

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Εισαγωγή

1. Σχέσεις του Maxwell
2. Εξίσωση του Clapeyron
3. Γενικές σχέσεις για τις du , dh , ds , c_v και c_p
4. Συντελεστής Joule-Thomson
5. Σχέσεις των Δh , Δu και Δs για τα πραγματικά αέρια

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Σχέσεις του Maxwell

Οι εξισώσεις που συσχετίζουν τις μερικές παραγώγους των ιδιοτήτων P , v , T και s ενός απλού συμπίεστου συστήματος μεταξύ τους ονομάζονται **σχέσεις του Maxwell**.

Εξισώσεις Gibbs

$$du = T \cdot ds - P \cdot dv$$

$$dh = T \cdot ds + v \cdot dP$$

$$da = -s \cdot dT - P \cdot dv$$

$$dg = -s \cdot dT + v \cdot dP$$

Αναπτύχθηκαν κατά τη μελέτη της εντροπίας

Βασίζονται σε δύο νέους συνδυασμούς ιδιοτήτων, τη συνάρτηση **Helmholtz a** και τη συνάρτηση **Gibbs g**

$$a = u - T \cdot s$$

$$g = h - T \cdot s$$

$$da = du - T \cdot ds - s \cdot dT \quad dg = dh - T \cdot ds - s \cdot dT$$

$$da = -P \cdot dv - s \cdot dT \quad dg = v \cdot dP - s \cdot dT$$

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Σχέσεις του Maxwell

Οι εξισώσεις που συσχετίζουν τις μερικές παραγώγους των ιδιοτήτων P , v , T και s ενός απλού συμπίεστού συστήματος μεταξύ τους ονομάζονται **σχέσεις του Maxwell**.

Εξισώσεις Gibbs

$$du = T \cdot ds - P \cdot dv$$

$$dh = T \cdot ds + v \cdot dP$$

$$da = -s \cdot dT - P \cdot dv$$

$$dg = -s \cdot dT + v \cdot dP$$

$$dz = M \cdot dx + N \cdot dy$$

$$\text{Όπου: } M = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad \text{και} \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \cdot \partial y} \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y \cdot \partial x}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Σχέσεις του Maxwell

Οι εξισώσεις που συσχετίζουν τις μερικές παραγώγους των ιδιοτήτων P , v , T και s ενός απλού συμπίεστού συστήματος μεταξύ τους ονομάζονται **σχέσεις του Maxwell**.

Σχέσεις του Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_v$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

Εξαιρετικά χρήσιμες στη θερμοδυναμική, επειδή επιτρέπουν το προσδιορισμό της μεταβολής της εντροπίας, η οποία δε μπορεί να μετρηθεί άμεσα, μετρώντας απλά τις μεταβολές των ιδιοτήτων P , v και T .

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Η εξίσωση του Clapeyron

Η **εξίσωση του Clapeyron** επιτρέπει το προσδιορισμό της μεταβολής της ενθαλπίας που συνδέεται με μια αλλαγή φάσης (π.χ. ενθαλπία εξάτμισης, h_{fg}), μόνο από τη γνώση των δεδομένων των P , v και T .

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} = \frac{h_{fg}}{T \cdot v_{fg}}$$

Εφαρμόσιμη σε κάθε διεργασία μετατροπής φάσης που πραγματοποιείται υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση.

Γενική έκφραση εξίσωσης Clapeyron:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} = \frac{h_{12}}{T \cdot v_{12}}$$

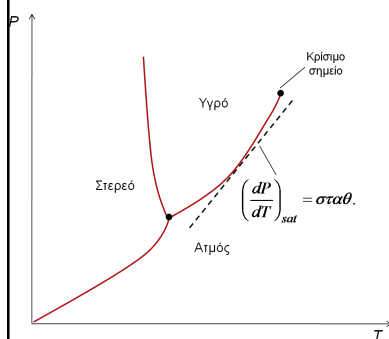
Όπου: οι δείκτες 1 και 2 υποδηλώνουν τις δύο φάσεις.

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Η εξίσωση του Clapeyron

Η **εξίσωση του Clapeyron** επιτρέπει το προσδιορισμό της μεταβολής της ενθαλπίας που συνδέεται με μια αλλαγή φάσης (π.χ. ενθαλπία εξάτμισης, h_{fg}), μόνο από τη γνώση των δεδομένων των P , v και T .

Κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας μετατροπής φάσης η πίεση ισοδυναμεί με τη πίεση κορεσμού, η οποία εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και είναι ανεξάρτητη από τον ειδικό όγκο: $P_{sat} = f(T_{sat})$



$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat}$$

Η **κλίση** της καμπύλης κορεσμού σε ένα διάγραμμα P - T στη δεδομένη κατάσταση κορεσμού.

Όταν το ΔT είναι μικρό θεωρούμε κατά προσέγγιση ότι ισχύει:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} \cong \left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{sat} = \frac{h_{12}}{T \cdot v_{12}}$$

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Η εξίσωση του Clapeyron

Απλούστευση της εξίσωσης του Clapeyron για τις μετατροπές φάσης υγρού-ατμού και στερεού-ατμού με τη χρήση κατάλληλων προσεγγίσεων.

