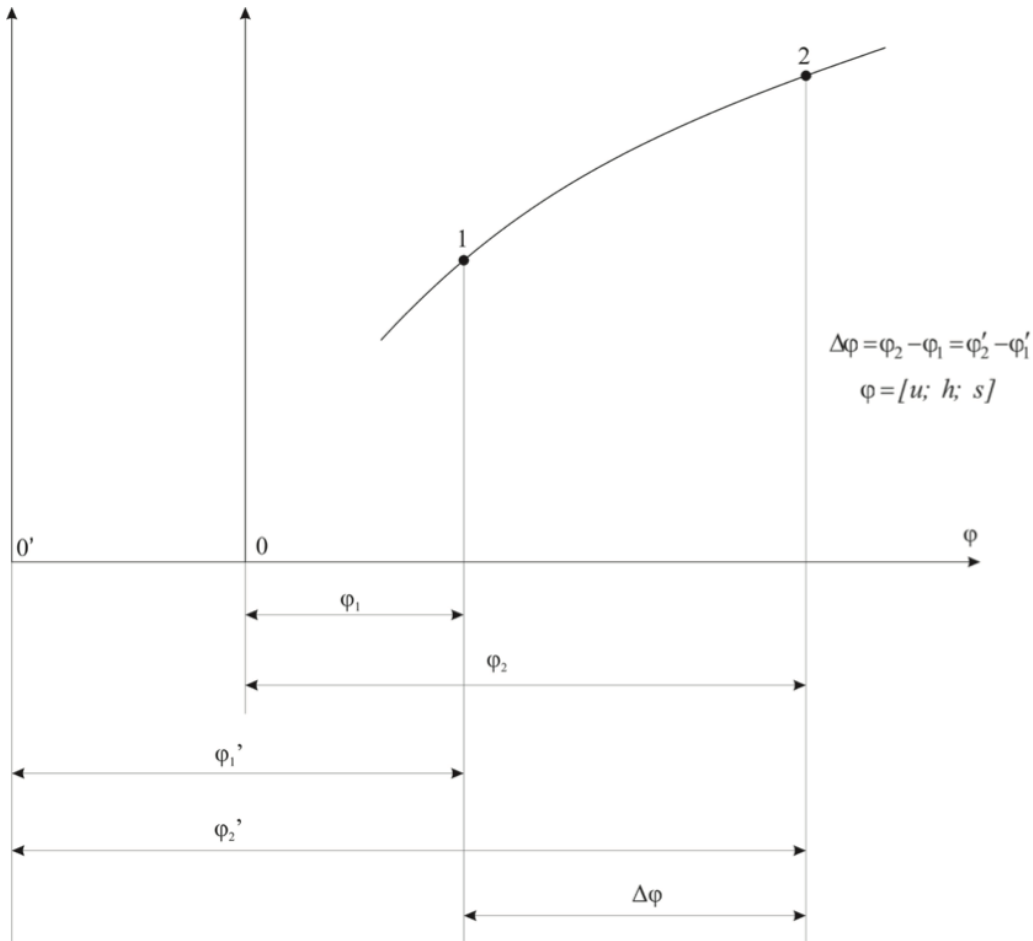
Prema slici 3 za različite usvojene početke merenja 0 i 0', promene veličine stanja (na primjer Δu , Δh i Δs), ne zavisi od toga u kom sistemu se određuju:

$$\Delta u = u_2 - u_1 = u'_2 - u'_1$$

$$\Delta h = h_2 - h_1 = h'_2 - h'_1$$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = s'_2 - s'_1$$

(16)



Slika 3. Promena veličine stanja za različite početke merenja 0 i 0' (principijelni prikaz)

Napomena je da izrazi (16) imaju poseban značaj u termodinamičkoj praksi, [22-24].

RAČUNSKI PRIMER

Prethodno izloženo, ilustrovaće se na jednom karakterističnom računskom primeru. Neka se u sudu zapremine 300 dm^3 , nalazi azot (N_2) na temperaturi $500 \text{ }^\circ\text{C}$ i pod pritiskom 3 bar . Potrebno je odrediti unutrašnju energiju i entalpiju azota, ako se uzme da su njihove vrednosti 0, na $0 \text{ }^\circ\text{C}$, tj. $u_0=0$ i $h_0=0$ za $t=0 \text{ }^\circ\text{C}$
 Rešavanje zadatka izvodi se sledećim redosledom:

a) Izračunavanje unutrašnje energije

Prema (6) specifična unutrašnja energija biće

$$u = c_v \Big|_0^t \cdot t = 0,769 \cdot 500 = 384,5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

gde je $u = c_v \Big|_0^t = c_v \Big|_0^{500} = 0,769 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, prema [5,9,19].

