

Τεχνική Θερμοδυναμική

Ογκομετρικές Ιδιότητες Καθαρών Ουσιών

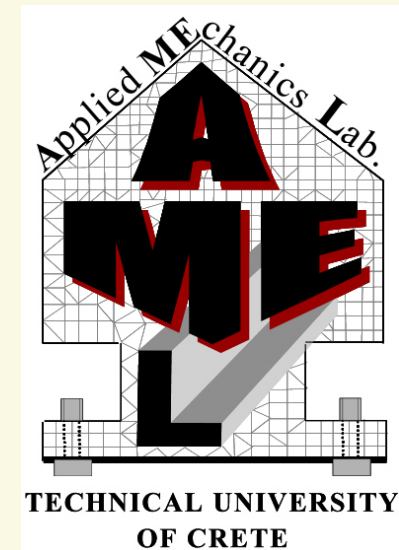
Αλέξανδρος Δ. Γκότσης

Πολυτεχνείο Κρήτης

γραφείο: 143B83

τηλ. 7259· email: gotsis@isc.tuc.gr

15 Μαρτίου, 2022



Φάσεις

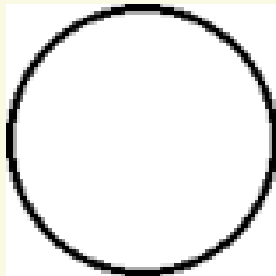
ΦΑΣΗ :

Ορισμένη περιοχή του χώρου όπου κάθε εντατική ιδιότητα έχει παντού την ίδια τιμή, σε κάθε χρονική στιγμή

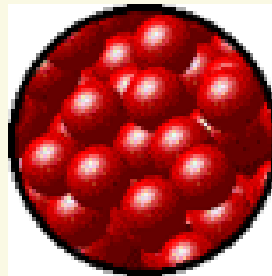
Μία ομοιογενής ή ομοιόμορφη φάση : **Ομοιογενές σύστημα**
Πολλές Ομοιογενείς φάσεις : **Ετερογενές σύστημα**

Καταστάσεις της ύλης :

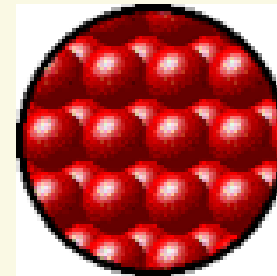
Αέριο (g)



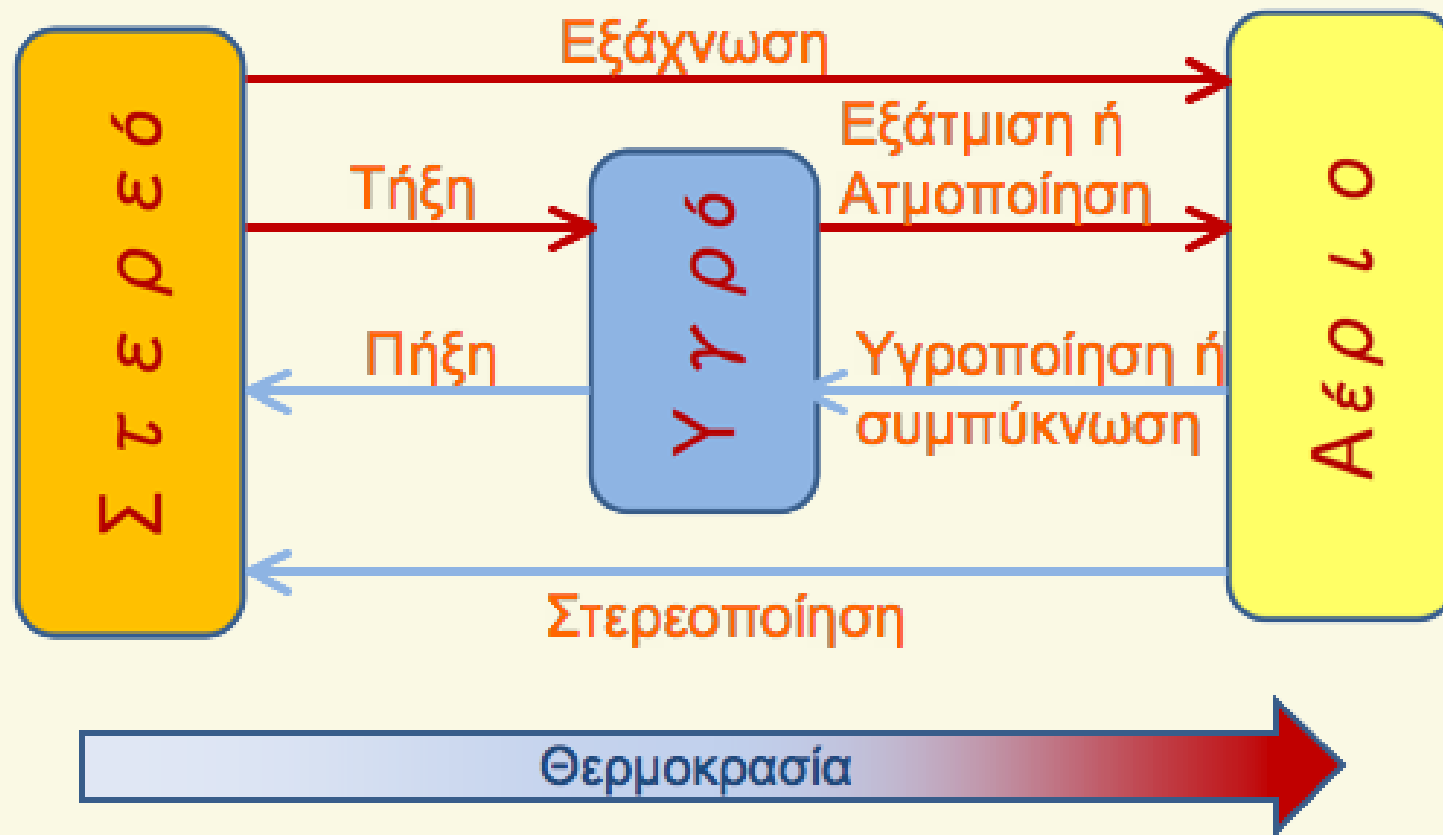
Υγρό (l)



στερεό (s)



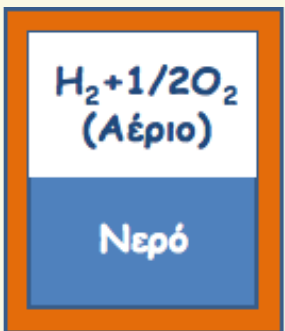
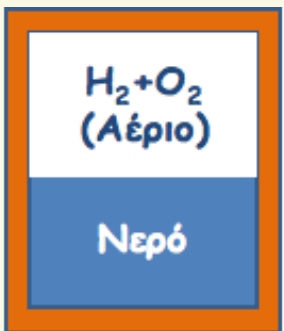
Καταστάσεις της ύλης και αλλαγές φάσης



Έννοια καθαρής ουσίας

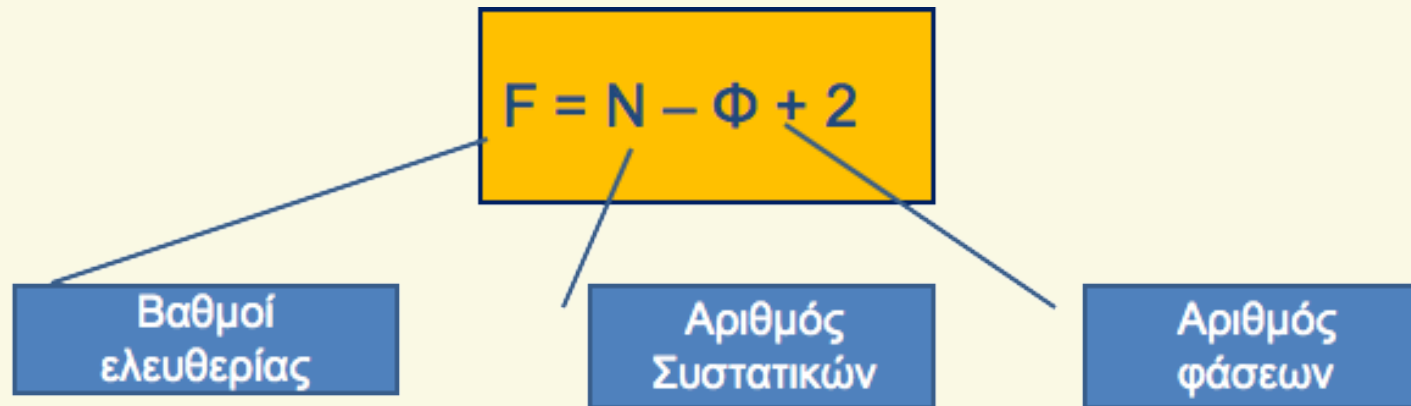
Το σύστημα που είναι :

1. Ομοιογενές στη σύσταση
2. Χημικά ομοιογενές
3. Χημικά αμετάβλητο

	(α) ☒ (β) ☒ (γ) ☒		(α) ☒ (β) ☒ (γ) ☒		(α) ☐ (β) ☐ (γ) ☒
--	---	---	---	--	---

ΚΑΝΟΝΑΣ ΦΑΣΕΩΝ ΤΟΥ GIBBS ΓΙΑ ΜΗ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΕ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Η εντατική κατάσταση ενός τέτοιου συστήματος, που αποτελείται από N συστατικά κατανεμημένα σε Φ φάσεις, μπορεί να καθοριστεί πλήρως από έναν αριθμό, F , ανεξάρτητων εντατικών ιδιοτήτων, επιλεγμένων αυθαίρετα.



Οι ανεξάρτητες εντατικές ιδιότητες δεν καθορίζουν όμως και την εκτατική κατάσταση του συστήματος, δηλ. την αναλογία των συστατικών στις διαφορετικές φάσεις και κατά συνέπεια και τις εκτατικές ιδιότητες του συστήματος

Ερωτήσεις

1 Ο μέγιστος αριθμός φάσεων σε ισορροπία για μη αντιδρώντα συστήματα 3 συστατικών είναι 5. Σωστό ή Λάθος;

Ερωτήσεις

- 1 Ο μέγιστος αριθμός φάσεων σε ισορροπία για μη αντιδρώντα συστήματα 3 συστατικών είναι 5. Σωστό ή Λάθος;
- 2 Είναι το άθροισμα $F+\Phi$ για τα μη αντιδρώντα συστήματα πάντα $N+2$;

Ερωτήσεις

- 1 Ο μέγιστος αριθμός φάσεων σε ισορροπία για μη αντιδρώντα συστήματα 3 συστατικών είναι 5. Σωστό ή Λάθος;
- 2 Είναι το άθροισμα $F+\Phi$ για τα μη αντιδρώντα συστήματα πάντα $N+2$;
- 3 Να βρεθούν οι βαθμοί ελευθερίας για τα παρακάτω μη αντιδρώντα συστήματα σε ισορροπία:
 - α. Υδράργυρος, νερό (l) και υδρατμοί
 - β. Άζωτο και οξυγόνο σε αέρια φάση
 - γ. Ακόρεστο υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου, αιθυλική αλκοόλη και αέριο μίγμα αποτελούμενο από αιθανόλη και υδρατμό.
 - δ. Δύο μορφές στερεού θείου (μονοκλινές και τρικλινές) και υγρό θείο
 - ε. Μια συνεχής φάση νερού σε υγρή κατάσταση και λάδι σε κηλίδες διαφορετικού μεγέθους αλλά της ίδιας εντατικής κατάστασης.

Διαγράμματα ογκομετρικών ιδιοτήτων

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ: Η πίεση (P), ο όγκος (V) και η θερμοκρασία (T)

Οι ιδιότητες αυτές είναι άμεσα μετρήσιμες (μετρήσιμες πειραματικά).

Διαγράμματα ογκομετρικών ιδιοτήτων

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ: Η πίεση (P), ο όγκος (V) και η θερμοκρασία (T)

Οι ιδιότητες αυτές είναι άμεσα μετρήσιμες (μετρήσιμες πειραματικά).

Διάγραμμα φάσεων: Πίεση – Θερμοκρασία

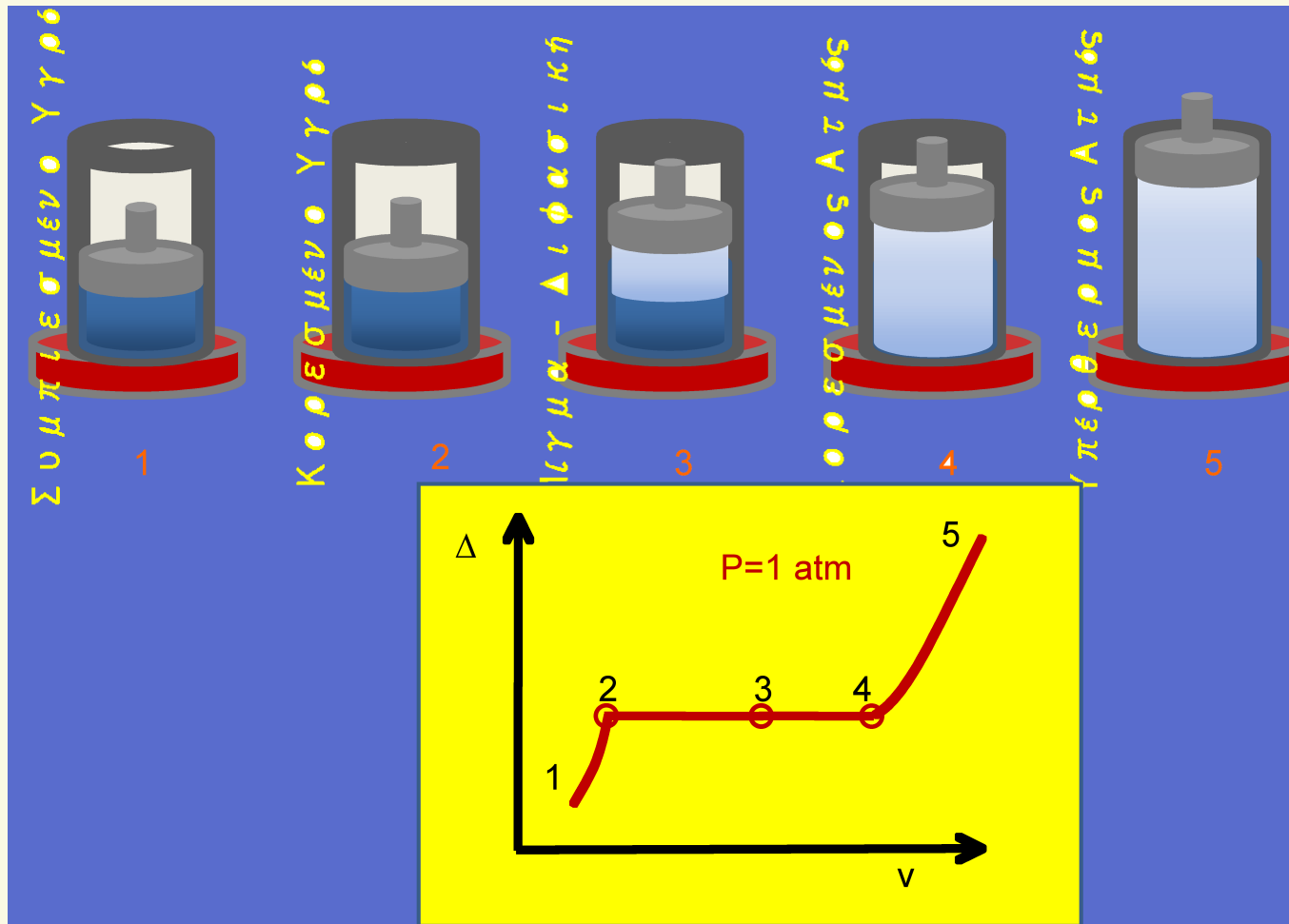
Διάγραμμα Θερμοκρασίας – Ειδικού όγκου

Διάγραμμα Πίεσης – Ειδικού όγκου

και ο συνδυασμός τους (3D):

Διάγραμμα πίεσης – θερμοκρασίας – ειδικού όγκου

Διεργασίες αλλαγής φάσης καθαρών ουσιών



Τι θα συμβεί αν αλλάξουμε την πίεση P στο έμβολο;

Αύξηση της P συνεπάγεται:

- 1 Αύξηση της θερμοκρασίας βρασμού ή κορεσμού:

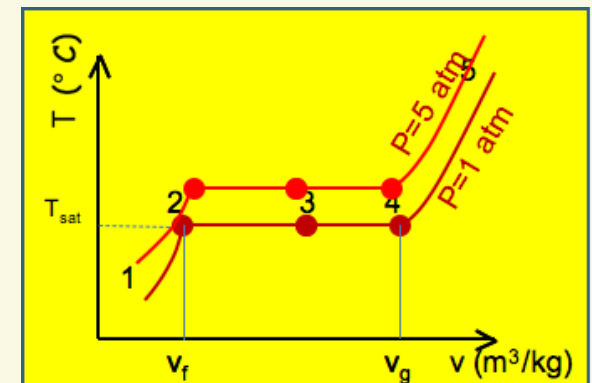
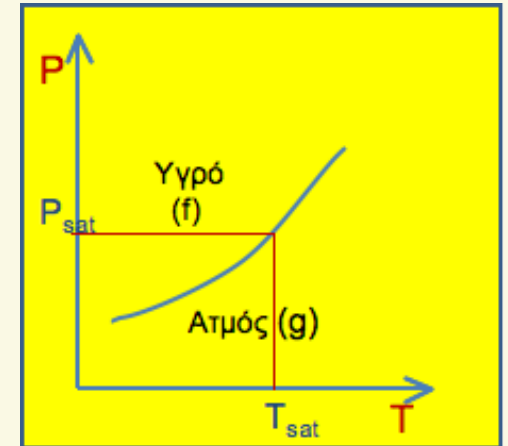
$$T_{sat} = f(P_{sat})$$

- 2 Μείωση του ειδικού όγκου κορεσμένου ατμού v_g και μικρή αύξηση ειδικού όγκου κορεσμένου υγρού v_f