Χαμηλές πιέσεις:

$$v_g \gg v_f \rightarrow v_{fg} = v_g - v_f \cong v_g$$

Θεωρώντας τον ατμό ως ένα ιδανικό αέριο: $v_g = R \cdot T / P$

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{sat} = \frac{h_{fg}}{T \cdot v_{fg}}$$

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{sat} = \frac{P \cdot h_{fg}}{R \cdot T^2}$$

$$\left(\frac{dP}{P} \right)_{sat} = \frac{h_{fg}}{R} \cdot \left(\frac{dT}{T^2} \right)_{sat}$$

Εξίσωση Clausius-Clapeyron:

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)_{sat} \cong \frac{h_{fg}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)_{sat}$$

Για μικρά ΔT : $h_{fg} \cong \text{σταθ.}$

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Η εξίσωση του Clausius-Clapeyron

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)_{sat} \cong \frac{h_{fg}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)_{sat}$$

Χρησιμοποιείται:

- Για το προσδιορισμό της μεταβολής της πίεσης κορεσμού ως προς τη θερμοκρασία.
- Στη περιοχή στερεού-ατμού, αντικαθιστώντας την h_{fg} (ενθαλπία εξάτμισης) με την h_{ig} (ενθαλπία εξάχνωσης) της ουσίας.

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Η εξίσωση του Clapeyron

Παράδειγμα

11.1 Χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Clapeyron, να εκτιμήσετε την τιμή της ενθαλπίας εξάτμισης του ψυκτικού R-134a στους 20 °C, και να τη συγκρίνετε με την αντίστοιχη τιμή του πίνακα τιμών του ψυκτικού.

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Γενικές σχέσεις για τις du , dh , και ds

Μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας

Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ενός απλού συμπίεστού συστήματος που σχετίζεται με μια μεταβολή της κατάστασης από (T_1, v_1) σε (T_2, v_2) προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT + \int_{v_1}^{v_2} \left[T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Γενικές σχέσεις για τις du , dh , και ds

Μεταβολή της ενθαλπίας

Η μεταβολή της ενθαλπίας ενός απλού συμπίεστού συστήματος που σχετίζεται με μια μεταβολή της κατάστασης από (T_1, P_1) σε (T_2, P_2) προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[v - T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Γενικές σχέσεις για τις du , dh , και ds

Μεταβολή της ενθαλπίας και της εσωτερικής ενέργειας

Ανάλογα με τα διαθέσιμα δεδομένα, προσδιορίζουμε είτε τη διαφορά $h_2 - h_1$:

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[v - T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

ή τη διαφορά $u_2 - u_1$:

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT + \int_{v_1}^{v_2} \left[T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

Η μία από τις δύο διαφορές μπορεί να προσδιορισθεί ευκολότερα από τον ορισμό της ενθαλπίας:

$$h_2 - h_1 = u_2 - u_1 + (P_2 \cdot v_2 - P_1 \cdot v_1)$$

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Γενικές σχέσεις για τις du , dh , και ds

Μεταβολές της εντροπίας

Εντροπία: $s=s(T,v)$

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} dT + \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv$$

Εντροπία: $s=s(T,P)$

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT - \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP$$

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Σχέσεις των Δh , Δu και Δs για τα πραγματικά αέρια

Μεταβολές Ενθαλπίας

Η ενθαλπία των πραγματικών αερίων εξαρτάται από τη πίεση και τη θερμοκρασία.

Μεταβολή της ενθαλπίας ενός πραγματικού αερίου κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας (1)-(2):

$$(\bar{h}_2 - \bar{h}_1) = (\bar{h}_2 - \bar{h}_1)_{ideal} - R_u T_{cr} (Z_{h_2} - Z_{h_1}) \quad [\text{kJ/kmol}]$$

$$(h_2 - h_1) = (h_2 - h_1)_{ideal} - R T_{cr} (Z_{h_2} - Z_{h_1}) \quad [\text{kJ/kg}]$$

$(h_2 - h_1)_{ideal}$ και $(\bar{h}_2 - \bar{h}_1)_{ideal}$ από τους πίνακες των ιδανικών αερίων.

Όπου Z_h είναι ο παράγοντας απόκλισης ενθαλπίας.

$$Z_h = \frac{(\bar{h}_{ideal} - \bar{h})_T}{R_u \cdot T_{cr}} \xrightarrow{\div \text{Mr}} \frac{(h_{ideal} - h)_T}{R \cdot T_{cr}}$$

Χρήση ανηγμένης θερμοκρασίας και πίεσης, $T_R = T/T_{cr}$ και $P_R = P/P_{cr}$

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Σχέσεις των Δh , Δu και Δs για τα πραγματικά αέρια

