

Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

Η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων

Καταστατική εξίσωση ονομάζεται οποιαδήποτε σχέση συσχετίζει τη θερμοκρασία, τη πίεση και τον ειδικό όγκο μιας ουσίας.

Η απλούστερη και ευρύτερα γνωστή καταστατική εξίσωση μιας ουσίας στην αέρια φάση είναι η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων => περιγράφει με ακρίβεια τη συμπεριφορά *P-v-T* ενός αερίου σε μια κατάλληλα επιλεγμένη περιοχή



Προκύπτει από τους νόμους των Μπόιλ-Μαριότ και του Γκέι-Λουσάκ:

Νόμος του Μπόιλ: Ο όγκος ενός αερίου είναι αντιστρόφως ανάλογος της πίεσης αυτού, σε σταθερή θερμοκρασία.

$$P \cdot V = c t$$

Νόμος του Γκέι-Λουσάκ: Υπό σταθερή πίεση (P) και για ορισμένη μάζα αερίου, ο όγκος (V) είναι ανάλογος της απόλυτης θερμοκρασίας (T).

$$V / T = c t$$

Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

Η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων

$$P \cdot V = n \cdot R_u \cdot T$$

Όπου: **P** η απόλυτη πίεση

[Pa]

V ο όγκος

[m³]

n ο αριθμός γραμμομορίων

[mol]

T η απόλυτη θερμοκρασία

[K]

R_u η Παγκόσμια Σταθερά Αερίων

$$\begin{aligned} R_u &= 8.314 \text{ Pa m}^3/(\text{mol K}) \\ &= 8.314 \text{ J}/(\text{mol K}) \\ &= 0.08206 \text{ atm L}/(\text{mol K}) \\ &= 1.987 \text{ cal}/(\text{mol K}) \end{aligned}$$

Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

Η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων

Διάφορες μορφές της καταστατικής εξίσωσης

$$P \cdot V = n \cdot R_u \cdot T \Rightarrow P \cdot \bar{v} = R_u \cdot T$$

$$P \cdot V = m \cdot R \cdot T \Rightarrow P \cdot v = R \cdot T \Rightarrow P = \rho \cdot R \cdot T$$

Όπου: V	Όγκος	$[m^3]$
$\bar{v}$	Γραμμομοριακός όγκος	$[m^3/mol]$
v	Ειδικός όγκος	$[m^3/kg]$
n	Αριθμός γραμμομορίων	$[mol]$
m	Μάζα	$[kg]$
ρ	Πυκνότητα	$[kg/m^3]$
M_r	Γραμμομοριακή μάζα αερίου	$[kg/mol]$
R_u	Παγκόσμια Σταθερά Αερίων	$[J/(mol \cdot K)]$
$R = R_u/M_r$	Ειδική σταθερά αερίου	$[J/(kg \cdot K)]$

Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

Η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων

Κάθε αέριο που υπακούει στη καταστατική εξίσωση ονομάζεται ιδανικό αέριο.

Οι παραδοχές που γίνονται για το ιδανικό αέριο είναι οι εξής:

- Τα μόρια που το αποτελούν είναι σημειακά και πεπερασμένης μάζας.
- Τα μόρια συγκρούονται μεταξύ τους σύμφωνα με τους νόμους κρούσης των σφαιρών.
- Τα μόρια δεν αλληλεπιδρούν με κανέναν άλλο τρόπο μεταξύ τους.

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

Αέρια που μπορούν να θεωρηθούν ιδανικά:

(Α) Αδρανή αέρια (He, Ne, Ar, Kr)

(Β) Διατομικά αέρια (N₂, O₂, CO) σε χαμηλές P & υψηλές T

(Γ) Τριατομικά αέρια (CO₂, SO₂, H₂O, H₂S) σε πολύ χαμηλές P & υψηλές T

Αέρια που δεν μπορούν να θεωρηθούν ιδανικά:

Πυκνά αέρια, όπως ο υδρατμός των ατμοηλεκτρικών σταθμών παραγωγής ενέργειας και οι ατμοί των ψυκτικών υγρών σε ψυγεία.

Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

Η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων

Οι ιδιότητες ενός ιδανικού αερίου για δύο διαφορετικές καταστάσεις σταθερής μάζας συνδέονται μεταξύ τους με τη σχέση:

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

Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

Η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων

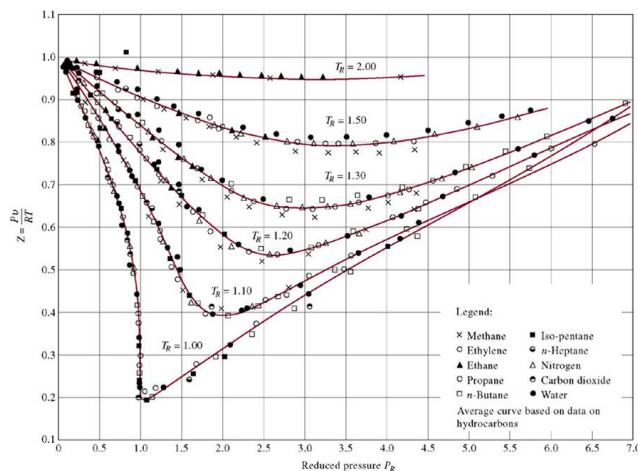
Παραδείγματα:

- 4.1 Για $P \rightarrow 0$, η οριακή τιμή του λόγου $P \bar{v} / T$ εξαρτάται από τη φύση του αερίου. Σωστό ή Λάθος;
- 4.2 Η σχετική πίεση ενός ελαστικού αυτοκινήτου μετράται και είναι 210 kPa πριν το όχημα ξεκινήσει για ένα ταξίδι, ενώ μετά την άφιξη στον προορισμό η πίεση μετράται στα 220 kPa, σε μια γεωγραφική περιοχή όπου η ατμοσφαιρική πίεση είναι 95 kPa. Υποθέτοντας ότι ο όγκος του ελαστικού παραμένει σταθερός και ότι η θερμοκρασία του αέρα εντός του ελαστικού πριν το ταξίδι ήταν 25 °C, να υπολογίσετε τη θερμοκρασία του αέρα εντός του ελαστικού μετά το ταξίδι.

Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

Παράγοντας συμπίεστικότητας

Ο παράγοντας Z για όλα τα αέρια είναι κατά προσέγγιση ο ίδιος, για την ίδια τιμή ανηγμένης πίεσης και θερμοκρασίας : **Αρχή της Αντιστοιχίας των Καταστάσεων**

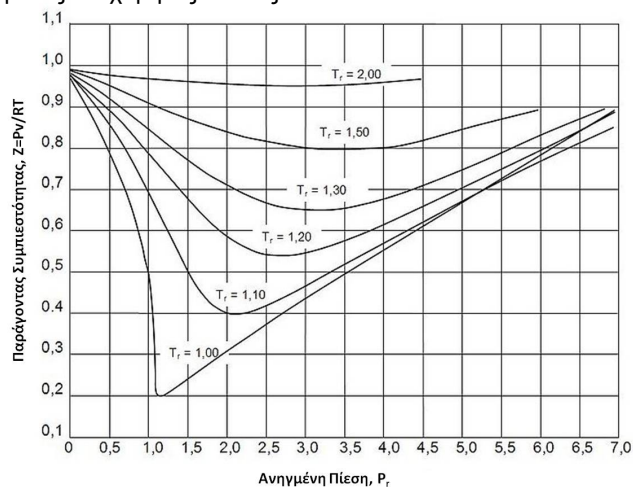


Σύγκριση πειραματικά προσδιοριζόμενων παραγόντων συμπίεστικότητας Z διαφόρων αερίων.
Τα αέρια υπακούουν ικανοποιητικά στην αρχή της αντιστοιχίας των καταστάσεων

Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

Παράγοντας συμπίεστικότητας

Με προσαρμογή της καμπύλης όλων των δεδομένων, λαμβάνουμε το γενικευμένο διάγραμμα συμπίεστικότητας (Σχήμα A-15) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όλα τα αέρια για ενδιάμεσες και χαμηλές πιέσεις.