άρα μείωση της διαφοράς $\Delta v = v_g - v_f$

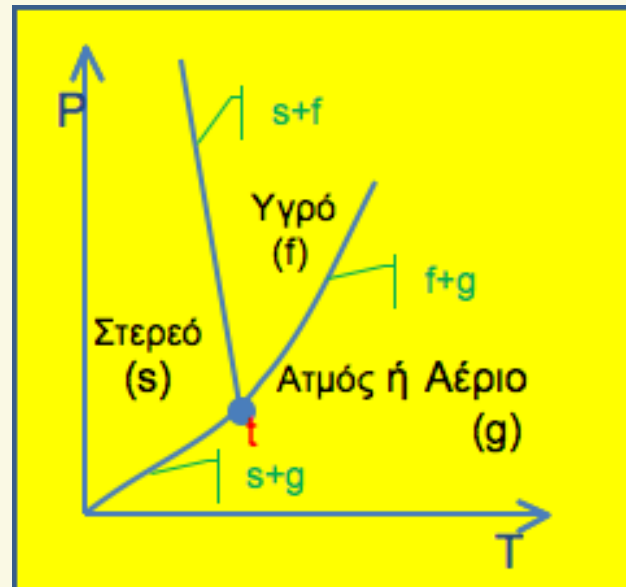
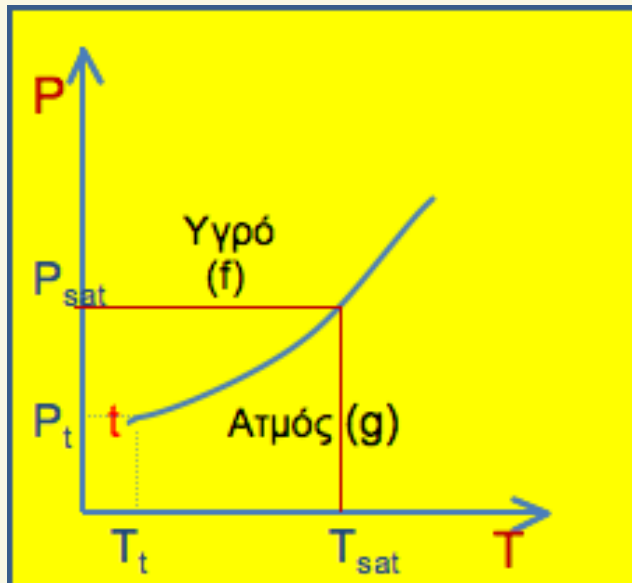
- 3 Μείωση της ενέργειας που χρειάζεται για την αλλαγή από την υγρή στην αέρια φάση, δηλ. της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης:

$$\Delta H_{fg} = f(P_{sat})$$



Μέχρι ποια τιμή μπορούμε να μειώσουμε την πίεση P στο έμβολο ώστε να έχουμε συνύπαρξη φάσεων υγρού και ατμού;

Μέχρι το τριπλό σημείο t , δηλαδή τις συνθήκες στις οποίες έχουμε συνύπαρξη των τριών φάσεων στερεάς-υγρής και αέριας!



Ρευστά (υγρό, αέριο)

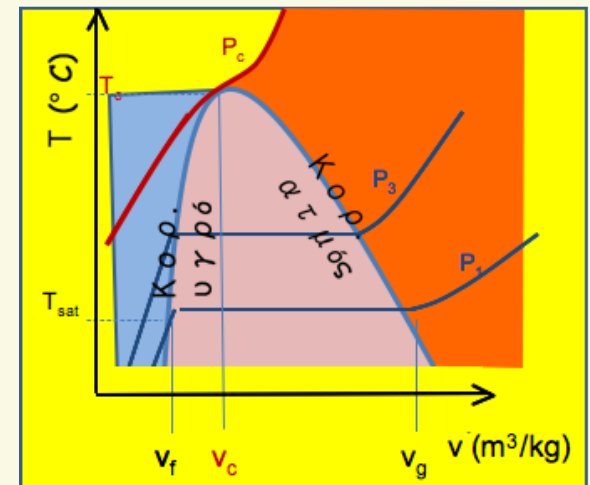
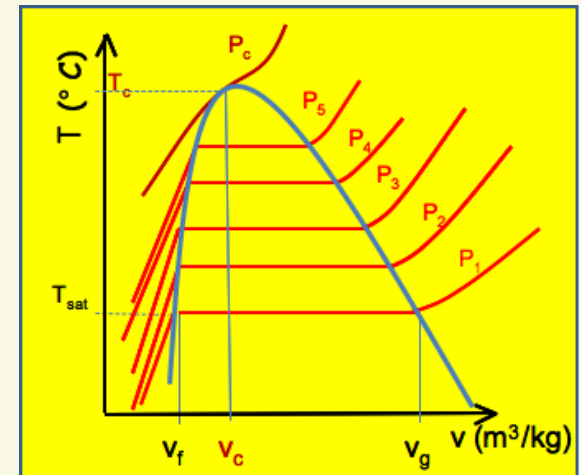
Περιοχή μίγματος κορεσμένου υγρού και κορεσμένου ατμού ή διφασική περιοχή

Περιοχή συμπιεσμένου ή υπόψυκτου υγρού

Περιοχή υπέρθερμου ατμού

Γραμμή κεκορεσμένου υγρού

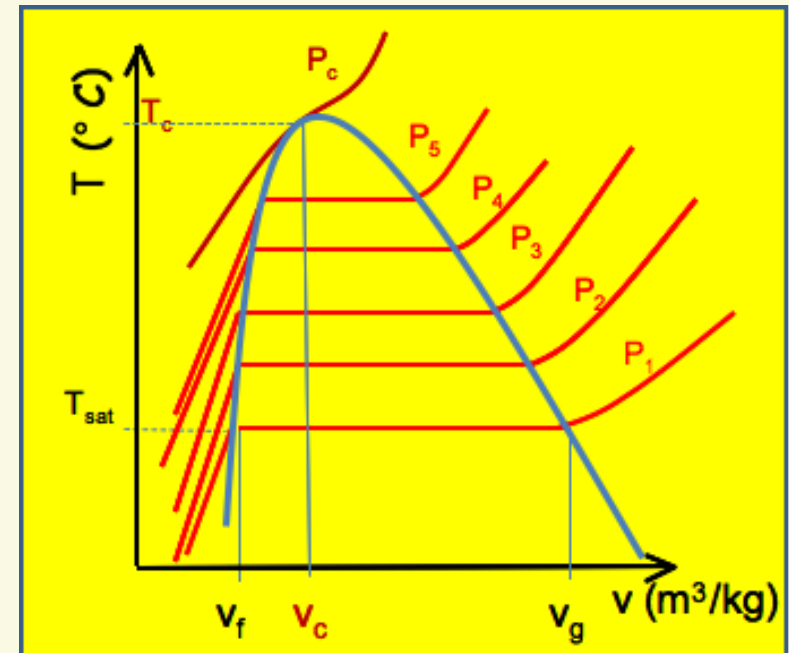
Γραμμή κεκορεσμένου ατμού



Μέχρι ποια τιμή μπορούμε να αυξήσουμε την πίεση P στο έμβολο ώστε να έχουμε διακριτές φάσεις υγρού και ατμού;

Μέχρι την κρίσιμη πίεση, P_c .

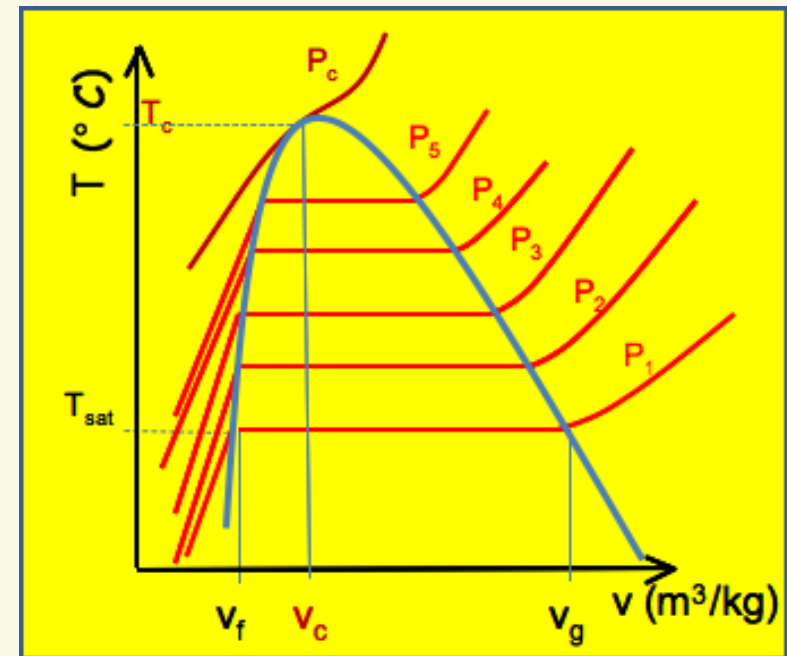
Για $P < P_c$ βλέπουμε πάντα έναν μηνίσκο μεταξύ της υγρής και αέριας φάσης κατά τη θέρμανση του κορεσμένου υγρού μέχρι να γίνει κορεσμένος ατμός. Για $P > P_c$ δεν υπάρχει διάκριση μεταξύ υγρής και αέριας φάσης.



Κρίσιμο σημείο

Στην κρίσιμη πίεση P_c η αντίστοιχη θερμοκρασία λέγεται Κρίσιμη Θερμοκρασία T_c και το σημείο (T_c, P_c) κρίσιμο σημείο.

Στο κρίσιμο σημείο $P = P_c$ και $T = T_c$ οι ιδιότητες του κορεσμένου υγρού και του κορεσμένου ατμού είναι ταυτόσημες, δηλ. $v_f = v_g = v_c$. Δεν υπάρχει διάκριση μεταξύ υγρής και αέριας φάσης.



2.4. Μια νοικοκυρά μαγειρεύει βοδινό για την οικογένειά της σε μια χύτρα, η οποία είναι: (α) ακάλυπτη, (β) καλυμμένη με ελαφρύ καπάκι και (γ) με βαρύ καπάκι. Σε ποια περίπτωση ο χρόνος μαγειρέματος θα είναι ο μικρότερος και γιατί;

2.5. Η θερμότητα που απορροφάται κατά το βρασμό 1 kg νερού σε θερμοκρασία 100 °C είναι μικρότερη από τη θερμότητα που εκλύεται κατά τη συμπύκνωση του ατμού του νερού στην ίδια θερμοκρασία. Σωστό ή Λάθος;

2.6. Σε τι είδους δοχείο θα βράσει ένας δεδομένος όγκος νερού σε υψηλότερη θερμοκρασία, σε ψηλό και στενό ή πλατύ και ρηχό δοχείο; Γιατί;

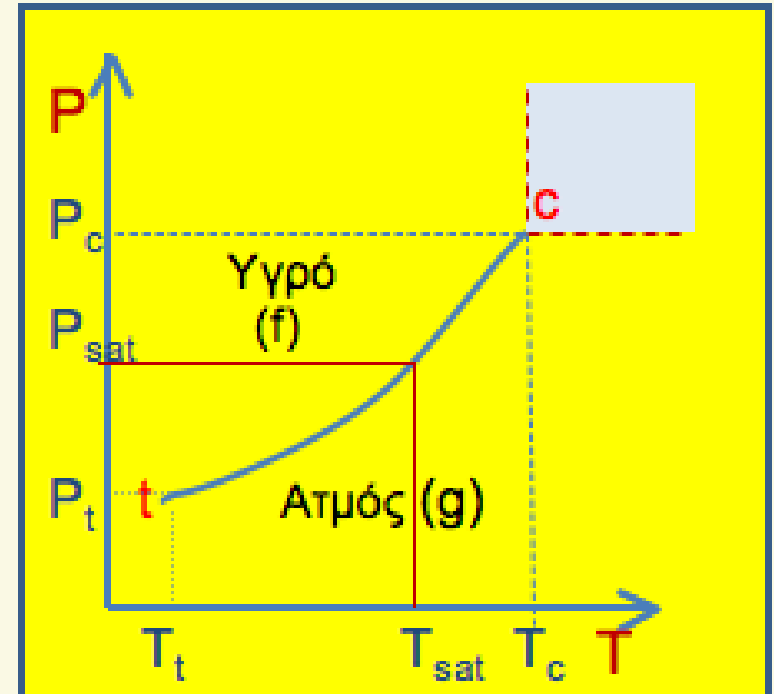
2.7. Ποια διεργασία απαιτεί περισσότερη ενέργεια: η πλήρης εξάτμιση 1 kg κορεσμένου νερού σε πίεση 1 atm ή η πλήρης εξάτμιση 1 kg κορεσμένου νερού σε πίεση 8 atm και γιατί;

2.8. Για την εξάτμιση 1 kg κορεσμένου νερού απαιτείται περισσότερη ενέργεια στους 100 °C ή στους 120 °C;

Ρευστά (υγρό, αέριο)

Η περιοχή συνθηκών (P, T) που αντιστοιχεί σε υγρό διαχωρίζεται από αυτήν του ατμού με την καμπύλη εξάτμισης ή ατμοποίησης που ξεκινά από το τριπλό σημείο $t = (T_t, P_t)$ και καταλήγει στο κρίσιμο σημείο $c = (T_c, P_c)$.

Για δεδομένη T αντιστοιχεί μια μόνο τιμή της πίεσης, η πίεση κορεσμού ή τάση ατμών P_{sat} στην οποία συνυπάρχουν οι δύο φάσεις. Η συνάρτηση $P_{sat} = f(T)$ δίνει την καμπύλη τάσης ατμών.

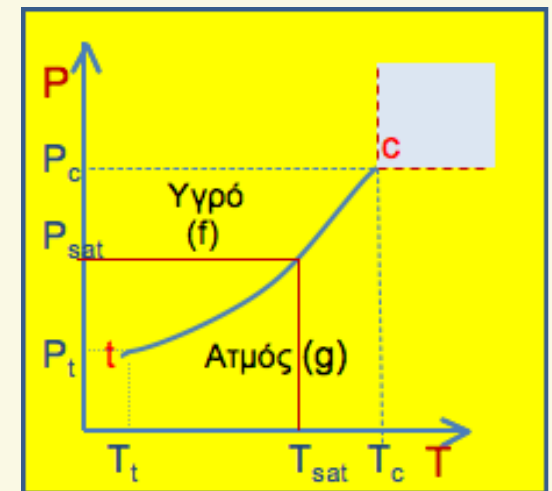


Ρευστά (υγρό, αέριο)

Για δεδομένη P αντιστοιχεί μια μόνο τιμή της θερμοκρασίας, η θερμοκρασία κορεσμού ή σημείο βρασμού, T_{sat} , στην οποία συνυπάρχουν οι δύο φάσεις. Η συνάρτηση $T_{sat} = f(P)$ δίνει την καμπύλη βρασμού.

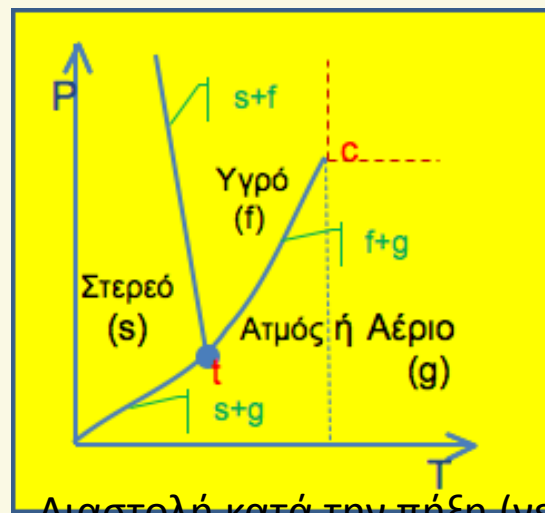
Κανονικό σημείο βρασμού ονομάζεται η θερμοκρασία κορεσμού της καθαρής ουσίας που αντιστοιχεί σε $P=1$ atm.

Υπερκρίσιμο ρευστό ονομάζεται η φάση του ρευστού όταν τόσο η πίεση όσο και η θερμοκρασία του ρευστού είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές της κρίσιμης πίεσής του και θερμοκρασίας του.

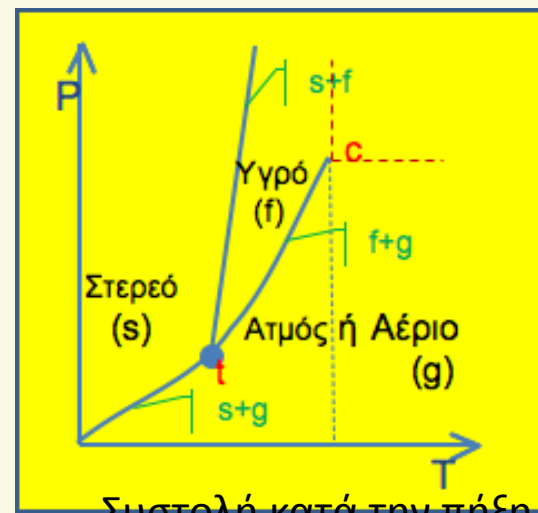


Διαγράμματα ογκομετρικών ιδιοτήτων

Το **Διάγραμμα Πίεσης – Θερμοκρασίας ή Διάγραμμα Φάσεων** δείχνει τις συνθήκες (P, T) κάτω από τις οποίες μια καθαρή ουσία μπορεί να υπάρχει σε μια, δύο ή τρεις ευσταθείς φάσεις σε ισορροπία



Διαστολή κατά την πήξη (νερό)

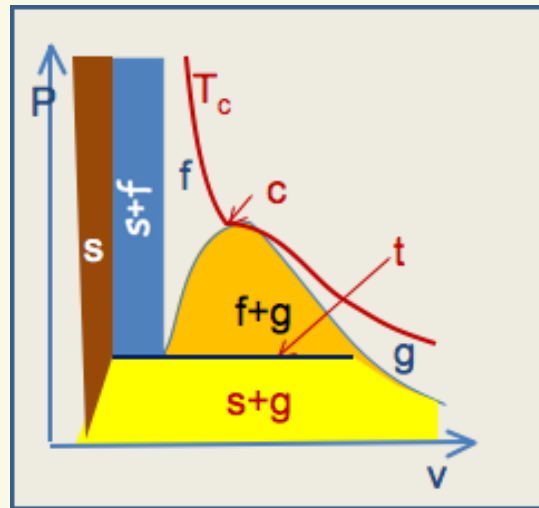
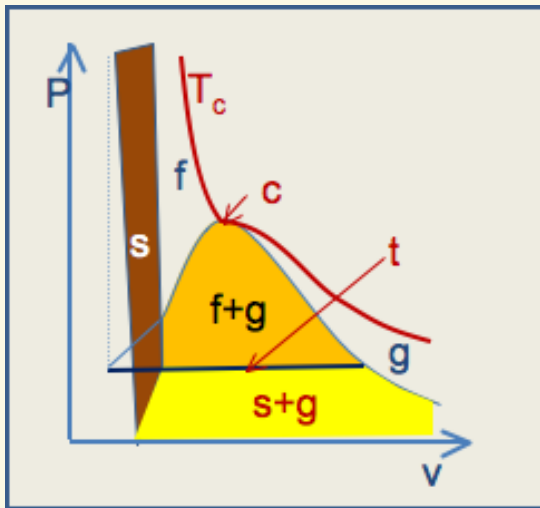


Συστολή κατά την πήξη

c: κρίσιμο σημείο, t: τριπλό σημείο, s+f, s+g, f+g: καμπύλες κορεσμού, s+f: καμπύλη τήξης, s+g: καμπύλη εξάχνωσης, f+g: καμπύλη εξάτμισης

Διάγραμμα Πίεσης – Ειδικού Όγκου (P, v)

Τα όρια των μονοφασικών περιοχών είναι επιφάνειες και παριστάνουν τις συνθήκες όπου δύο φάσεις συνυπάρχουν σε ισορροπία. Οι καταστάσεις 3 φάσεων απεικονίζονται με μια ευθεία γραμμή παράλληλη του άξονα v (τριπλή γραμμή).