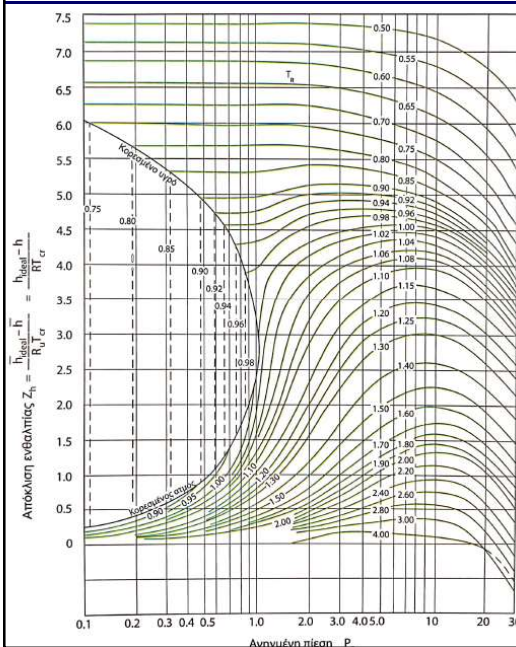
Μεταβολές Ενθαλπίας

Οι τιμές του Z_h παρουσιάζονται συναρτήσει των P_R και T_R στο **γενικευμένο διάγραμμα απόκλισης της ενθαλπίας** (Σχήμα A-29).



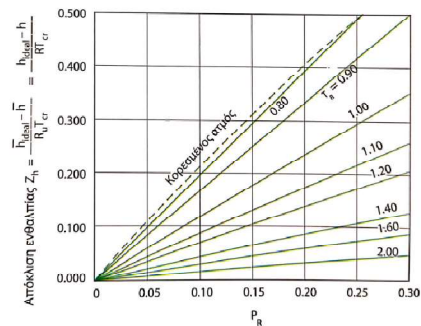
Υπολογισμός της απόκλισης της ενθαλπίας ενός αερίου για δεδομένες τιμές των P και T , από την ενθαλπία ενός ιδανικού αερίου, στην ίδια θερμοκρασία T .

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων



Γενικευμένο διάγραμμα απόκλισης ενθαλπίας

Σχ.Α-29 σελ.992



Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Σχέσεις των Δh , Δu και Δs για τα πραγματικά αέρια

Μεταβολές Εσωτερικής Ενέργειας

Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ενός πραγματικού αερίου υπολογίζεται συσχετίζοντας την με τη μεταβολή της ενθαλπίας μέσω του ορισμού:

$$\bar{h} = \bar{u} + P \cdot \bar{v} = \bar{u} + Z \cdot R_u \cdot T \Rightarrow \bar{u} = \bar{h} - Z \cdot R_u \cdot T$$

$$\bar{u}_2 - \bar{u}_1 = \bar{h}_2 - \bar{h}_1 - R_u(Z_2 \cdot T_2 - Z_1 \cdot T_1) \quad [\text{kJ/kmol}]$$

$$u_2 - u_1 = h_2 - h_1 - R(Z_2 \cdot T_2 - Z_1 \cdot T_1) \quad [\text{kJ/kg}]$$

Όπου: Z είναι ο παράγοντας συμπίεστικότητας. Οι τιμές του λαμβάνονται από το γενικευμένο διάγραμμα συμπίεστικότητας (Σχήμα A-15).

$$\text{Όπου: } (\bar{h}_2 - \bar{h}_1) = (\bar{h}_2 - \bar{h}_1)_{ideal} - R_u T_{cr} (Z_{h_2} - Z_{h_1}) \quad [\text{kJ/kmol}]$$

$$(h_2 - h_1) = (h_2 - h_1)_{ideal} - R T_{cr} (Z_{h_2} - Z_{h_1}) \quad [\text{kJ/kg}]$$

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Σχέσεις των Δh , Δu και Δs για τα πραγματικά αέρια

Μεταβολές Εντροπίας

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = (\bar{s}_2 - \bar{s}_1)_{ideal} - R_u (Z_{s_2} - Z_{s_1}) \quad [\text{kJ/kmol K}]$$

$$s_2 - s_1 = (s_2 - s_1)_{ideal} - R (Z_{s_2} - Z_{s_1}) \quad [\text{kJ/kg K}]$$

$(s_2 - s_1)_{ideal}$ και $(\bar{s}_2 - \bar{s}_1)_{ideal}$: από τις σχέσεις της μεταβολής της εντροπίας των ιδανικών αερίων:

$$s_2 - s_1 = s_2^o - s_1^o - R \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} \quad [\text{kJ / kg} \cdot \text{K}] \quad \text{Οι τιμές των } \bar{s}_1^o \text{ και } \bar{s}_2^o \text{ λαμβάνονται από Πίνακες}$$

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = \bar{s}_2^o - \bar{s}_1^o - R_u \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} \quad [\text{kJ / kmol} \cdot \text{K}]$$

Όπου Z_s είναι ο παράγοντας απόκλισης εντροπίας:

$$Z_s = \frac{(\bar{s}_{ideal} - \bar{s})_{T,P}}{R_u} \xrightarrow{\div Mr} Z_s = \frac{(s_{ideal} - s)_{T,P}}{R}$$