Ukupna unutrašnja energija biće:

$$U = m \times u = \frac{p \times V}{R \times T} \times u = \frac{3 \times 10^5 \times 0,3}{297 \times 773} \times 384,5 \times 10^3 = 150,75 \text{ kJ}$$

Pri ovome za poluidealan gas važi da je, [9,19]:

$$c_p \Big|_0^t - c_v \Big|_0^t = R \quad (17)$$

U gornjoj relaciji masa azota je izračunata primjenom jednačine stanja idealnog gasa.

b) *Izračunavanje entalpije*

Prema (13), entalpija će biti:

$$h = c_p \Big|_0^t = 1,066 \cdot 500 = 533 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

gde je $c_p \Big|_0^t = c_p \Big|_0^{500} = 1,066 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, prema [9, 12, 19].

Ukupna entalpija biće:

$$H = m \cdot h = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \cdot h = \frac{3 \cdot 10^5 \cdot 0,3}{297 \cdot 773} \cdot 533 \cdot 10^3 = 208,95 \text{ kJ} \quad (18)$$

c) *Izračunavanje entalpije na osnovu analitičke definicije*

Sada se može izračunati ukupnu entalpiju i iz osnovne analitičke definicije (7), pošto smo prethodno izračunali unutrašnju energiju, a ostale podatke imamao zadate zadatkom:

$$H = U + p \cdot V = 150,75 \cdot 10^3 + 3 \cdot 10^5 \cdot 0,3 = 240,75 \text{ kJ} \quad (19)$$

Očigledno je da se rezultat ne slaže sa (18).

Očigledno postoji značajna razlika u rezultatu, ali računaska greška nije u pitanju. U pitanju su početni uslovi, koji nisu usvojeni na adekvatan način.

d) *Analiza dobijenih rezultata*

U drugom postupku računanja entalpije prema (19) nigde nismo uzeli u obzir dogovor da je, $h_0=0$ za $t_0=0$ °C. Nije dovoljno dogovoriti se o početku merenja unutrašnje energije, pa da iz toga usledi bezuslovan dogovor za entalpiju. Za $u_0=0$ pri $t_0=0$ °C, nije $p \cdot v=0$, što uzrokuje greške. Ako bi usvojili sledeći dogovor:

$u_0=0$ za $t_0=0$ °C bilo bi bezuslovno $h_0=0$ za $u_0=0$ °C.

Gore navedeno sledi iz jednačine stanja

$$p \cdot v = R \cdot T \rightarrow p \cdot v = 0 \text{ za } T=0 \text{ K}$$

Odnosno iz analitičke zavisnosti (7).

$$h_0 = u_0 + p_0 v_0 = u_0 + R T_0 = u_0$$

ZAKLJUČAK

Mada se u termodinamici uglavnom operiše sa promenama veličina stanja, postoje situacije kada je neophodno i izračunavanje njihovih apsolutnih vrednosti. Pri ovome, kao što je prikazano uvek postoji mogućnost da se neko određeno, odnosno pogodno stanje odabere referentno tj. kao uslovno „nulto“ i od njega započinje računanje posmatrane veličine stanja. Kod primene analitičkih zavisnosti između različitih veličina stanja, kao što je pokazano, može doći do određene greške prilikom njihovog izračunavanja ako se ne obrati pažnja na referentno stanje svake veličine stanja pojedinačno.

Prethodna pojava bi mogla dovesti do greške kod termodinamičkih izraza, koji na primer, povezuju entalpiju i unutrašnju energiju u obliku $f(h \pm u)=0$, te ovde treba obratiti posebnu pažnju. Za slučaj određivanja promene neke veličine stanja, od tačke 1 do tačke 2, očigledno opisani problem u radu, nije prisutan, s obzirom da ta promena ne zavisi od izbora referentnog stanja. Obzirom da se u termodinamičkim tablicama i priručnicima, ponekad se susrećemo sa

brojnim podacima različitih veličina stanja za različite radne materije (najčešće gasove), treba obratiti pažnju za koje referentno, odnosno početno stanje važe date vrednosti, što pri izračunavanju treba naglasiti.