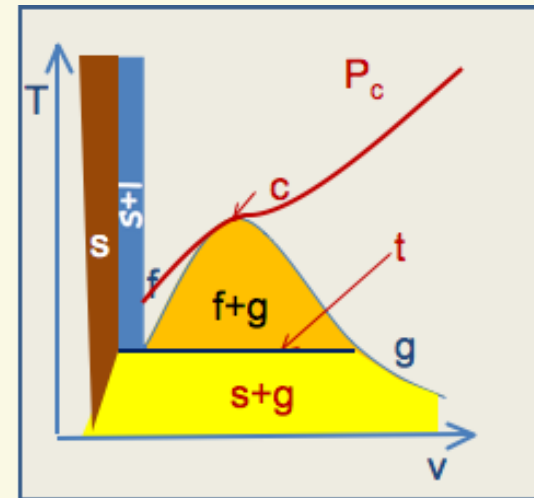
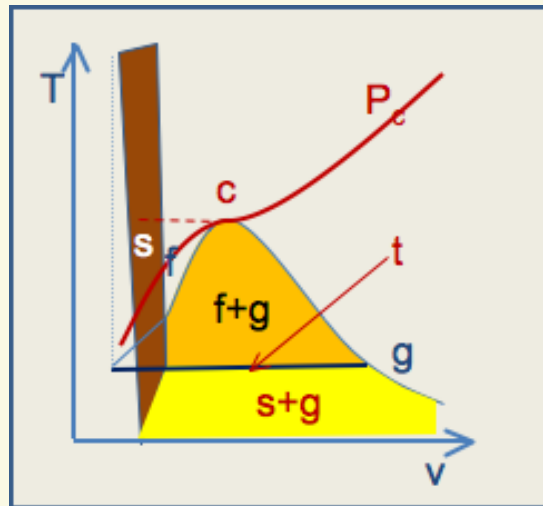


c: κρίσιμο σημείο,
t: τριπλή γραμμή,
s+f: περιοχή στερεού υγρού,
s+g: Περιοχή στερεού-ατμού
f+g: Περιοχή υγρού-ατμού

Διαστολή κατά την πήξη (νερό) Συστολή κατά την πήξη

Διάγραμμα Θερμοκρασίας – Ειδικού Όγκου (T, v)

Αντίστοιχα με τα διαγράμματα $P-v$, με τη διαφορά ότι οι καμπύλες σταθερής P έχουν φορά προς τα άνω.

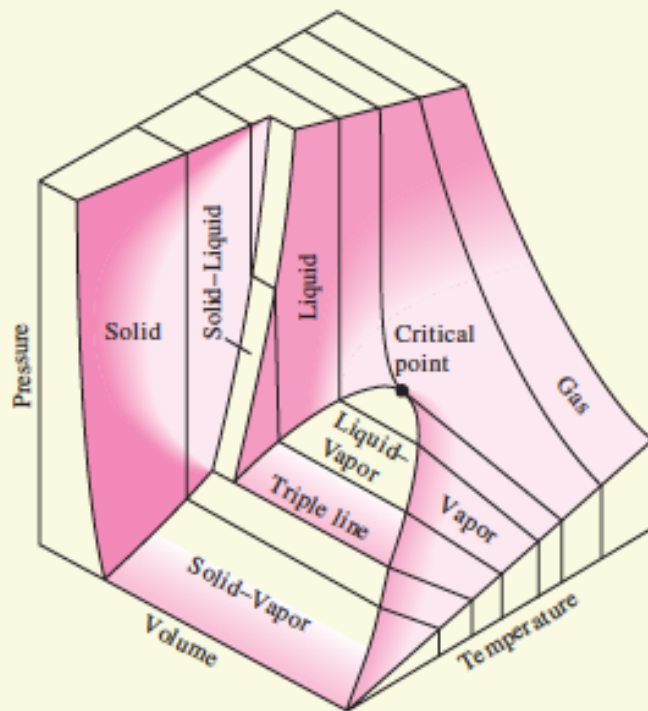


Διαστολή κατά την πήξη (νερό) Συστολή κατά την πήξη

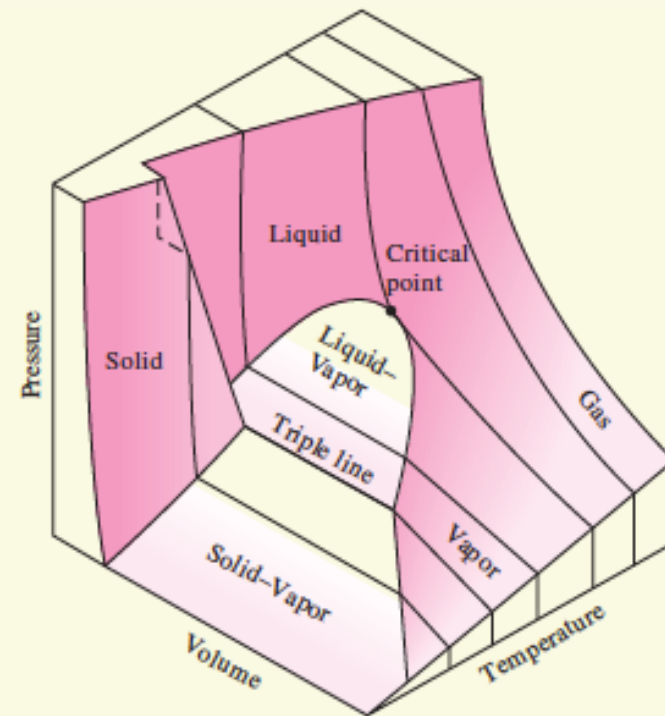
c : κρίσιμο σημείο, t : τριπλή γραμμή, $s+f$: περιοχή στερεού υγρού, $s+g$: Περιοχή στερεού-ατμού $f+g$: Περιοχή υγρού-ατμού

Διάγραμμα Πίεσης - Ειδικού Όγκου - Θερμοκρασίας

Τρισδιάστατο διάγραμμα: το επίπεδο τομής κάθετα σε έναν άξονα δίνει ένα από τα διαγράμματα που παρουσιάστηκαν προηγουμένως



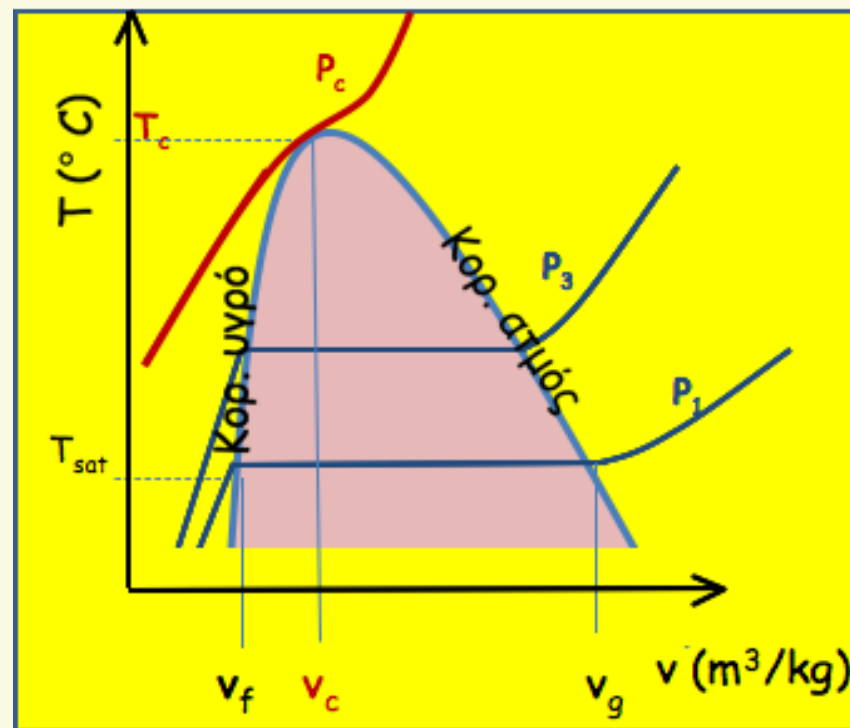
Συστολή κατά την πήξη



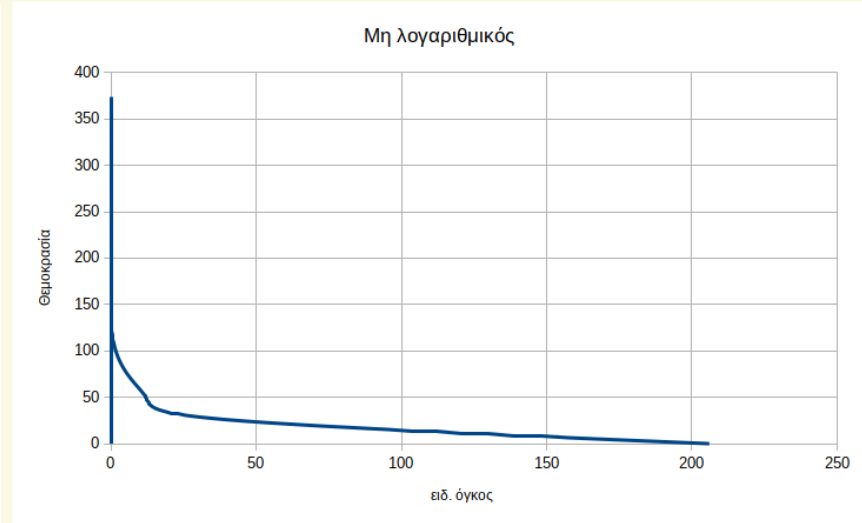
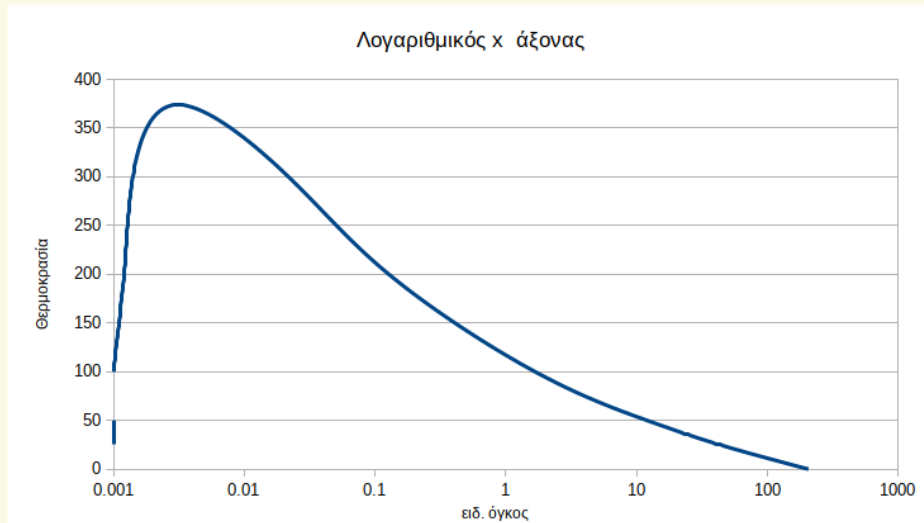
Διαστολή κατά την πήξη (νερό)

Δισδιάστατες τομές

Πέρα από την στερεά φάση, η πιο χρήσιμη είναι:



Πραγματικό γράφημα για το νερό



Τριπλό σημείο

Τριπλό σημείο (t) ορίζεται η κατάσταση μιας καθαρής ουσίας στην οποία συνυπάρχουν τρεις φάσεις (π.χ. στερεά, υγρή και αέρια) σε ισορροπία.

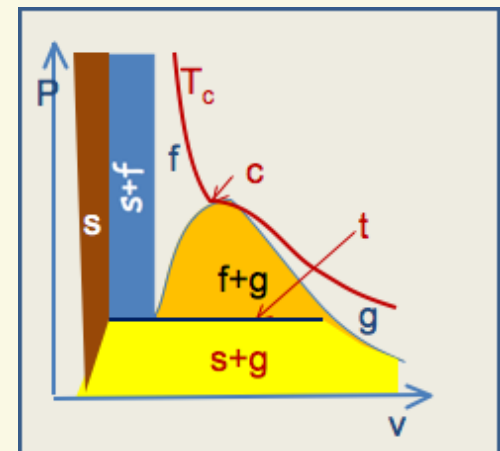
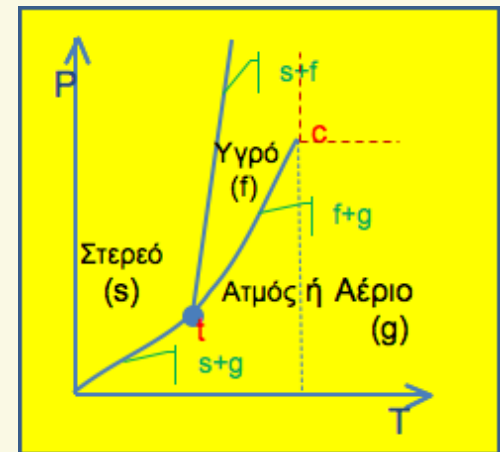
Οι βαθμοί ελευθερίας (F) για το τριπλό σημείο ($\Phi = 3$ φάσεις) μιας καθαρής ουσίας (επομένως $N=1$) είναι μηδέν. $F = N - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$

Μηδέν βαθμοί ελευθερίας συνεπάγεται ότι το τριπλό σημείο της καθαρής ουσίας καθορίζεται από το είδος της ουσίας. Έτσι για κάθε καθαρή ουσία αντιστοιχεί ένα τριπλό σημείο (P_t, T_t). Π.χ. για το νερό το τριπλό σημείο είναι (**611 Pa, 0.01 ° C**)

(εξαιρούνται τα αλλότροπα συστατικά, δηλ. αυτά με περισσότερες της μίας στερεής φάσης όπου τα τριπλά σημεία είναι περισσότερα του ενός).

Τριπλό σημείο

- Στο διαγραμμα P-T το τριπλό σημείο εμφανίζεται ως το σημείο τομής των τριών καμπυλών, δηλ. τήξης, εξάχνωσης και ατμοποίησης
- Στο διάγραμμα P-v (και αντίστοιχα στο T-v) το τριπλό σημείο εμφανίζεται ως γραμμή επειδή, για τη συγκεκριμένη πίεση (ή θερμοκρασία αντίστοιχα), ο ειδικός όγκος εξαρτάται μόνο από την αναλογία των τριών φάσεων.



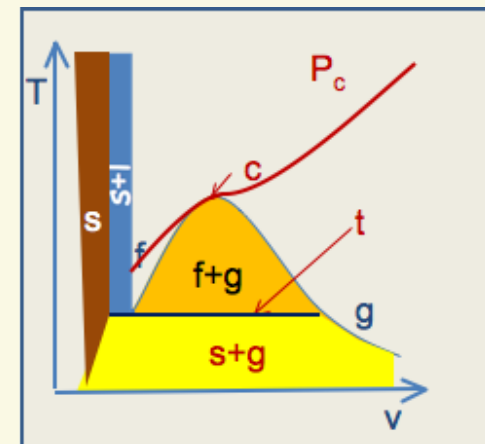
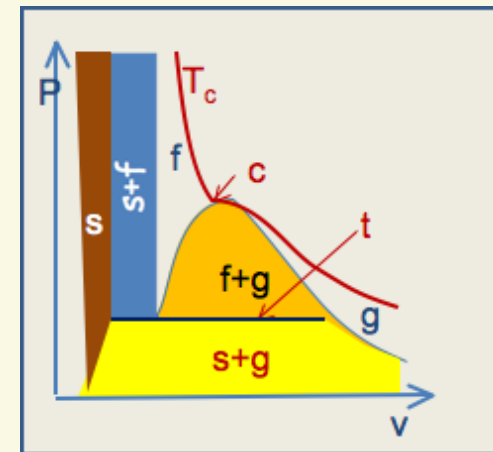
Κρίσιμο σημείο

- Στο κρίσιμο σημείο (c) οι ιδιότητες του κορεσμένου υγρού και του κορεσμένου ατμού συμπίπτουν
- Μαθηματικά εκφράζεται ως σημείο καμπής της κρίσιμης ισόθερμης στο Διάγραμμα Pv

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

- ή σημείο καμπής της κρίσιμης ισοβαρούς στο Διάγραμμα Tv .