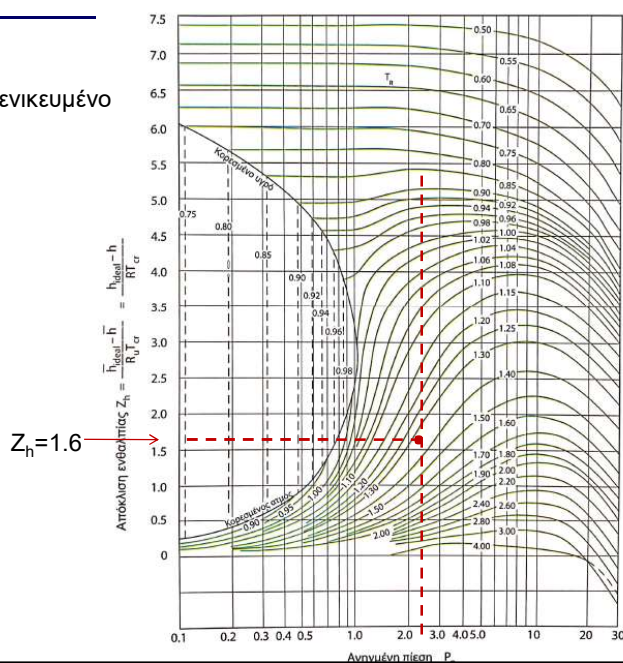
Οι τιμές του Z_s παρουσιάζονται συναρτήσει των P_R και T_R στο γενικευμένο διάγραμμα απόκλισης της εντροπίας (Σχήμα A-30).

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Παράδειγμα 11.2

Υπολογισμός Z_h από γενικευμένο διάγραμμα ενθαλπίας

$$P_R=2.360, T_R=1.387$$

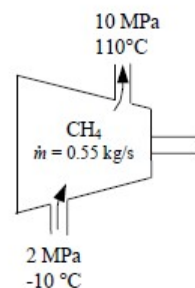


Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Σχέσεις των Δh , Δu και Δs για τα πραγματικά αέρια

Παράδειγμα

11.3 Μεθάνιο συμπιέζεται αδιαβατικά σε ένα συμπίεστή σταθεροποιημένης ροής από 2 MPa και -10°C σε 10 MPa και 110°C με ρυθμό ροής μάζας ίσο με 0.55 kg/s. Χρησιμοποιώντας τα γενικευμένα διαγράμματα, προσδιορίστε την απαιτούμενη ισχύ εισόδου του συμπίεστή.



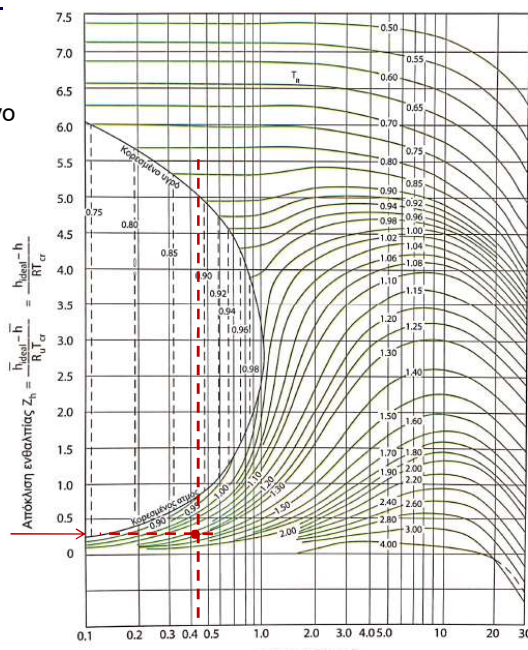
Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Παράδειγμα 11.3

Υπολογισμός Z_{h1} από γενικευμένο
διάγραμμα ενθαλπίας

$$P_{R1}=0.43, T_{R1}=1.38$$

$$Z_{h1}=0.21$$



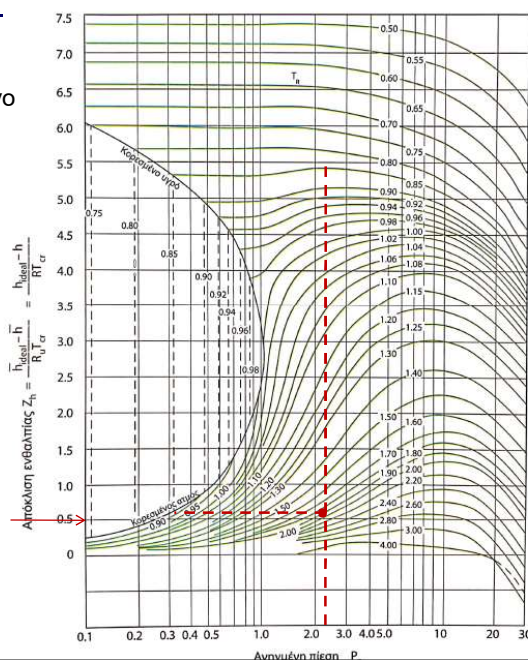
Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Παράδειγμα 11.3

Υπολογισμός Z_{h2} από γενικευμένο
διάγραμμα ενθαλπίας

$$P_{R2}=2.16, T_{R2}=2$$

$$Z_{h2}=0.5$$



Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Σχέσεις των Δh , Δu και Δs για τα πραγματικά αέρια

Παράδειγμα

11.4 Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) περιέχεται σε μία δεξαμενή όπου θερμαίνεται από 47 °C και 1 MPa σε 97 °C και 8 MPa. Να προσδιορίσετε τη μεταβολή της εντροπίας ανά μονάδα μάζας CO_2 χρησιμοποιώντας (α) την παραδοχή του ιδανικού αερίου και (β) το γενικευμένο διάγραμμα απόκλισης της εντροπίας.