Prethodno izlaganje u radu, kao što je naglašeno, odnosi se na idealan odnosno, poluidealan gas, ali se principijelno isti postupak odnosi i na svaku realnu radnu materiju.

LITERATURA

- [1] Mitrinović D.S., Matematika II-diferencijalni i integralni račun, Građevinska knjiga, Beograd, 1997.
- [2] Bronštejn I.N., Spravočnik po matematike dlja inženerov, GI, Moskva, 1982.
- [3] Abbott M.M. Van Ness H.C., Thermodynamics, Sehanm' outline Series, McGraw-Hill, Book Co., New York, 1986.
- [4] Baehr H.D., Termodinamik, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [5] Kozić Đ., Vasiljević B., Termodinamika, Naučna knjiga, Beograd, 1993.
- [6] Black W.Z., Hartlay J.G., Thermodynamics, Harper and Row, New York, 1995.
- [7] Michael J.M., Fundamentals od Engineering Thermodynamics, Wiley, New York, 2004.
- [8] Szargut J., Termodinamika, PWN, Warszawa, 1995.
- [9] Kozić Đ., Vasiljević B., V. Bekavac V., Priručnik za termodinamiku, Mašinski fakultet, Beograd, 2007.
- [10] Kozić Đ., Termodinamika, inženjerski aspekti, Mašinski faklutet, Beograd, 2007.
- [11] Bošnjaković F., Nauka o toplini, Tehnička knjiga, Zagreb, 1982.
- [12] Büki G., Energetika, MK, Budapest, 1997.
- [13] Fenn J.B., Engines, Enegrty and Entropy, W.H. Freeman and Comp., New York, 1982.
- [14] Karleker B.V., Thermodynamics for Engineers, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1993.
- [15] Mitrinović D.S., Matematika I i II , Građevinska knjiga, Beograd, 1987.
- [16] Allendoerter C.B., Principlls of mathematics, BCH, NewYork, 1985.
- [17] Smith J.M., Van Ness H.C., Interdnetion to chemical Engineering Thermodynamics, 3rd Edition, McGraw-Hill, New York, 1985.
- [18] Đorđević B., Valent V., Šerbanović S., Radojković N., Termodinamika i termotehnika, priručnik, Građevinska knjiga, Beograd, 1989.
- [19] Đorđević B., Valent V., Šerbanović S., Termodinamika i termotehnika, Građevinska knjiga, Beograd, 1997.
- [20] Perry S., Chemical Engineers Handbook, McGraw-Hill Book Com., New York, 1984.
- [21] VDI Wärmeatlas Berechenugsblätter für den Wärmeübergang, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, 1984.

ANALYTICAL ERROR DURING SELECTION OF REFERENCE STATE IN THERMODYNAMIC OF IDEAL GAS

Mitar Perušić^{1*}, Branko Pejović¹, Stefan Pavlović¹, Dragana Kešelj¹, Radislav Filipović^{1,2}

¹University of East Sarajevo, Faculty of Technology, 75400 Zvornik, mperusic@teol.net

²Factory "Alumina" Ltd. Zvornik, 75400 Zvornik, radislav.filipovic@birac.ba

Abstract. The paper is based on the fact that the internal energy, enthalpy and entropy as the most important thermodynamic state functions, can not be determined in absolute terms without reference state selections. It is demonstrated that to this determination must be approached very cautiously. The reason for this is the possibility of errors that are not permissible. The beginning conditions of the measurement can be adopted. It is also necessary to pay attention to the beginning of the measurement of the adopted reference value. For a case to be made simultaneous determination of multiple state functions, it should take to account of the beginning of the measurement of each of these functions, since this start may be different. In this way the calculated state function varies, depending on which reference state is adopted. At the end, in one convenient example, in the case of internal energy and enthalpy, as a characteristic state function, is pointed to the possibility of errors, which could occur if there is no detailed analysis of adopted reference or "zero" state.

Key words: enthalpy, entropy, ideal gas.