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{P=P_c} = \left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_{P=P_c} = 0$$



Κρίσιμο σημείο του νερού:

$$P_c = 22.064 \text{ MPa}$$

$$T_c = 374.14 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Κρίσιμο σημείο του CO₂:

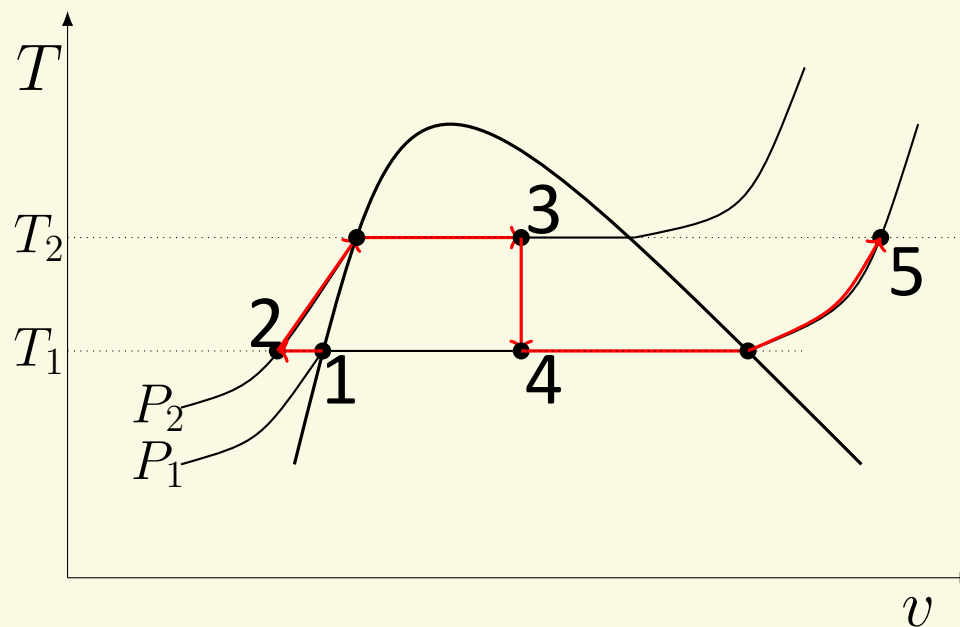
$$P_c = 7.3773 \text{ MPa}$$

$$T_c = 31.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

2.9. Ποια είναι η διαφορά μεταξύ των εννοιών «αέριο» και «ατμός»;

2.11. Να σχεδιαστεί η ακόλουθη διεργασία σε διαγράμματα $T - v$, και $P - T$: (α) Ισοθερμοκρασιακή συμπίεση κορεσμένου υγρού πίεσης P_1 και θερμοκρασίας T_1 σε πίεση P_2 . (β) ισοβαρής θέρμανση μέχρι τη δημιουργία μίγματος ποιότητας 0,5. (γ) ισόχωρη ψύξη σε θερμοκρασία T_1 . (δ) Ισοβαρής θέρμανση ως τη θερμοκρασία κορεσμού που αντιστοιχεί στην πίεση P_2 .

2.11 Να σχεδιαστεί η ακόλουθη διεργασία σε διαγράμματα $T - v$, και $P - T$: (α) Ισοθερμοκρασιακή συμπίεση κορεσμένου υγρού πίεσης P_1 και θερμοκρασίας T_1 σε πίεση P_2 . (β) ισοβαρής θέρμανση μέχρι τη δημιουργία μίγματος ποιότητας 0,5. (γ) ισόχωρη ψύξη σε θερμοκρασία T_1 . (δ) Ισοβαρής θέρμανση ως τη θερμοκρασία κορεσμού που αντιστοιχεί στην πίεση P_2 .



Πίνακες ιδιοτήτων

Στις διεργασίες παραγωγής ενέργειας και τις διεργασίες παραγωγής ψύξης χρησιμοποιούνται ευρύτατα οι ιδιότητες κορεσμένου υγρού ή ατμού, υπέρθερμου ατμού ή συμπιεσμένου/υπόψυκτου υγρού. Για το νερό οι ιδιότητες αυτές βρίσκονται στα διαγράμματα Mollier. ΑΛΛΑ υπάρχουν και Πίνακες....

Στην πράξη για κάθε περιοχή ενδιαφέροντος, όπως υπέρθερμος ατμός, συμπιεσμένο υγρό και κορεσμένες περιοχές (μίγματος) κατασκευάζεται ξεχωριστός πίνακας.

Σε κάθε πίνακα (ΠΑ-4, 5, 6) παρατίθενται τα ακόλουθα:

T	Θερμοκρασία [$^{\circ}\text{C}$]
P	Πίεση [Pa]
v	Ειδικός όγκος [m^3/kg]
u	Ειδική εσωτερική ενέργεια [kJ/kg]
h	Ειδική ενθαλπία [kJ/kg]
s	Ειδική εντροπία [kJ/(kg K)]

Ειδικά για τους Πίνακες κορεσμένης περιοχής (μίγματος) όπου έχουμε τη συνύπαρξη δύο φάσεων εμφανίζονται οι τιμές κορεσμένου υγρού (f ως δείκτης) και κορεσμένου ατμού (g ως δείκτης) καθώς και οι τιμές εξάτμισης (fg ως δείκτης).

ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΤΜΟΥ 5 - ΚΟΡΕΣΜΕΝΟ ΨΥΚΤΙΚΟ R-134a

Πίεση	Θερμοκρασία κορεσμού	Ειδικός όγκος		Ειδική εσωτερική ενέργεια		Ειδική ενθαλπία		Ειδική εντροπία	
		Κορεσμένου υγρού	Κορεσμένου ατμού	Κορεσμένου υγρού	Κορεσμένου ατμού	Κορεσμένου υγρού	Κορεσμένου ατμού	Κορεσμένου υγρού	Κορεσμένου ατμού
P	T _{sat@P}	v _f	v _g	u _f	u _g	h _f	h _g	s _f	s _g
[kPa]	[°C]	[m ³ /kg]	[m ³ /kg]	[kJ/kg]	[kJ/kg]	[kJ/kg]	[kJ/kg]	[kJ/(kg·K)]	[kJ/(kg·K)]
0.06	-37.07	0.0007097	0.3100	3.41	206.12	3.46	224.72	0.0147	0.9520
0.08	-31.21	0.0007184	0.2366	10.41	209.46	10.47	228.39	0.0440	0.9447
0.10	-26.43	0.0007258	0.1917	16.22	212.18	16.29	231.35	0.0678	0.9395
0.12	-22.36	0.0007323	0.1614	21.23	214.50	21.32	233.86	0.0879	0.9354
0.14	-18.80	0.0007381	0.1395	25.66	216.52	25.77	236.04	0.1055	0.9322
0.16	-15.62	0.0007435	0.1229	29.66	218.32	29.78	237.97	0.1211	0.9295
0.18	-12.73	0.0007485	0.1098	33.31	219.94	33.45	239.71	0.1352	0.9273
0.20	-10.09	0.0007532	0.0993	36.69	221.43	36.84	241.30	0.1481	0.9253
0.24	-5.37	0.0007618	0.0834	42.77	224.07	42.95	244.09	0.1710	0.9222
0.28	-1.23	0.0007697	0.0719	48.18	226.38	48.39	246.52	0.1911	0.9197
0.32	2.48	0.0007770	0.0632	53.06	228.43	53.31	248.66	0.2089	0.9177
0.36	5.84	0.0007839	0.0564	57.54	230.28	57.82	250.58	0.2251	0.9160
0.40	8.93	0.0007904	0.0509	61.69	231.97	62.00	252.32	0.2399	0.9145
0.50	15.74	0.0008056	0.0409	70.93	235.64	71.33	256.07	0.2723	0.9117
0.60	21.58	0.0008196	0.0341	78.99	238.74	79.48	259.19	0.2999	0.9097
0.70	26.72	0.0008328	0.0292	86.19	241.42	86.78	261.85	0.3242	0.9080
0.80	31.33	0.0008454	0.0255	92.75	243.78	93.42	264.15	0.3459	0.9066
0.90	35.53	0.0008576	0.0226	98.79	245.88	99.56	266.18	0.3656	0.9054
1.00	39.39	0.0008695	0.0202	104.42	247.77	105.29	267.97	0.3838	0.9043
1.20	46.32	0.0008928	0.0166	114.69	251.03	115.76	270.99	0.4164	0.9023
1.40	52.43	0.0009159	0.0140	123.98	253.74	125.26	273.40	0.4453	0.9003
1.60	57.92	0.0009392	0.0121	132.52	256.00	134.02	275.33	0.4714	0.8982
1.80	62.91	0.0009631	0.0105	140.49	257.88	142.22	276.83	0.4954	0.8959
2.00	67.49	0.0009878	0.0093	148.02	259.41	149.99	277.94	0.5178	0.8934
2.50	77.59	0.0010562	0.0069	165.48	261.84	168.12	279.17	0.5687	0.8854
3.00	86.22	0.0011416	0.0053	181.88	262.16	185.30	278.01	0.6156	0.8735

Πίνακες ιδιοτήτων

Λίγα λόγια για τις νέες ιδιότητες που παρουσιάζονται στους πίνακες:

Ενθαλπία

$$H = U + PV$$
$$h = H/m = u + Pv$$

Εντροπία

$$S$$
$$s = S/m \quad \text{J/(K kg)}$$

Κατάσταση κορεσμένου υγρού και κορεσμένου ατμού

Πίνακας A-4 (ως προς T) και Πίνακας A-5
(ως προς P)

Για δεδομένη T ή P βρίσκουμε :

αντίστοιχη P_{sat} ή T_{sat}

Ειδικό όγκο κορεσμένου υγρού, v_f

Ειδικό όγκο κορεσμένου ατμού, v_g

Διαφορά των πάνω $v_{fg} = v_g - v_f$

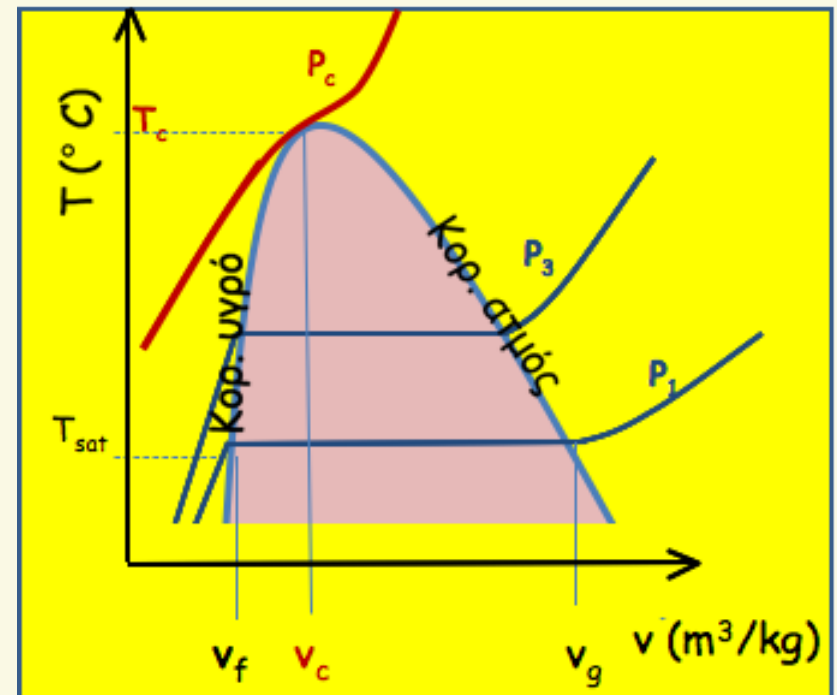
Ειδική εσωτερική ενέργεια κ. υγρού, u_f

Ειδική εσωτερική ενέργεια κ. ατμού, u_g

Ειδική ενθαλπία κ. υγρού, h_f

Ειδική ενθαλπία κ. ατμού, h_g

Ειδική ενθαλπία εξατμησης, $h_{fg} = h_g - h_f$



Ειδική εντροπία κ. υγρού, s_f

Ειδική εντροπία κ. ατμού, s_g

Κατάσταση Μίγματος κορεσμένου υγρού και κορεσμένου ατμού

Ως Ποιότητα, x , ορίζεται ο λόγος της μάζας του ατμού προς την ολική μάζα του μίγματος:

$$x = \frac{m_g}{m_{total}} \quad 0 \leq x \leq 1$$

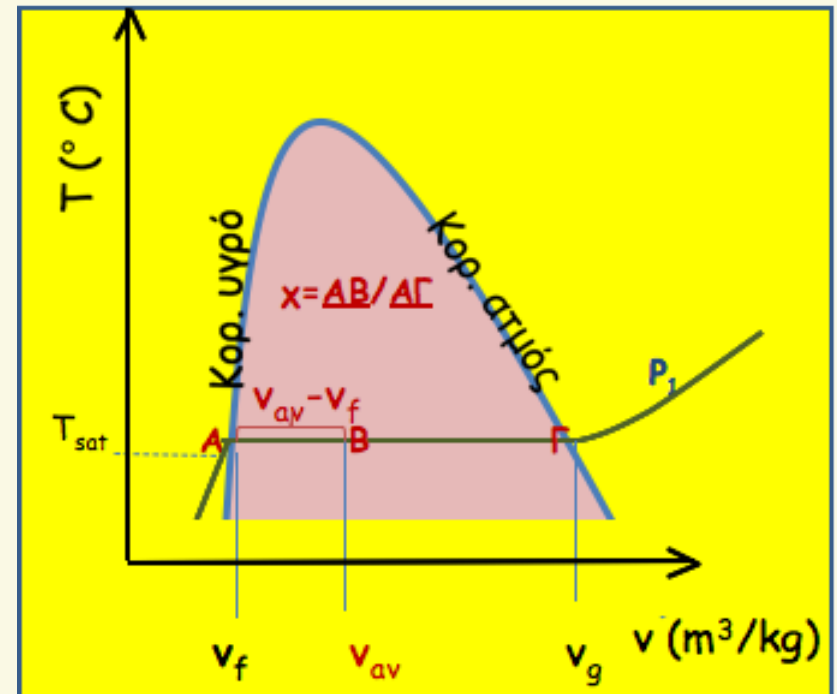
$$V_{tot} = V_f + V_g \Rightarrow m_{total}v_{av} = m_f v_f + m_g v_g$$

$$\Rightarrow (m_f + m_g)v_{av} = m_f v_f + m_g v_g$$

$$\Rightarrow v_{av} = v_f + x(v_g - v_f)$$

Για όλες τις ιδιότητες (π.χ. την y) ισχύει

$$y_{av} = y_f + x(y_g - y_f) \quad \text{και} \quad y_f \leq y_{av} \leq y_g$$



Κατάσταση υπέρθερμου ατμού

Πίνακας Α-6 (ως προς Τ και Ρ)

Για δεδομένη T και P βρίσκουμε:

Ειδικό όγκο, v

Ειδική εσωτερική ενέργεια, u

Ειδική ενθαλπία, h

Ειδική εντροπία, s_f

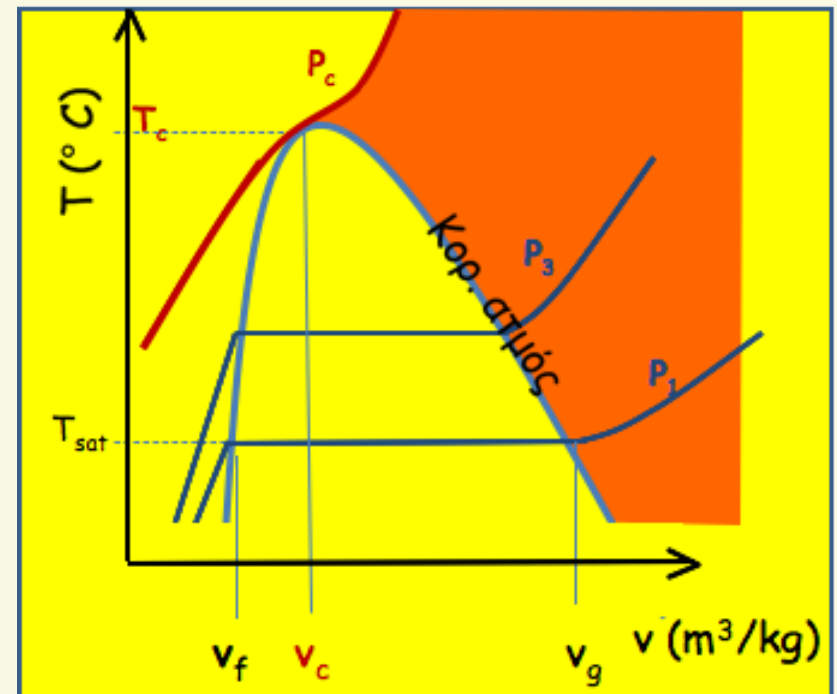
$P < P_{sat}$ για δεδομένη T

$T > T_{sat}$ για δεδομένη P

$v > v_g$ για δεδομένη T ή P

$u > u_g$ για δεδομένη T ή P

$h > h_q$ για δεδομένη T ή P



Κατάσταση υπόψυκτου υγρού

Πίνακας A-7 (ως προς T και P)

Για δεδομένη T και P βρίσκουμε:

Ειδικό όγκο, v

Ειδική εσωτερική ενέργεια, u

Ειδική ενθαλπία, h

Ειδική εντροπία, s_f

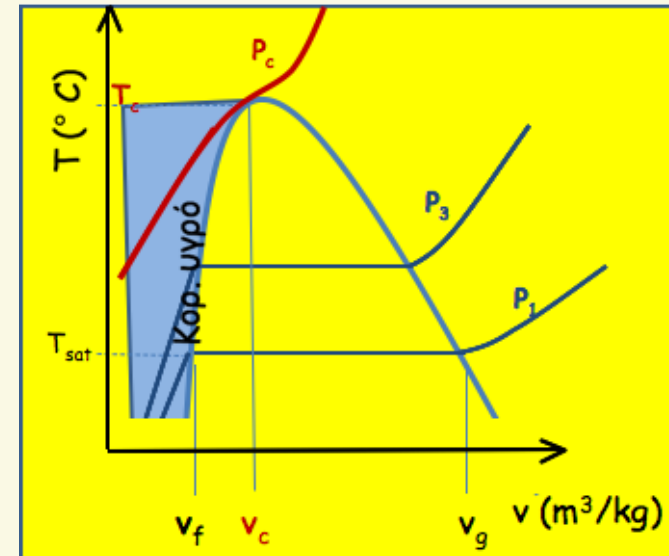
$P > P_{sat}$ για δεδομένη T

$T < T_{sat}$ για δεδομένη P

$v < v_f$ για δεδομένη T ή P

$u < u_f$ για δεδομένη T ή P

$h < h_f$ για δεδομένη T ή P

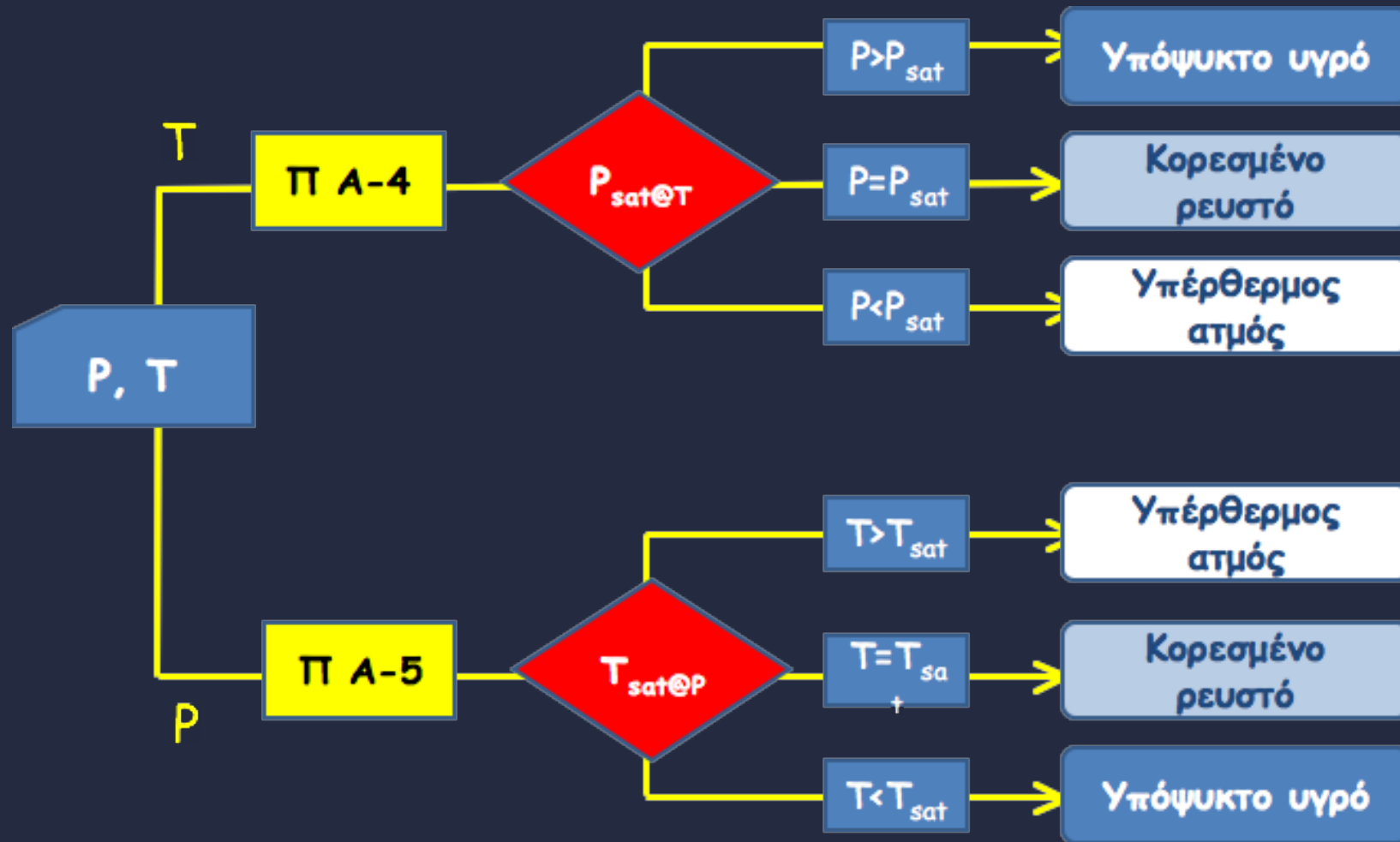


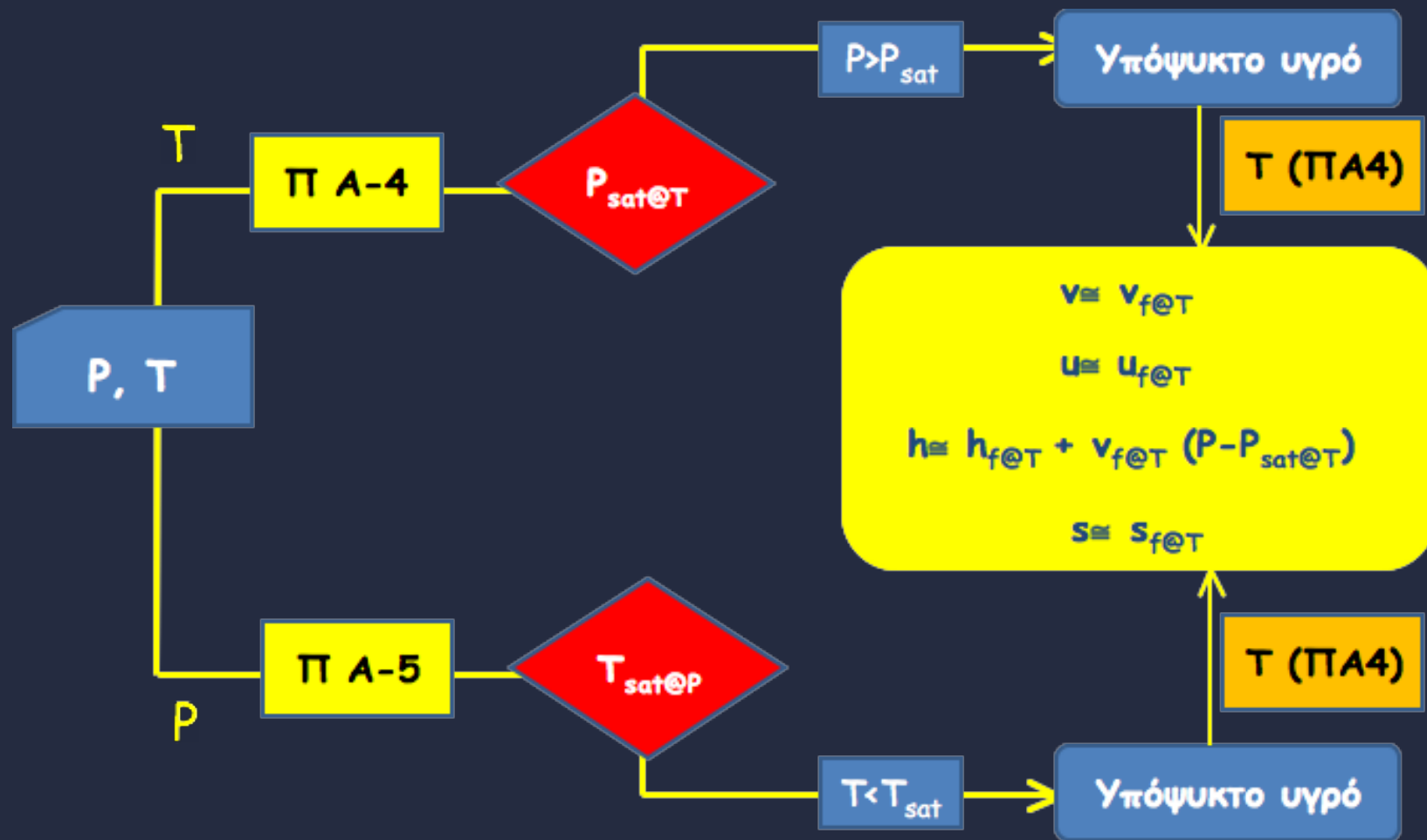
Καλή προσέγγιση:

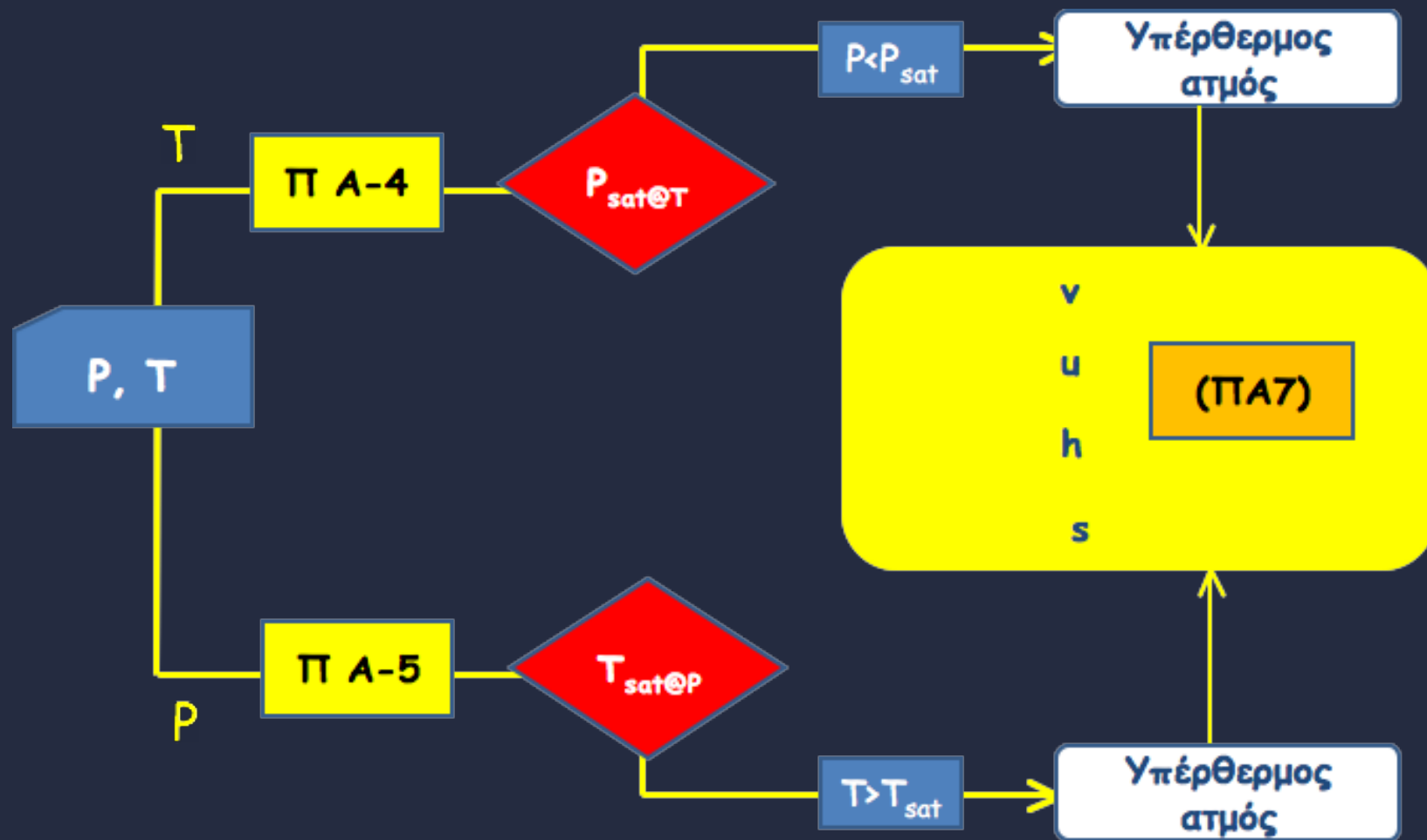
Κορεσμένο Υγρό στη συγκεκριμένη
θερμοκρασία T

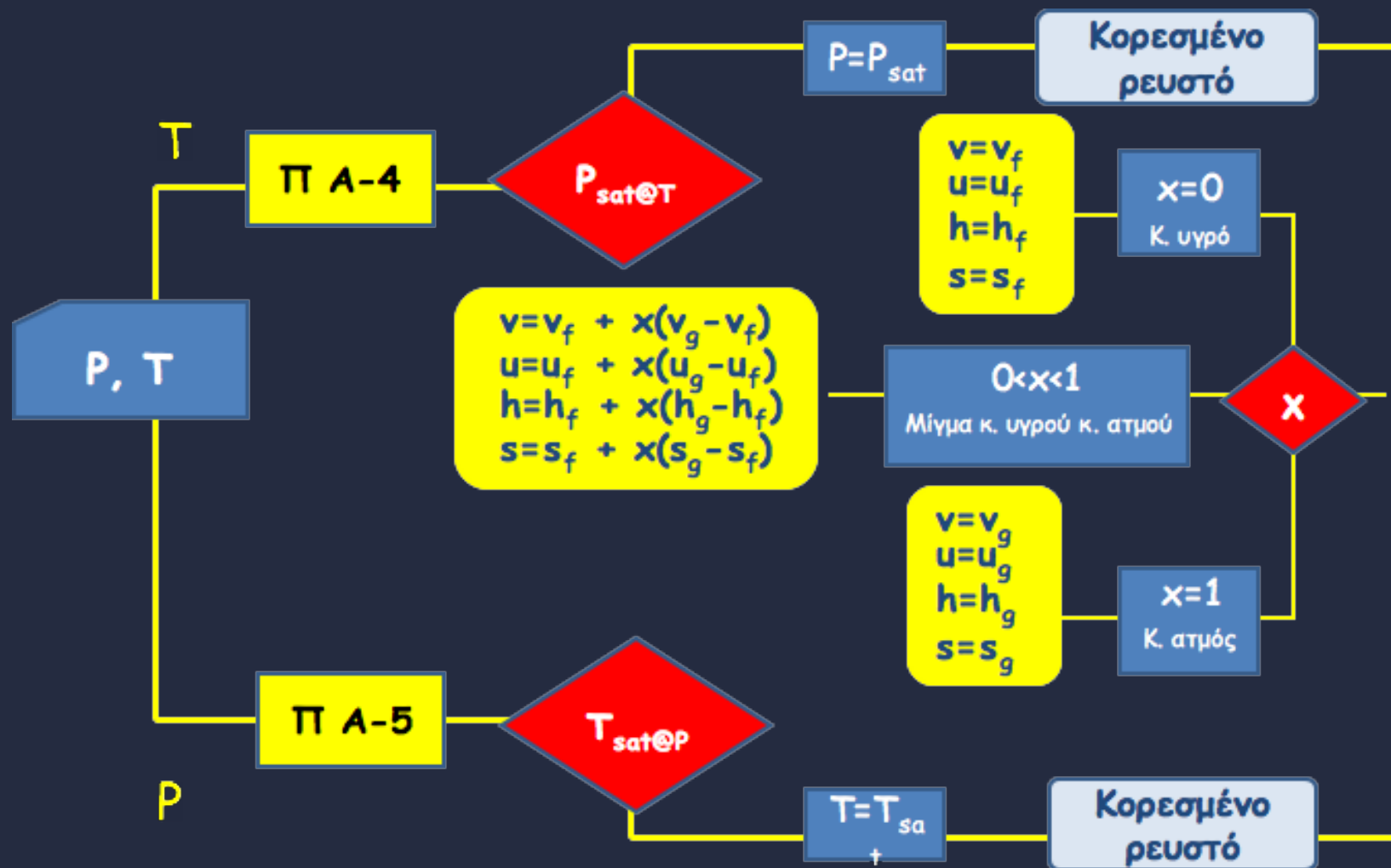
$$y \approx y_{f@T} \quad h \approx h_{f@T}$$

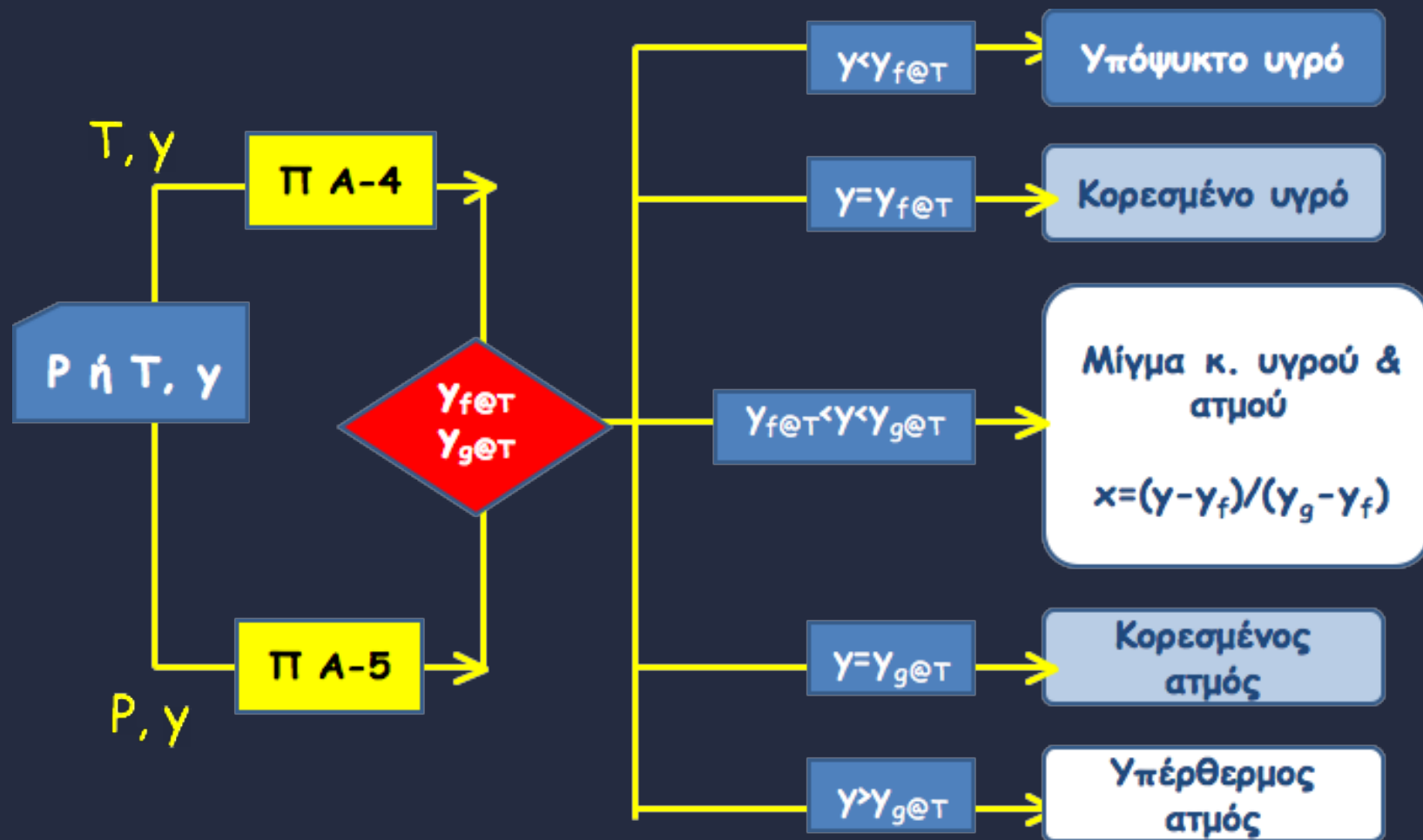
Μεθοδολογία εύρεσης κατάστασης και ιδιοτήτων











2.12. Η ποιότητα x δεν ορίζεται στο κρίσιμο σημείο. Σωστό ή Λάθος;

2.13. Νερό πίεσης 1 bar και θερμοκρασίας 200 °C έχει ποιότητα $x > 1$. Σωστό ή Λάθος;

2.14. Πώς υπολογίζονται οι τιμές των εξαρτημένων μεταβλητών μιας καθαρής χημικής ουσίας όταν η ακριβής κατάσταση αυτής δεν υπάρχει στο διαθέσιμο πίνακα ιδιοτήτων;

2.15 Να συμπληρωθούν τα κενά στον παρακάτω πίνακα ιδιοτήτων του νερού:

#	P (kPa)	T (° C)	v (m ³ /kg)	x	Κατάσταση
a	1530	125			
b		260	0.0275		
c	3500	400			
d		160	0.3071		
e		300		0.5	

2.15 Να συμπληρωθούν τα κενά στον παρακάτω πίνακα ιδιοτήτων του νερού:

#	P (kPa)	T (° C)	v (m ³ /kg)	x	Κατάσταση
a	1530	125	0.001065	—	υπόψυκτο υγρό
b		260	0.0275		
c	3500	400			
d		160	0.3071		
e		300		0.5	

Σε 125°C ==> $P_{sat} = 232 \text{ kPa} < 1530 \text{ kPa}$ ==> υπόψυκτό υγρό

1530 kPa δεν υπάρχει στον Πίνακα A-7 ==> $v = v_{f@T} = 0.001065 \text{ m}^3/\text{kg}$

2.16. Σε ένα κλειστό δοχείο περιέχονται 1,37 kg ψυκτικού R-134a σε κατάσταση κορεσμένου ατμού. Η μανομετρική πίεση στο δοχείο είναι 600 kPa και η τοπική βαρομετρική πίεση είναι 100 kPa.