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Παράδειγμα 11.4

Υπολογισμός $\bar{s}_1^0$, $\bar{s}_2^0$ από Πίνακα Ιδανικών αερίων για CO_2

Ideal-gas (IG Model) properties of carbon dioxide (CO_2) (A-20)

T	h	u	s^0	T	h	u	s^0
K	kJ/kmol	kJ/kmol	kJ/(kmol * K)	K	kJ/kmol	kJ/kmol	kJ/(kmol * K)
0	0	0	0.000	600	22280	17292	243.299
220	6601	4772	202.966	610	22754	17682	243.983
230	6938	5026	204.464	620	23231	18076	244.758
240	7280	5285	205.920	630	23709	18471	245.524
250	7627	5548	207.337	640	24190	18869	246.282
260	7979	5817	208.717	650	24674	19270	247.032
270	8335	6090	210.062	660	25160	19673	247.773
280	8697	6369	211.376	670	25648	20078	248.507
290	9063	6652	212.660	680	26138	20484	249.233
298	9364	6886	213.685	690	26631	20894	249.952
300	9431	6937	213.915	700	27125	21305	250.663
310	9807	7230	215.146	710	27622	21719	251.368
320	10186	7526	216.351	720	28121	22135	252.065
330	10570	7826	217.534	730	28622	22553	252.755
340	10959	8132	218.694	740	29124	22972	253.439
350	11351	8441	219.831	750	29629	23394	254.117
360	11748	8755	220.948	760	29135	22816	254.787
370	12148	9072	222.044	770	30644	24242	255.452

$$\bar{s}_1^0 = 216.351 \text{ kJ/kmolK}$$

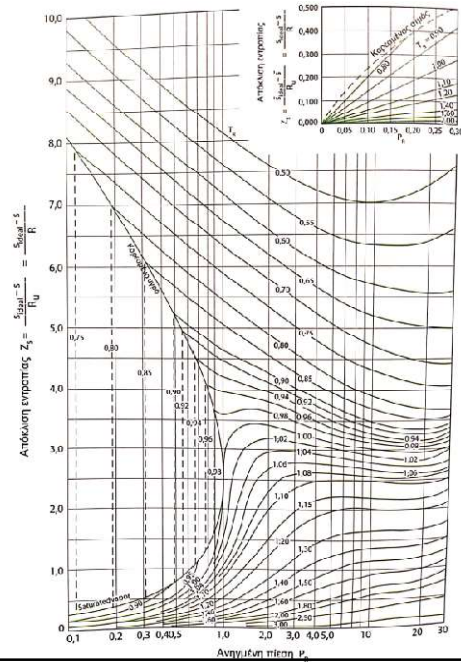
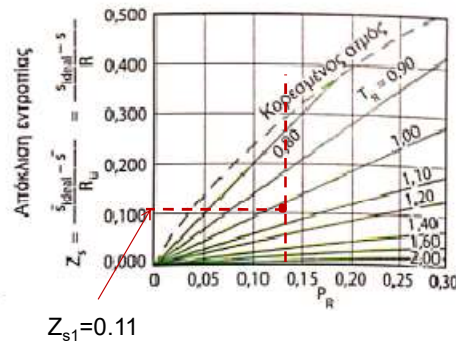
$$\bar{s}_2^0 = 222.044 \text{ kJ/kmolK}$$

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Παράδειγμα 11.4

Υπολογισμός Z_{s1} από γενικευμένο
διάγραμμα εντροπίας

$$P_{R1}=0.135, T_{R1}=1.05$$



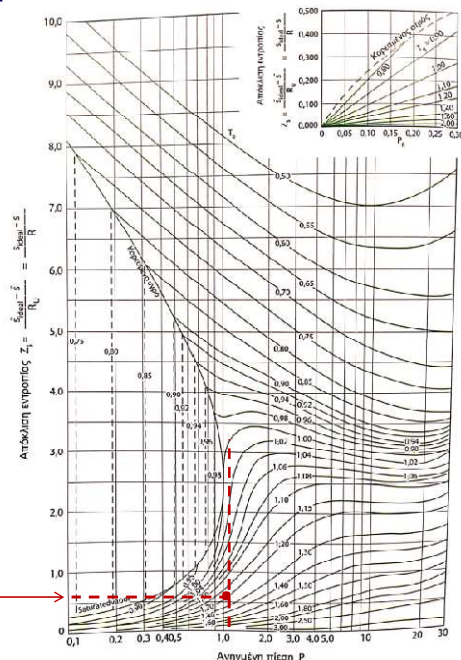
Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Παράδειγμα 11.4

Υπολογισμός Z_{s2} από γενικευμένο
διάγραμμα εντροπίας

$$P_{R2}=1.08, T_{R2}=1.22$$

$$Z_{s2}=0.6$$



Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Σχέσεις των Δh , Δu και Δs για τα πραγματικά αέρια

Παράδειγμα

11.5 Προπάνιο συμπιέζεται ισόθερμα από μία διάταξη εμβόλου-κυλίνδρου από 95 °C και 1400 kPa σε 4260 kPa. Αν το έργο ογκομεταβολής είναι ίσο με 105.1 kJ/kg, να προσδιορίσετε τη μεταφορά θερμότητας ανά μονάδα μάζας του προπανίου χρησιμοποιώντας τα γενικευμένα διαγράμματα. Να θεωρήσετε ότι το προπάνιο έχει σταθερή ειδική θερμότητα.

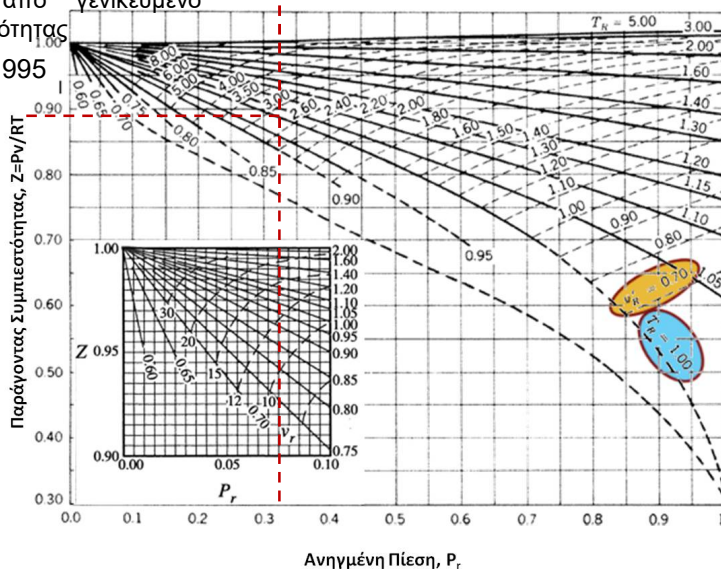
Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Σχέσεις των Δh , Δu και Δs για τα πραγματικά αέρια

Υπολογισμός Z_1 από γενικευμένο
διάγραμμα συμπίεσης

$P_{R1}=0.329$, $T_{R1}=0.995$

$Z_1=0.89$



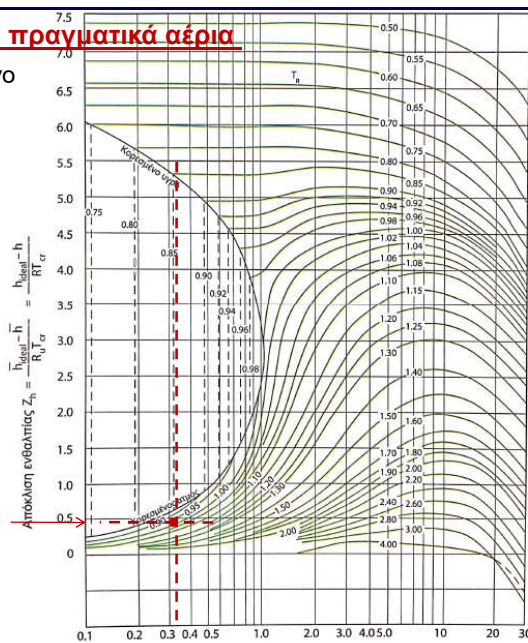
Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Σχέσεις των Δh , Δu και Δs για τα πραγματικά αέρια

Υπολογισμός Z_{h1} από γενικευμένο
διάγραμμα ενθαλπίας

$P_{R1}=0.329$, $T_{R1}=0.995$

$Z_{h1}=0.4$



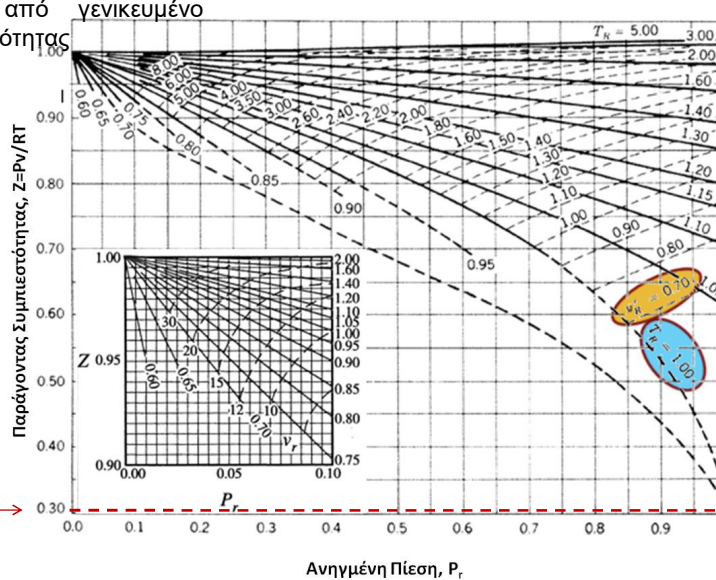
Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Σχέσεις των Δh , Δu και Δs για τα πραγματικά αέρια