α. Ποια είναι η θερμοκρασία του ψυκτικού;

β. Ποιος είναι ο όγκος του δοχείου;

2.17. Ένας λέβητας τροφοδοτείται με νερό θερμοκρασίας 180 °C και πίεσης 100 bar. Ο ρυθμός εισροής μάζας νερού στο λέβητα είναι 37,5 kg/s. Να υπολογιστούν:

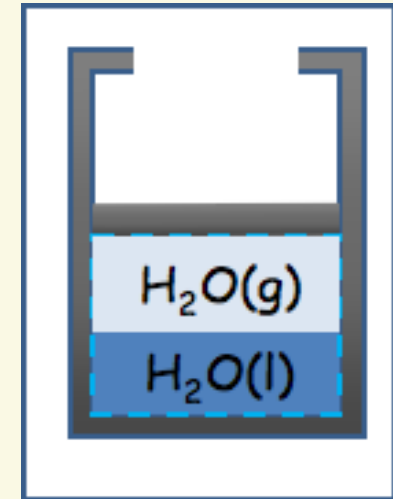
α. Η ογκομετρική παροχή εισροής του νερού στο λέβητα.

β. Το επί τοις εκατό σφάλμα στην ογκομετρική παροχή αν για τον υπολογισμό της λαμβάνονταν οι ιδιότητες κορεσμένου υγρού σε (i) 180 °C και σε (ii) 100 bar.

2.18. Σε ένα κλειστό δοχείο σταθερού όγκου περιέχεται ορισμένη ποσότητα ψυκτικού R-134a σε κατάσταση μίγματος κορεσμένου υγρού και ατμού πίεσης 800 kPa. Το δοχείο θερμαίνεται έως ότου το ψυκτικό φτάσει την κρίσιμη κατάσταση. Να υπολογιστεί η κατ' όγκο σύσταση του αρχικού μίγματος σε υγρό και ατμό.

2.19. Ένα κλειστό δοχείο περιέχει υδρατμό πίεσης 200 kPa και θερμοκρασίας 350 °C. Το δοχείο αφήνεται να ψυχθεί σε περιβάλλον θερμοκρασίας 80 °C. Σε ποια θερμοκρασία θα αρχίσει η υγροποίηση του υδρατμού; Ποιο θα είναι το κλάσμα μάζας του κορεσμένου υγρού στην τελική κατάσταση.

2.20. Στη διάταξη κυλίνδρου εμβόλου που φαίνεται στο σχήμα περιέχεται 0.5 μίγματος νερού σε ισορροπία με τον ατμό του σε θερμοκρασία 150 °C. Η ποιότητα του αρχικού μίγματος είναι 0.85. Το νερό θερμαίνεται μέχρι να μετατραπεί σε κορεσμένο ατμό. Όταν το έμβολο ακουμπά στα στηρίγματα που βρίσκονται στην κορυφή του κυλίνδρου ο ολικός όγκος του νερού στον κύλινδρο είναι 0.13m³. Να υπολογιστεί η θερμοκρασία και η πίεση στην τελική κατάσταση.



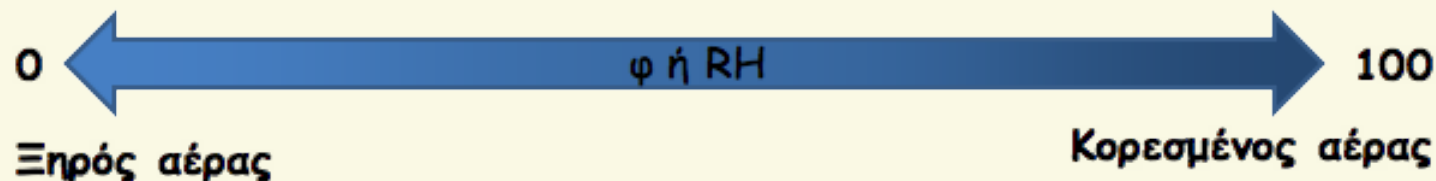
ΠΙΕΣΗ ΑΤΜΩΝ ΚΑΙ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ

Ατμοσφαιρικός Αέρας = Ξηρός αέρας + Ατμοί νερού, δηλ. υδρατμοί

Ατμοσφαιρική Πίεση = Πίεση Ξηρού αέρα + Πίεση ατμών νερού

$$P_{atm} = P_a + P_v$$

Σχετική υγρασία, ϕ (ή %RH) = Ποσοστό της ποσότητας υδρατμών ως προς τη μέγιστη ποσότητα υδρατμών που μπορεί να συγκρατήσει ο αέρας στη συγκεκριμένη θερμοκρασία.



Η πίεση ατμών του νερού συνδέεται με την σχετική υγρασία, ϕ , και την πίεση κορεσμού $P_{sat@T}$ του νερού στη συγκεκριμένη θερμοκρασία T του αέρα:

$$P_v = \phi P_{sat@T}$$

2.21. Σε ένα κλειστό δοχείο σταθερού όγκου περιέχεται ορισμένη ποσότητα νερού σε επαφή με αέρα $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ και 1 atm . Το δοχείο θερμαίνεται με μια ηλεκτρική αντίσταση και το νερό αρχίζει να βράζει. Κατά τη διάρκεια του βρασμού, η θερμοκρασία θα παραμείνει σταθερή;

2.22. Σε τι διαφέρει ο μηχανισμός σχηματισμού της ομίχλης από εκείνον της πρωινής δροσιάς;

2.23. Ένα ποτήρι με νερό βρίσκεται μέσα σε ένα δωμάτιο με θερμοκρασία $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ και σχετική υγρασία 60% . Αν η θερμοκρασία του νερού είναι $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, να υπολογιστεί η πίεση των ατμών (α) στην ελεύθερη επιφάνεια του νερού και (β) σε μια θέση μέσα στο δωμάτιο μακριά από το ποτήρι.

Καταστατική εξίσωση καθαρής ουσίας (Equation of State, EoS)

Καταστατική Εξίσωση είναι η σχέση που συνδέει την πίεση, P , τον γραμμομοριακό (ή τον ειδικό) όγκο, $\bar{v}$, και τη θερμοκρασία, T , μιας καθαρής ουσίας σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

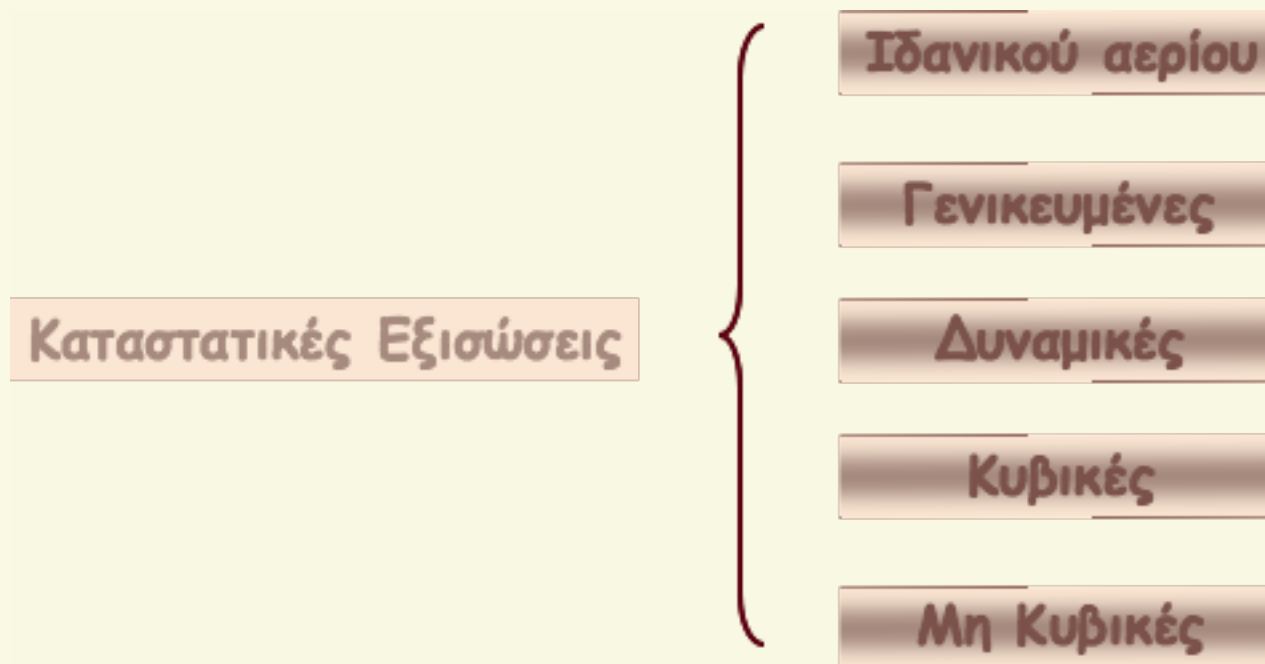
$$f(P, \bar{v}, T) = 0$$

Η ΚΕ εξαρτάται μόνο από τη φύση της ουσίας κι όχι την ποσότητά της.

$$f(P, v, T) = \begin{cases} P = f_1(v, T) \\ v = f_2(P, T) \\ T = f_3(P, v) \end{cases}$$

$\Rightarrow$ δύο ανεξάρτητες μεταβλητές.

Ταξινόμηση Καταστατικών Εξισώσεων



Κ.Ε. ιδανικού αερίου

$$PV = nR_u T$$

Βασικές παραδοχές

Το μέγεθος των μορίων του αερίου είναι αμελητέο σε σύγκριση με τη μέση απόσταση αυτών. Τα μόρια θεωρούνται σημεία χωρίς όγκο.

Τα μόρια δεν εξασκούν μεταξύ τους δυνάμεις παρά μόνο τη στιγμή της σύγκρουσής μεταξύ τους καθώς και με τα τοιχώματα του δοχείου. Οι κρούσεις αυτές θεωρούνται ελαστικές.

P απόλυτη πίεση [Pa]

V όγκος [m^3]

n αριθμός γραμμομορίων [mol]

T απόλυτη θερμοκρασία [K]

R_u Παγκόσμια Σταθερά Αερίων [$\text{Pa m}^3/(\text{mol K})$]

$R_u = 8.314 \text{ Pa m}^3/(\text{mol K}) = 8.314 \text{ J}/(\text{mol K}) = 0.08206 \text{ atm L}/(\text{mol K})$

Ειδική σταθερά αερίου, $R = R_u/M_r$

Κ.Ε. ιδανικού αερίου

- $PV = nR_uT$
- **Νόμος Boyle** το γινόμενο της πίεσης επί τον όγκο του αερίου διατηρείται σταθερό όταν η θερμοκρασία και η μάζα του αερίου διατηρούνται σταθερές
- **Νόμος Charles & Gay-Lussac**: ο όγκος συγκεκριμένης ποσότητας αερίου σε σταθερή πίεση είναι ανάλογος της απόλυτης θερμοκρασίας του.

$$PV = ct$$

$$\frac{V}{T} = ct$$

Κ.Ε. ιδανικού αερίου

Διάφορες μορφές της καταστατικής εξίσωσης:

$$PV = nR_u T \quad \Rightarrow \quad P\bar{v} = R_u T$$

$$PV = mRT \quad \Rightarrow \quad Pv = RT \quad \Rightarrow \quad P = \rho RT$$

V : όγκος [m^3] v : γραμμομοριακός όγκος [m^3/mol] $\bar{v}$: ειδικός όγκος [m^3/kg]

n : αριθμός γραμμομορίων [mol] m : μάζα [kg]

ρ : πυκνότητα [kg/m^3] M_r : μοριακή μάζα αερίου

R_u : Παγκόσμια Σταθερά Αερίων [$\text{Pa m}^3/(\text{mol K})$]

$R = R_u/M_r$: Ειδική σταθερά αερίου [$\text{kPa m}^3/(\text{kg K})$]

Η Κ.Ε. του ιδανικού αερίου ισχύει επακριβώς μόνο για ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ

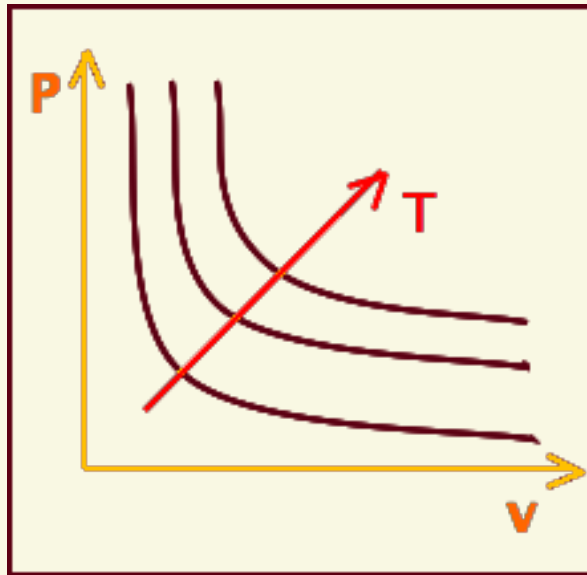
Ιδανικό μπορεί να θεωρηθεί ένα αέριο όταν οι διαμοριακές δυνάμεις είναι ασθενείς:

Αδρανή αέρια (He, Ne, Ar, Kr)

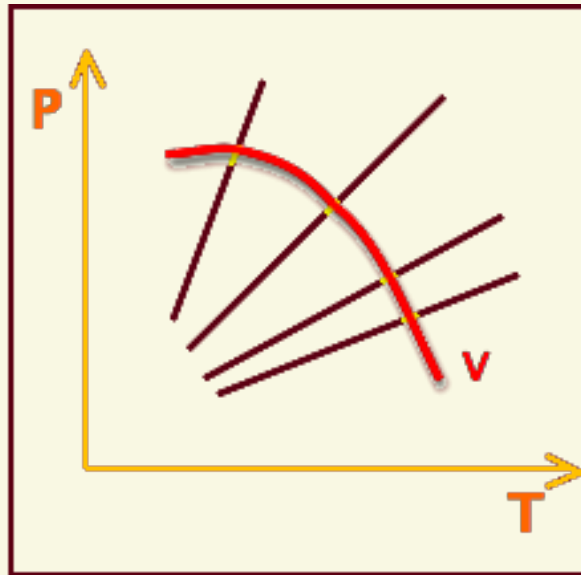
Διατομικά αέρια (N_2 , O_2 , CO) σε χαμηλές P & υψηλές T

Τριατομικά αέρια (CO_2 , SO_2 , H_2O , H_2S) σε πολύ χαμηλές P & υψηλές T

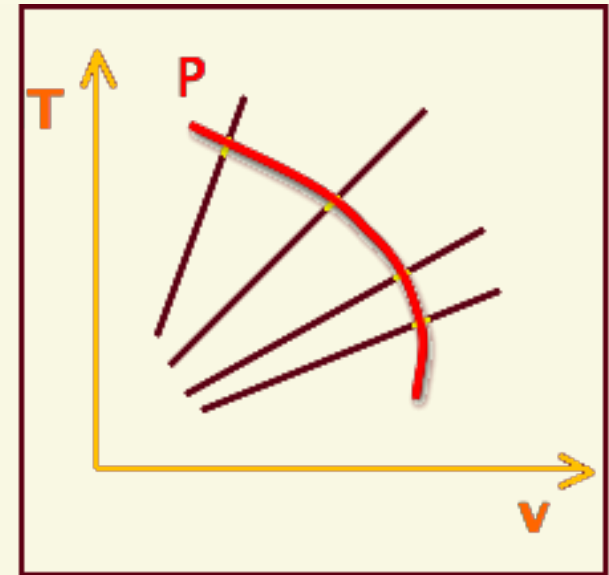
Διαγράμματα PnT ιδανικού αερίου



Ισόθερμες



Ισόχωρες



Ισοβαρείς

2.23 Σε ποιες παραδοχές στηρίζεται το μοντέλο του ιδανικού αερίου;

2.23 Σε ποιες παραδοχές στηρίζεται το μοντέλο του ιδανικού αερίου;

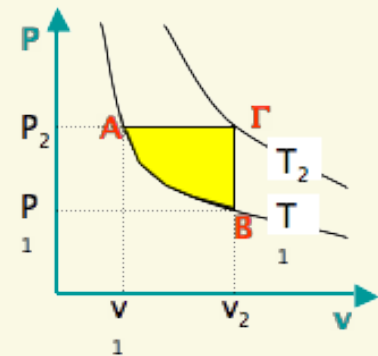
1. Τα μόρια θεωρούνται «σημεία» (δεν καταλαμβάνουν όγκο)
2. Δεν υπάρχουν ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις ανάμεσα στα μόρια
3. Οι συγκρούσεις των σωματιδίων είναι ελαστικές.