Υπολογισμός Z_2 από γενικευμένο
διάγραμμα συμπεσότητας

$P_{R2}=1$, $T_{R2}=0.995$

$Z_2=0.3$



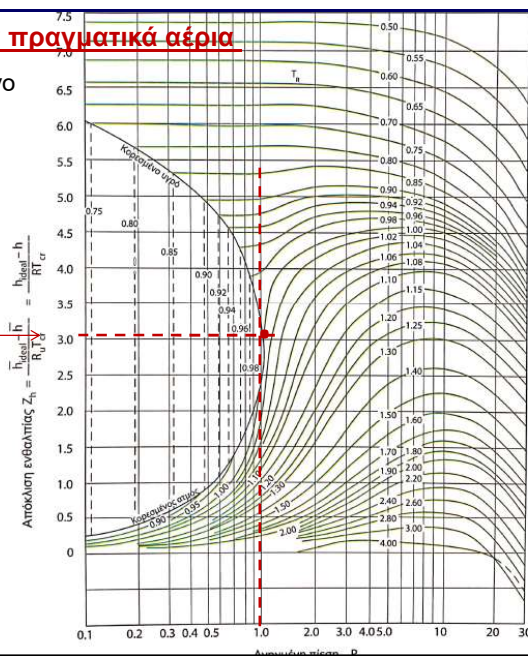
Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Σχέσεις των Δh , Δu και Δs για τα πραγματικά αέρια

Υπολογισμός Z_{h2} από γενικευμένο
διάγραμμα ενθαλπίας

$$P_{R2}=1, T_{R2}=0.995$$

$$Z_{h2}=3$$



Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Ειδικές θερμότητες c_v και c_p

Σε χαμηλές πιέσεις τα αέρια συμπεριφέρονται ως ιδανικά αέρια, και οι ειδικές θερμότητες εξαρτώνται μόνο από τη θερμοκρασία.

Αυτές οι ειδικές θερμότητες ονομάζονται **ειδικές θερμότητες μηδενικής πίεσης** ή **ειδικές θερμότητες ιδανικού αερίου**, συμβολίζονται με c_{p0} και c_{v0} και είναι σχετικά εύκολο να προσδιορισθούν.



Χρειάζεται να διαθέτουμε κάποιες γενικές σχέσεις, οι οποίες να μας δίνουν τη δυνατότητα να υπολογίσουμε τις ειδικές θερμότητες σε υψηλότερες πιέσεις γνωρίζοντας τις c_{v0} ή c_{p0} και τη συμπεριφορά $P-v-T$ της ουσίας.

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Ειδικές θερμότητες c_v και c_p

Σχέσεις ειδικών θερμότητων

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = -T \cdot \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P$$

$$(c_p - c_{p0})_T = -T \int_0^P \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P dP$$

Η απόκλιση της c_p από την c_{p0}

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$$

$$c_p - c_v = \frac{v \cdot T \cdot \beta^2}{\alpha}$$

Όπου:

Εκτατικότητα όγκου β : $\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$

Ισόθερμη συμπίεστικότητα α : $\alpha = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$

Για ιδανικά αέρια: $C_p - C_v = R$

Για ασυμπίεστες ουσίες: $C_p - C_v = 0$

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Συντελεστής Joule-Thomson

Όταν ένα ρευστό διέρχεται μέσα από κάποιο εμπόδιο, όπως ένα πορώδες διάφραγμα, έναν τριχοειδή σωλήνα ή μια κοινή βαλβίδα, η πίεση του μειώνεται (στραγγαλισμός).

Κατά τη διάρκεια μιας **διεργασίας στραγγαλισμού**, η **ενθαλπία** του ρευστού παραμένει κατά προσέγγιση **σταθερή**, ενώ η **θερμοκρασία** του μπορεί είτε να **μειώνεται**, είτε να **αυξάνεται** ή να παραμένει **αμετάβλητη**.

Η συμπεριφορά της θερμοκρασίας ενός ρευστού κατά τη διεργασία στραγγαλισμού περιγράφεται από το **συντελεστή Joule-Thomson**, ο οποίος ορίζεται ως:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h$$

$$\mu_{JT} \begin{cases} < 0 & \text{η θερμοκρασία αυξάνεται} \\ = 0 & \text{η θερμοκρασία παραμένει σταθερή} \\ > 0 & \text{η θερμοκρασία μειώνεται} \end{cases}$$

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Συντελεστής Joule-Thomson

Σε ένα διάγραμμα T-P ο συντελεστής Joule-Thomson αναπαριστά τη κλίση των γραμμών σταθερής ενθαλπίας.

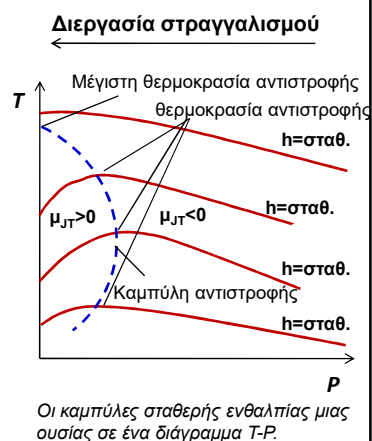
$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$$

Καμπύλη αντιστροφής: η γραμμή που διέρχεται από τα σημεία μηδενικής κλίσης ή μηδενικού συντελεστή Joule-Thomson.

Θερμοκρασία αντιστροφής: η θερμοκρασία σε ένα σημείο στο οποίο η καμπύλη σταθερής ενθαλπίας τέμνει τη καμπύλη αντιστροφής

Μέγιστη θερμοκρασία αντιστροφής: η θερμοκρασία στο σημείο τομής της γραμμής P=0 (τεταγμένη) και του υψηλότερου τμήματος της καμπύλης αντιστροφής.