Ισχύει μόνο για αέρια και η εσωτερική τους ενέργεια είναι συνάρτηση μόνο της (απόλυτης) θερμοκρασίας.

2.24. Για $P \rightarrow 0$, η οριακή τιμή του λόγου Pv/T εξαρτάται από τη φύση του αερίου. Σωστό ή Λάθος;

2.25. Ποια από τα παρακάτω αέρια έχουν πυκνότητα 1.13 kg/m^3 σε $P = 100 \text{ kPa}$ και 25°C (κατάσταση ιδανικού αερίου): (α) N_2 , (β) O_2 , (γ) CO , (δ) NO ;

2.26. Ένα σύστημα αποτελούμενο από ιδανικό αέριο υφίσταται την κυκλική διεργασία που φαίνεται στο Σχήμα παραπλεύρως. Να σχεδιαστεί η ίδια διεργασία σε διάγραμμα P - T και T - v .



2.26. Να αποδειχθεί ότι ο συντελεστής κυβικής διαστολής ενός ιδανικού αερίου είναι ίσος με το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας.

2.26. Να αποδειχθεί ότι ο συντελεστής κυβικής διαστολής ενός ιδανικού αερίου είναι ίσος με το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας.

Ο συντελεστής κυβικής διαστολής δίνεται από τη σχέση:

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P$$

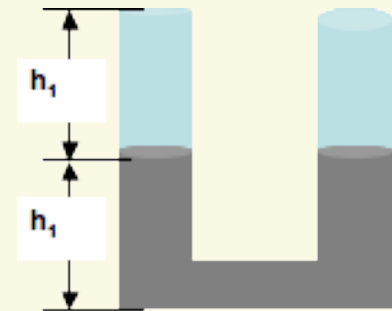
Ιδανικό αέριο: $\Rightarrow P = \rho RT \Rightarrow \rho = P/RT \Rightarrow$

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{RT} \right) \right]_P = \frac{1}{\rho} \left(\frac{P}{RT^2} \right) = \left(\frac{P}{\rho RT} \right) \frac{1}{T} = \frac{1}{T}$$

2.27. Μια δεξαμενή περιέχει ήλιο, πίεσης 800 kPa και θερμοκρασίας 50°C. Από τη δεξαμενή αφαιρείται 1 kg ηλίου, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της πίεσης στα 530 kPa και της θερμοκρασίας στους 40 °C. Να υπολογιστεί ο όγκος της δεξαμενής.

2.28. Δυο δεξαμενές A και B, συνδέονται μέσω ενός αγωγού στον οποίο είναι τοποθετημένη μια βαλβίδα, η οποία αρχικά είναι κλειστή. Η δεξαμενή A περιέχει αρχικά 0,5 m³ αζώτου σε πίεση 850 kPa και θερμοκρασία 60°C, ενώ η δεξαμενή B είναι κενή. Κάποια στιγμή η βαλβίδα ανοίγει, με αποτέλεσμα την εισροή του αζώτου στη δεξαμενή B. Η βαλβίδα ξανακλείνει όταν η πίεση στη δεξαμενή B γίνει 620 kPa και η θερμοκρασία 20°C. Οι αντίστοιχες τελικές συνθήκες στη δεξαμενή A είναι 550 kPa και 50°C Να υπολογιστεί ο όγκος της δεξαμενής B.

2.29. Σε ένα υοειδή ισοδιαμετρικό σωλήνα που φαίνεται στο σχήμα περιέχεται υδράργυρος μέχρι ύψος $h_1=25\text{ cm}$. Το αριστερό σκέλος του σωλήνα είναι κλειστό και περιέχει αέρα σε συνθήκες περιβάλλοντος ($27\text{ }^{\circ}\text{C}$ και 750 mmHg), ενώ το δεξιό σκέλος είναι ανοιχτό στην ατμόσφαιρα. (α) Μέχρι ποια θερμοκρασία θα πρέπει να θερμανθεί ο αέρας ώστε η στάθμη του υδραργύρου να φτάσει την κορυφή του δεξιού σκέλους του σωλήνα; (β) Μέχρι ποια θερμοκρασία πρέπει να ψυχθεί ο αέρας, ώστε το μήκος του υδραργύρου στο αριστερό σκέλος να αυξηθεί κατά 2,5%; Η τοπική ατμοσφαιρική πίεση και στις δυο περιπτώσεις θεωρείται ότι παραμένει σταθερή.



3.10. Ένα κλειστό δοχείο σταθερού όγκου $0,35 \text{ m}^3$ περιέχει $0,9 \text{ kg}$ ενός αερίου σε πίεση 150 kPa και θερμοκρασία 280 K . Το αέριο θερμαίνεται έως ότου η θερμοκρασία του φτάσει στους 330 K . Η διεργασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ενθαλπίας του αερίου κατά $23,4 \text{ kJ}$. Το αέριο μπορεί να θεωρηθεί ότι συμπεριφέρεται ως ιδανικό. Να υπολογιστούν οι ειδικές θερμότητες του αερίου αν η μεταβολή τους στη δοθείσα θερμοκρασιακή περιοχή είναι αμελητέα και το μοριακό βάρος του αερίου.

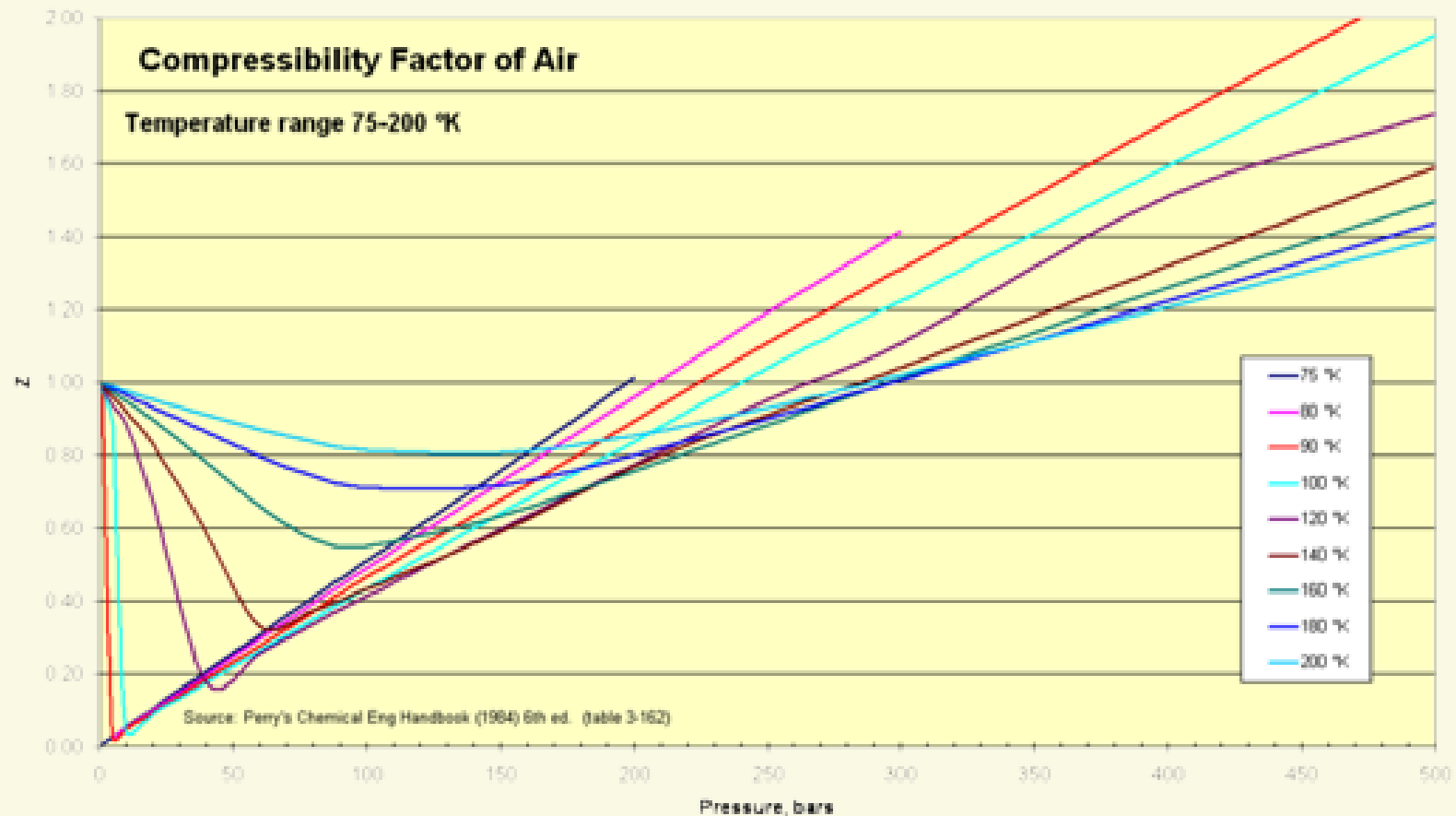
Γενικευμένες Καταστατικές Εξισώσεις

- Παράγοντας συμπιεστότητας (compressibility factor):

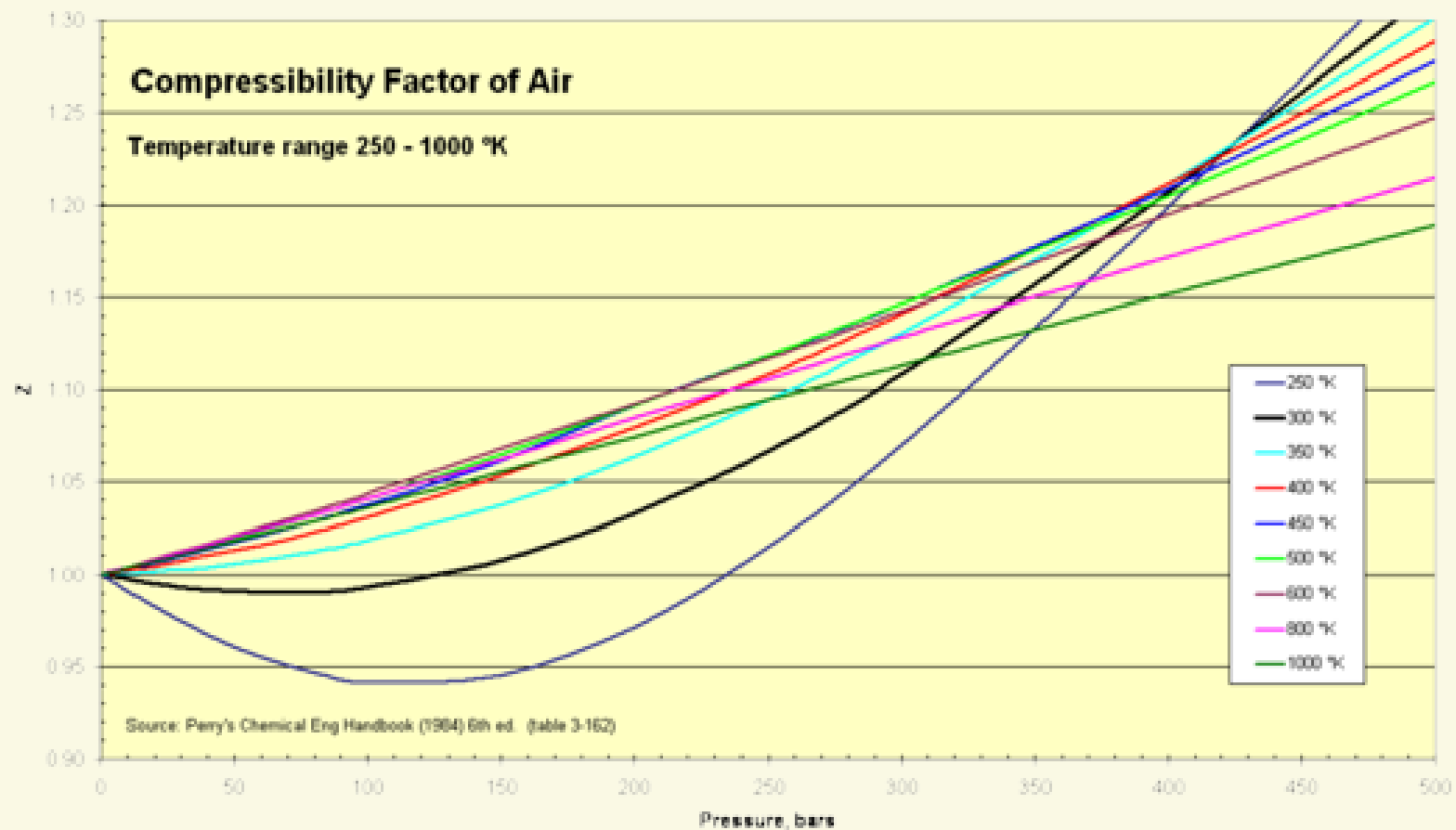
$$z = \frac{Pv}{RT} = \frac{P\bar{v}}{R_u T}$$

- Ο παράγοντας συμπιεστότητας είναι αδιάστατος αριθμός.
- Για ιδανικά αέρια: $z = 1$
- Ο παράγοντας z αποτελεί μέτρο της απόκλισης ενός πραγματικού αερίου από την ιδανική συμπεριφορά στις ίδιες συνθήκες P & T .
- Για πραγματικά αέρια (P, T σταθερά): $z = \frac{\rho_{id}}{\rho_{real}} = \frac{v_{real}}{v_{id}}$

Παράγοντας συμπιεστότητας (compressibility factor):



Παράγοντας συμπιεστότητας (compressibility factor):



Παράγοντας συμπιεστότητας (compressibility factor):

- Για $P \rightarrow 0$ και για κάθε T , $\Rightarrow z=1$
- Όταν $z < 1 \Rightarrow \rho_{real} > \rho_{id}$ υπερσχύουν οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων
- Όταν $z > 1 \Rightarrow \rho_{real} < \rho_{id}$ υπερσχύουν οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων
- Στο κρίσιμο σημείο ο κρίσιμος παράγοντας συμπιεστότητας είναι : $z_c = \frac{P_c \bar{v}_c}{R_u T_c}$
με τιμές που κυμαίνονται για τις περισσότερες ουσίες μεταξύ του 0,2 και του 0,3

2.30. Ο παράγοντας συμπιεστότητας ενός πραγματικού αερίου σε δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι 0,8. Αν στις ίδιες συνθήκες η πυκνότητα αντίστοιχα ιδανικού αερίου είναι 50 kg/m^3 ποια είναι η πυκνότητα του πραγματικού αερίου.

2.30. Ο παράγοντας συμπιεστότητας ενός πραγματικού αερίου σε δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι 0,8. Αν στις ίδιες συνθήκες η πυκνότητα αντίστοιχα ιδανικού αερίου είναι 50 kg/m^3 ποια είναι η πυκνότητα του πραγματικού αερίου.

$$\rho_{real} = \frac{1}{z} \rho_{id}$$

2.31. Να υπολογιστεί ο παράγοντας συμπιεστότητας του υδρατμού (α) στο κανονικό σημείο βρασμού και (β) στο τριπλό σημείο του νερού.

2.31. Να υπολογιστεί ο παράγοντας συμπιεστότητας του υδρατμού (α) στο κανονικό σημείο βρασμού και (β) στο τριπλό σημείο του νερού.

(a) Το κανονικό σημείο βρασμού του νερού (θερμοκρασία κορεσμού @ 1 atm=101.3 kPa) είναι 100 °C.

Πίνακας A-4, για $T = 373.15 \text{ K}$ και $P = 101,3 \text{ kPa} \Rightarrow v_g = 1.6729 \text{ m}^3/\text{kg}$.

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 0.984$$

(b) Στο τριπλό σημείο του νερού: $T=0.01 \text{ °C} = 273,16 \text{ K}$ και $P = 0,6117 \text{ kPa}$,
 $v_f=0.00100$

Αρχή αντίστοιχων καταστάσεων:

- Οι ιδιότητες των αερίων είναι ίδιες σε θερμοκρασίες και πιέσεις κανονικοποιημένες (reduced) ως προς τις κρίσιμες.

$$y_r = f(P_R, T_R)$$

Αρχή αντίστοιχων καταστάσεων:

- Οι ιδιότητες των αερίων είναι ίδιες σε θερμοκρασίες και πιέσεις κανονικοποιημένες (reduced) ως προς τις κρίσιμες.

$$y_r = f(P_R, T_R)$$

- Ανηγμένη πίεση (reduced pressure): $P_R = \frac{P}{P_c}$

Ανηγμένη θερμοκρασία (reduced temperature) : $T_R = \frac{T}{T_c}$

Αρχή αντίστοιχων καταστάσεων:

- Οι ιδιότητες των αερίων είναι ίδιες σε θερμοκρασίες και πιέσεις κανονικοποιημένες (reduced) ως προς τις κρίσιμες.

$$y_r = f(P_R, T_R)$$

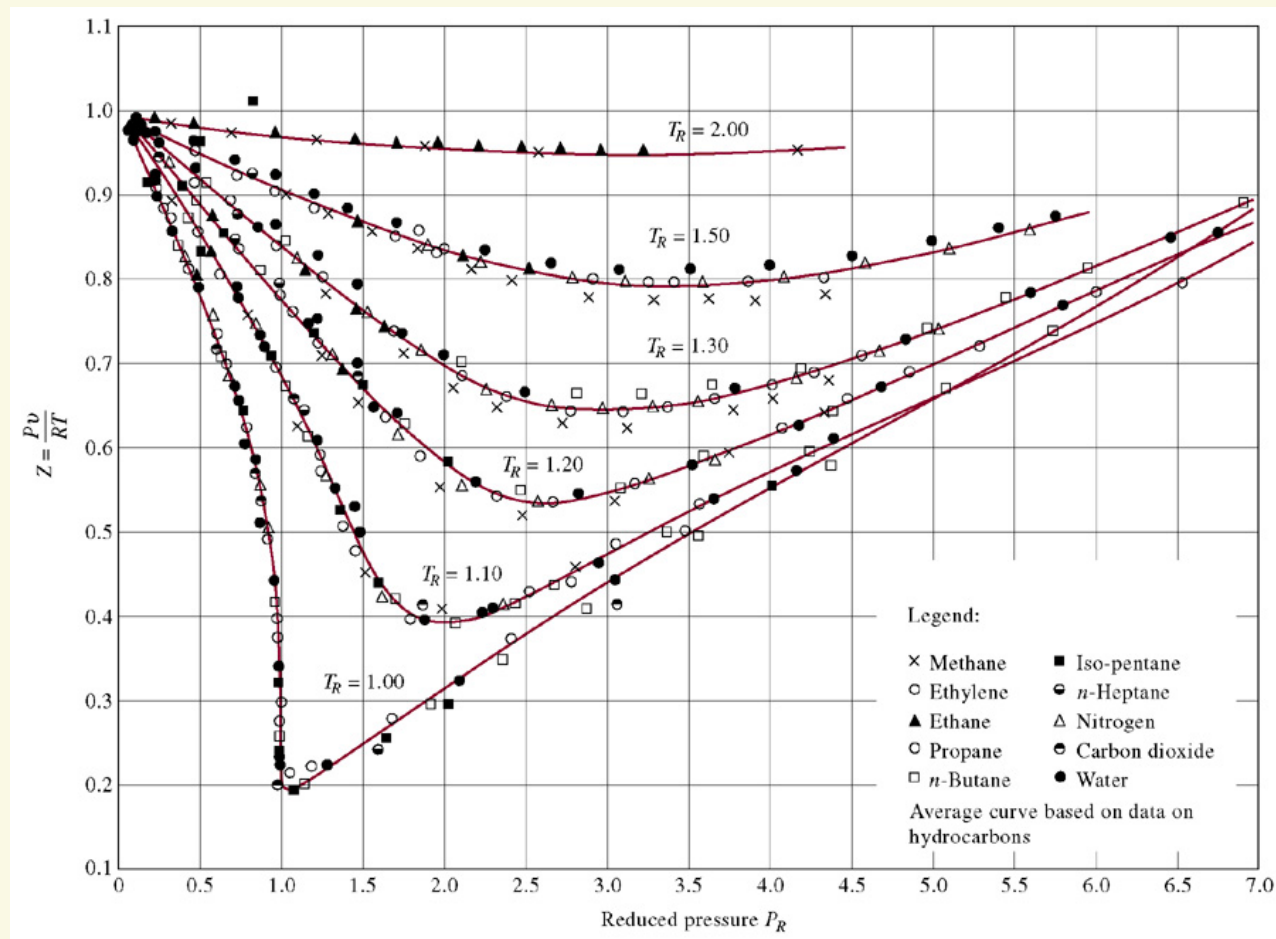
- Ανηγμένη πίεση (reduced pressure): $P_R = \frac{P}{P_c}$

Ανηγμένη θερμοκρασία (reduced temperature) : $T_R = \frac{T}{T_c}$

- Αν δυο ρευστά A και B βρίσκονται στην ίδια ανηγμένη πίεση $P_{R,A} = P_{R,B}$ και την ίδια ανηγμένη θερμοκρασία $T_{R,A} = T_{R,B}$, τότε ο ανηγμένος ειδικός τους όγκος είναι ίδιος, δηλ. $v_{R,A} = v_{R,B}$.

δηλαδή $v_R \equiv \frac{v_{actual}}{RT_c/P_c} = f(P_R, T_R)$

Αρχή αντίστοιχων καταστάσεων



Γενικευμένες Καταστατικές Εξισώσεις

Εξισώσεις που εκφράζουν τον παράγοντα συμπιεστότητας z ως συνάρτηση της ανηγμένης πίεσης P_R και της ανηγμένης θερμοκρασίας T_R του ρευστού. ($\Rightarrow$ χρειάζεται η κρίσιμη πίεση P_c και η κρίσιμη θερμοκρασία T_c) Μερικές ισχύουν και για υγρά και για αέρια.

1. Διπαραμετρικό μοντέλο

$$z = f(P_R, T_R)$$

Δεν ισχύει κοντά στο κρίσιμο σημείο γιατί τότε όλα τα ρευστά θα είχαν τον ίδιο κρίσιμο συντελεστή συμπιεστότητας z_c .

2. Τριπαραμετρικά μοντέλα

Δηλώνουν ότι ο συντελεστής συμπιεστότητας εξαρτάται και από τη φύση του ρευστού, οπότε υπεισέρχεται στη σχέση κι άλλη μια παράμετρος.

Lydersen et. al (1955) $z = f(P_R, T_R, z_c)$

Pitzer (1955 - 58) $z = f(P_R, T_R, \omega) \quad \Leftarrow$

- Τετραπαραμετρικά μοντέλα

Δηλώνουν ότι ο z εξαρτάται και από την πολικότητα της χημικής ουσίας (διπολική ροπή M).

$$z = f(P_r, T_r, \omega, M)$$

Εξ. Pitzer & Ακεντρικός παράγοντας ω , (acentric factor)

Ο ακεντρικός παράγοντας είναι φυσική σταθερά με συγκεκριμένη τιμή για κάθε χημική ουσία.

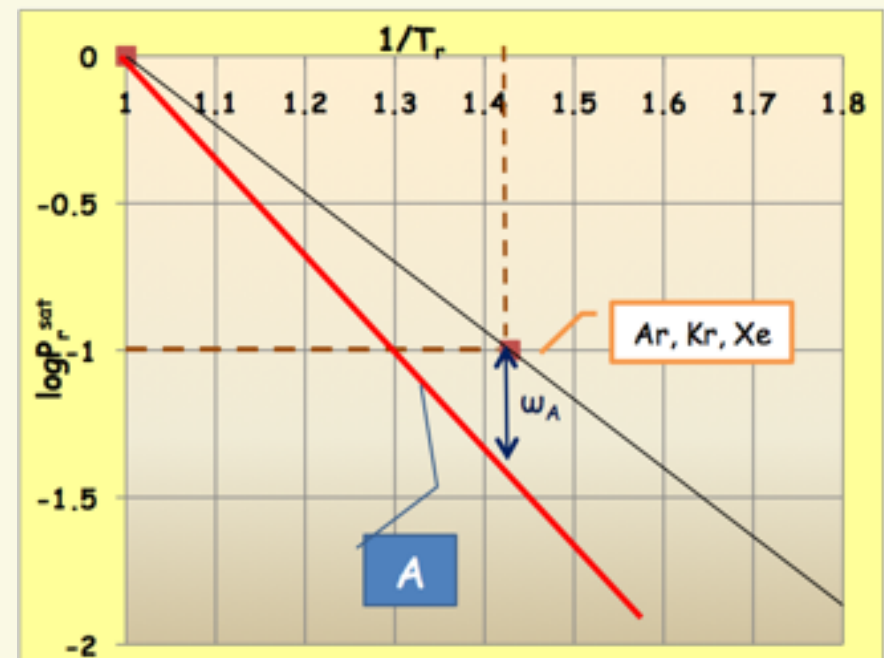
$$\omega = -1 - \log_{10} P_r^{sat} \quad \text{για } T = 0.7$$

Υπολογίζεται πειραματικά από την καμπύλη $\log_{10} P_r^{sat} = f(1/T_r)$

Εξίσωση Edminster

$$\omega = \frac{3}{7} \left(\frac{T_b^0}{T_c - T_b^0} \right) \log_{10} P_c - 1$$

όπου T_b^0 κανονικό σημείο βρασμού σε Κ, T_c κρίσιμη θερμοκρασία σε Κ, P_c κρίσιμη πίεση σε atm.



Εξ. Pitzer & Ακεντρικός παράγοντας ω , (acentric factor)

$$z = z^0 + \omega z^1$$

Όπου z^0 και z^1 συναρτήσεις της ανηγμένης πίεσης P_r και της ανηγμένης θερμοκρασίας r του ρευστού (βλ. Πίνακες με τιμές των Lee & Kesler)

Ισχύει για υγρά και αέρια

Πιο ακριβής για μη πολικά ή ελαφρώς πολικά αέρια μακριά από το κρίσιμο σημείο (συνήθεις υδρογονάνθρακες)

Δυναμικές ή Ενεργές Καταστατικές Εξισώσεις (Virial EOS)

Ανάπτυγμα του παράγοντα συμπίεστικότητας σε σειρά δυνάμεων του αντίστροφου γραμμομοριακού όγκου, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.

$$z = 1 + \frac{B}{\bar{v}} + \frac{C}{\bar{v}^2} + \frac{D}{\bar{v}^3} + \dots$$

Οι συντελεστές B, C, D,... :

- ονομάζονται δυναμικοί συντελεστές (virial coefficients)
- Οι τιμές τους εξαρτώνται από την εκάστοτε χημική ουσία.
- Για καθαρές χημικές ουσίες, οι τιμές τους εξαρτώνται μόνο από τη θερμοκρασία.
- Συσχετίζονται με τη διαμοριακή δυναμική ενέργεια (ο B εκφράζει την αλληλεπίδραση μεταξύ 2 μορίων, ο C μεταξύ 3 μορίων, ο D 4 μορίων κ.ο.κ)

Ανάπτυγμα του παράγοντα συμπιεστότητας σε σειρά δυνάμεων της πίεσης, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.

$$z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$$

Οι συντελεστές B, C, D,... και B', C', D',... συσχετίζονται :

$$B' = \frac{B}{R_u T} \quad C' = \frac{C - B^2}{(R_u T)^2} \quad D' = \frac{D - 3BC - 2B^3}{(R_u T)^3}$$

Και τα δυο αναπτύγματα ισχύουν για αέρια με $\rho < 0,5\rho_c$.

Όταν $P \rightarrow 0$ τότε $z \rightarrow 1$ (ιδανικό αέριο)

Για $P < 15 \text{ bar}$ & $T < T_c$ έχουμε καλή ακρίβεια με 2 όρους

Για $P < 50 \text{ bar}$ έχουμε καλή ακρίβεια με 3 όρους

Ο συντελεστής B

Θεωρούμε την περικομμένη μορφή της Κ.Ε. : $z = 1 + \frac{B}{\bar{v}} = 1 + \frac{BP}{R_u T}$

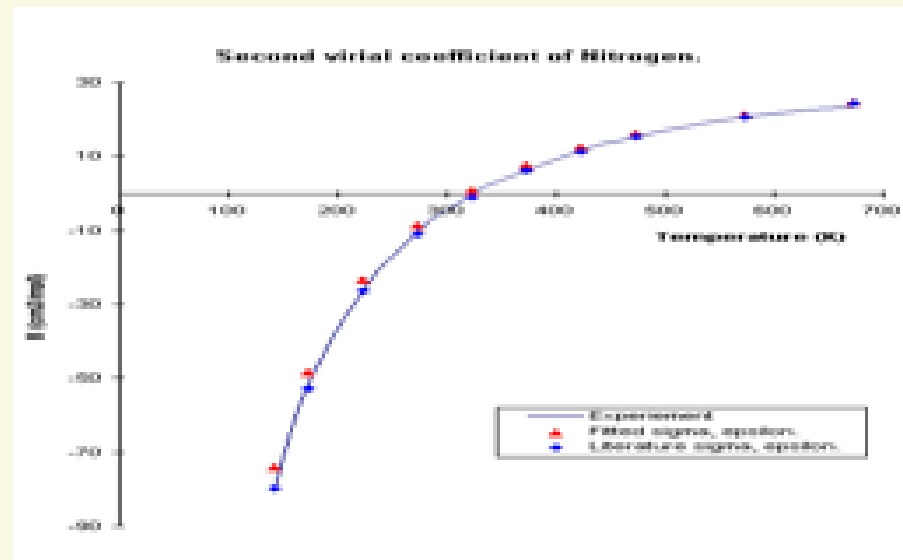
$= f(T)$ για καθαρή ουσία και : διαμοριακές δυνάμεις 2 μορίων

Για $B < 1 \rightarrow z < 1$ υπερσχύουν οι ελκτικές δυνάμεις

Για $B > 1 \rightarrow z > 1$ υπερσχύουν οι απωστικές δυνάμεις

Για $B=0 \rightarrow z=1$ εξισορρόπηση ελκτικών & απωστικών δυνάμεων (ιδανική συμπεριφορά)

Θερμοκρασία Boyle T_B : όταν $B_2 = 0$. Για μεγάλη περιοχή P το αέριο συμπεριφέρεται ιδανικά.



Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις (Cubic EOS)

Εξίσωση van der Waals:
$$\left(P + \frac{a}{\bar{v}^2}\right) (\bar{v} - b) = R_u T$$

Ισχύει προσεγγιστικά για υγρά & αέρια (μη πολικά).

Δεν ισχύει κοντά στο κρίσιμο σημείο

Όταν $\rho \rightarrow 0$ συμπίπτει με εξ. Ιδανικών αερίων

: θετική σταθερά, εξαρτάται από τη φύση της ουσίας και ο αντίστοιχος όρος a/v^2 παριστάνει τη συνεισφορά των ελκτικών δυνάμεων του αερίου.

b : θετική σταθερά, εξαρτάται από τη φύση της ουσίας και παριστάνει τον όγκο που καταλαμβάνουν τα μόρια

Εξίσωση van der Waals

$$\left(P + \frac{a}{\bar{v}^2}\right)(\bar{v} - b) = R_u T$$

Οι δυο σταθερές είναι συναρτήσεις των κρίσιμων παραμέτρων:

$$a = \frac{27R_u^2 T_c^2}{64P_c} \quad b = \frac{R_u T_c}{8P_c}$$

Η εξ. van der Waals μπορεί να γραφεί και ως:

$$P = \frac{R_u T}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}^2} \Rightarrow P\bar{v}^3 - (bP - R_u T)\bar{v}^2 + a\bar{v}^2 - ab = 0$$

$$\left(P_r + \frac{3}{\bar{v}_r^2}\right)\left(\bar{v}_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r$$

$$z = 1 + \left(b - \frac{a}{R_u T}\right)\frac{1}{\bar{v}} + \frac{b^2}{\bar{v}^2} + \frac{b^3}{\bar{v}^3} + \dots$$

Εξίσωση Redlich-Kwong (RK)

$$P = \frac{R_u T}{(\bar{v}) - b} - \frac{a}{\bar{v}(\bar{v} + b)\sqrt{T}}$$

Οι δυο σταθερές είναι συναρτήσεις των κρίσιμων παραμέτρων:

$$a = 0.42748 \frac{R_u^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad b = 0.08664 \frac{R_u T_c}{P_c}$$

Ισχύει για μη πολικά υγρά & αέρια. Δεν ισχύει κοντά στο κρίσιμο σημείο.

Αποτελεί τροποποίηση της εξ. Van der Waals ο όρος της συνεισφοράς των ελκτικών δυνάμεων είναι και συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK)

$$P = \frac{R_u T}{(\bar{v}) - b} - \frac{a(T_r, \omega)}{\bar{v}(\bar{v} + b)\sqrt{T}}$$

$$a = a_c[1 + m(1 - \sqrt{T_r})^2] \quad m = 0.48 + 0.1754\omega - 0.176\omega^2$$

Οι δυο σταθερές είναι συναρτήσεις των κρίσιμων παραμέτρων:

$$a_c = 0.42748 \frac{R_u^2 T_c^2}{P_c} \quad b = 0.08664 \frac{R_u T_c}{P_c}$$

Ιδανική για υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων μη πολικών ουσιών (βλ. υδρογονάνθρακες). Δεν ισχύει κοντά στο κρίσιμο σημείο

Εξίσωση Peng-Robinson (PR)

$$P = \frac{R_u T}{(\bar{v}) - b} - \frac{a(T_r, \omega)}{\bar{v}(\bar{v} + b) + b(\bar{v} - b)}$$

$$a = a_c [1 + m(1 - \sqrt{T_r})^2] \quad m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

Οι δυο σταθερές είναι συναρτήσεις των κρίσιμων παραμέτρων:

$$a_c = 0.45724 \frac{R_u^2 T_c^2}{P_c} \quad b = 0.07780 \frac{R_u T_c}{P_c}$$

Αντίστοιχη της SRK.

Μη κυβικές καταστατικές εξισώσεις (non-cubic EOS)

Εξίσωση Beattie-Bridgeman (BB) - 5 παράμετροι

$$P = \frac{R_u T}{\bar{v}^2} \left(1 - \frac{c}{\bar{v} T^3} \right) (\bar{v} + B) - \frac{A}{\bar{v}^2}$$

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{\bar{v}} \right) \quad B = B_0 \left(1 - \frac{b}{\bar{v}} \right)$$

Για πολικά και μη, υγρά & αέρια. Για $\rho < 0,8\rho_c$

Εξίσωση Benedict-Webb-Rubin (BWR) - 8 παράμετροι

$$P = \frac{R_u T}{\bar{v}^2} + \left(B_0 R_u T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{b R_u T - \alpha}{\bar{v}^3} + \frac{\alpha \beta}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2} \right) \exp\{-\gamma/\bar{v}^2\}$$

Για πολικά και μη, υγρά & αέρια. Για $\rho < 2,5\rho_c$

Καταστατικές Εξισώσεις για Υγρά

Συσχέτιση ογκομετρικών ιδιοτήτων με συντελεστές β και k .

$$v = v_0[1 + \beta(T - T_0) - k(P - P_0)]$$

Για περιοχή όπου ο συντελεστής κυβικής διαστολής, β , και ο ισόθερμος συντελεστής συμπίεστότητας, k , είναι σταθεροί.

Η σχέση δηλώνει ότι ο όγκος των υγρών αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας και μειώνεται γραμμικά με την αύξηση της πίεσης

Καταστατικές Εξισώσεις για Υγρά

Εξίσωση Daubert & Danner

$$\rho = ab^{-[1+(1-T/c)^n]}$$

Εξίσωση Rackett

$$v_1 = \frac{RT_c}{P_c} z_R^{[1+(1-T/c)^{2/7}]}$$

$$z_R = 0.29056 - 0.0877\omega$$

Για τον υπολογισμό του ειδικού όγκου του κορεσμένου υγρού