Οι κλίσεις των γραμμών σταθερής ενθαλπίας είναι αρνητικές ($\mu_{JT} < 0$) σε καταστάσεις στα **δεξιά της καμπύλης αντιστροφής** και θετικές ($\mu_{JT} > 0$) στα **αριστερά της καμπύλης αντιστροφής**.



Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Συντελεστής Joule-Thomson

Γενική σχέση για τη μεταβολή της ενθαλπίας, dh

$$dh = c_p dT + \left[v - T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

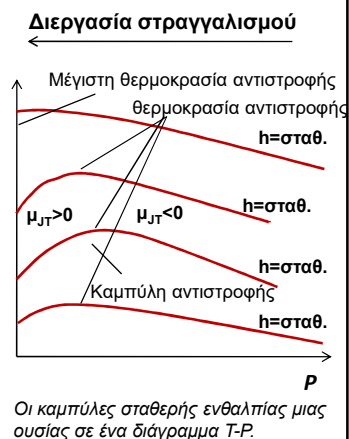
Για μια διεργασία με **h=σταθερή** θα έχουμε **dh=0**:

$$0 = c_p dT + \left[v - T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad \div dP \rightarrow$$

$$0 = c_p \frac{dT}{dP} + \left[v - T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]$$

$$\frac{dT}{dP} = -\frac{1}{c_p} \left[v - T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \mu_{JT} = -\frac{1}{c_p} \left[v - T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]$$



Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Σύνοψη Σχέσεων Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Ανακεφαλαίωση

Εξισώσεις Gibbs

$$du = T \cdot ds - P \cdot dv$$

$$dh = T \cdot ds + v \cdot dP$$

$$da = -s \cdot dT - P \cdot dv$$

$$dg = -s \cdot dT + v \cdot dP$$

Σχέσεις του Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_v$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Σύνοψη Σχέσεων Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Ανακεφαλαίωση

Η εξίσωση του Clapeyron

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{sat} = \frac{h_{fg}}{T \cdot v_{fg}}$$

Προσδιορισμός μεταβολής της ενθαλπίας που σχετίζεται με μια μετατροπή φάσης γνωρίζοντας μόνο τα P , v και T .

Εξίσωση Clausius-Clapeyron:

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)_{sat} \cong \frac{h_{fg}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)_{sat}$$

Για διεργασίες μετατροπής φάσης υγρού-ατμού και στερεού-ατμού, σε χαμηλές πιέσεις.

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Σύνοψη Σχέσεων Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Ανακεφαλαίωση

Προσδιορισμός μεταβολών της εσωτερικής ενέργειας, της ενθαλπίας και της εντροπίας ενός απλού συμπίεστου συστήματος συναρτήσει της πίεσης, του ειδικού όγκου, της θερμοκρασίας και των ειδικών θερμοτήτων.

$$du = c_v dT + \left[T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

$$dh = c_p dT + \left[v - T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dP$$

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv$$

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dP$$

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Σύνοψη Σχέσεων Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Ανακεφαλαίωση

Σχέσεις των Δh, Δu και Δs για τα πραγματικά αέρια

Προσδιορισμός μεταβολών της ενθαλπίας, της εσωτερικής ενέργειας και της εντροπίας των πραγματικών αερίων χρησιμοποιώντας τα γενικευμένα διαγράμματα απόκλισης ενθαλπίας και απόκλισης εντροπίας (για να ληφθεί υπόψη η απόκλιση από τη συμπεριφορά του ιδανικού αερίου).

$$(\bar{h}_2 - \bar{h}_1) = (\bar{h}_2 - \bar{h}_1)_{ideal} - R_u T_{cr} (Z_{h_2} - Z_{h_1}) \quad [\text{kJ/kmol}]$$

$$(h_2 - h_1) = (h_2 - h_1)_{ideal} - R T_{cr} (Z_{h_2} - Z_{h_1}) \quad [\text{kJ/kg}]$$

$$\bar{u}_2 - \bar{u}_1 = \bar{h}_2 - \bar{h}_1 - R_u (Z_2 \cdot T_2 - Z_1 \cdot T_1) \quad [\text{kJ/kmol}]$$

$$u_2 - u_1 = h_2 - h_1 - R (Z_2 \cdot T_2 - Z_1 \cdot T_1) \quad [\text{kJ/kg}]$$

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = (\bar{s}_2 - \bar{s}_1)_{ideal} - R_u (Z_{s_2} - Z_{s_1}) \quad [\text{kJ/kmol K}]$$

$$s_2 - s_1 = (s_2 - s_1)_{ideal} - R (Z_{s_2} - Z_{s_1}) \quad [\text{kJ/kg K}]$$

Οι τιμές των Z , Z_h και Z_s προσδιορίζονται από τα γενικευμένα διαγράμματα.

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Σύνοψη Σχέσεων Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Ανακεφαλαίωση

Συντελεστής Joule-Thomson

Η συμπεριφορά της θερμοκρασίας ενός ρευστού κατά τη διεργασία στραγγαλισμού (h =σταθερή) περιγράφεται από το **συντελεστή Joule-Thomson**, ο οποίος ορίζεται ως:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$$

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{c_p} \left[v - T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]$$