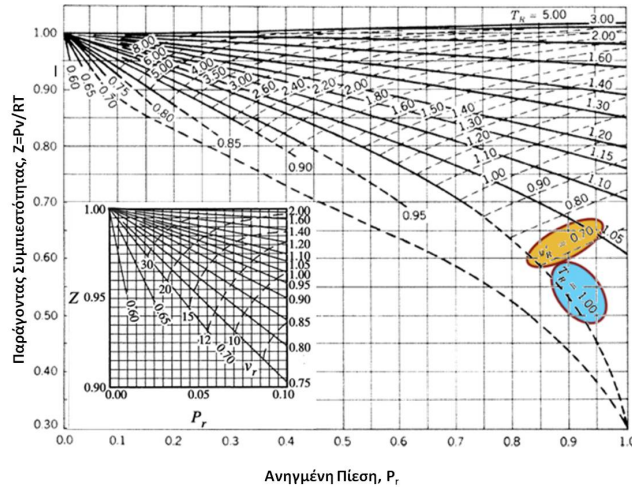


Γενικευμένος χάρτης (διάγραμμα) συμπίεστικότητας Nelson-Obert για ενδιάμεσες πιέσεις

Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

Παράγοντας συμπίεστικότητας

Με προσαρμογή της καμπύλης όλων των δεδομένων, λαμβάνουμε το γενικευμένο διάγραμμα συμπίεστικότητας (Σχήμα A-15) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όλα τα αέρια για ενδιάμεσες και χαμηλές πιέσεις.



Γενικευμένος χάρτης (διάγραμμα) συμπίεστικότητας Nelson-Obert για χαμηλές πιέσεις

Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

Παράγοντας συμπίεστικότητας

Παρατηρήσεις που προκύπτουν από το γενικευμένο διάγραμμα συμπίεστικότητας:

- Σε πολύ χαμηλές πιέσεις ($P_R \ll 1$), τα αέρια συμπεριφέρονται ως ένα ιδανικό αέριο, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία.
- Σε υψηλές θερμοκρασίες ($T_R > 2$), μπορεί να υποτεθεί συμπεριφορά ιδανικού αερίου με καλή ακρίβεια, ανεξαρτήτως της πίεσης (εκτός αν $P_R \gg 1$).
- Η απόκλιση της συμπεριφοράς ενός αερίου από αυτή των ιδανικών είναι μέγιστη στην περιοχή γύρω από το κρίσιμο σημείο.

Ψευδο-ανηγμένος ειδικός όγκος

Αν αντί των P και T , δίνονται τα P και v ή τα T και v , η τρίτη ιδιότητα μπορεί να υπολογισθεί από το γενικευμένο διάγραμμα συμπίεστικότητας με δοκιμή και σφάλμα.

Για διευκόλυνση ορίζουμε τον ψευδο-ανηγμένο ειδικό όγκο, ο οποίος σχετίζεται με τα T_{cr} και P_{cr} :

$$v_R = \frac{v_{\text{πραγμ}}}{R \cdot T_{cr} / P_{cr}}$$

Στα διαγράμματα συμπίεστικότητας παρατίθενται γραμμές σταθερού v_R για την εύρεση των T ή P .

Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

Παράγοντας συμπιεστότητας

Παραδείγματα:

- 4.3 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.

Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

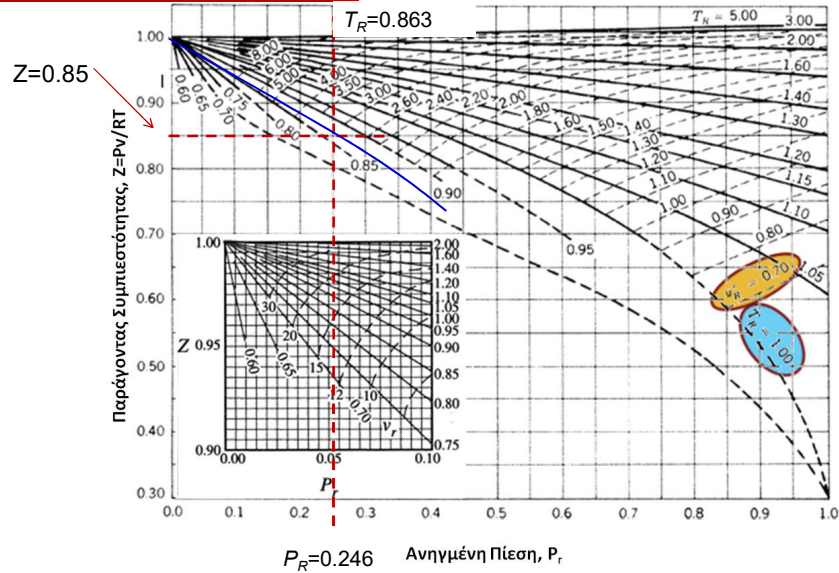
Παράγοντας συμπιεστότητας

Παραδείγματα:

- 4.4 Να προσδιορίσετε τον ειδικό όγκο του ψυκτικού 134α σε 1 MPa και 50 °C, χρησιμοποιώντας (α) την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων και (β) το γενικευμένο διάγραμμα συμπιεστότητας. Να συγκρίνεται τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με τη πραγματική τιμή των $0.021796 \text{ m}^3/\text{kg}$ και να προσδιορίσετε το σφάλμα που υπεισέρχεται στην κάθε περίπτωση.

Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

Παράγοντας συμπίεσθότητας Παράδειγμα 4.4



Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

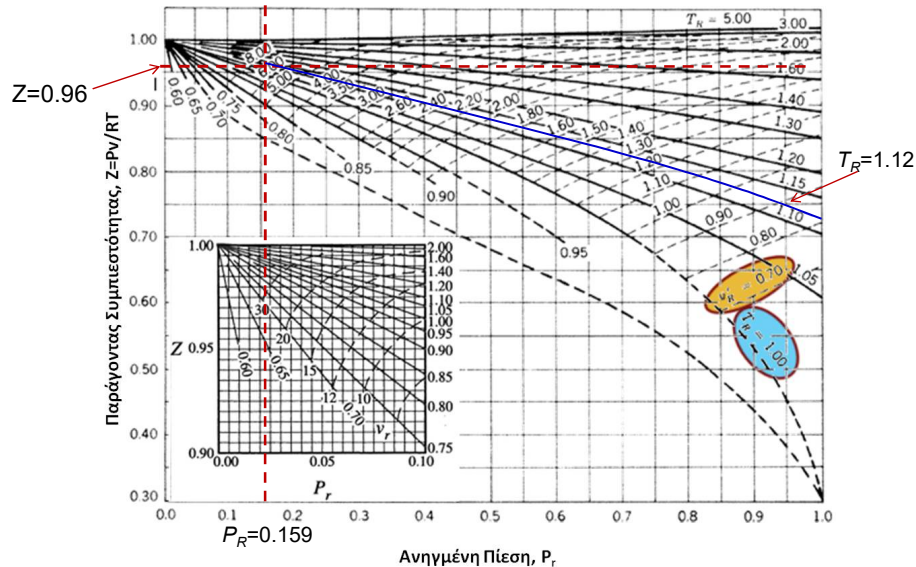
Παράγοντας συμπίεσθότητας

Παραδείγματα:

- 4.5 Να προσδιορίσετε τον ειδικό όγκο του υπέρθερμου υδρατμού σε πίεση 3.5 MPa και θερμοκρασία 450 °C με βάση (α) την εξίσωση των ιδανικών αερίων, (β) το γενικευμένο διάγραμμα συμπίεσθότητας και (γ) τους πίνακες ατμού. Να προσδιορίσετε το σφάλμα που υπεισέρχεται στις δύο πρώτες περιπτώσεις.

Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

Παράγοντας συμπίεστικότητας Παράδειγμα 4.5



Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

Παράγοντας συμπίεστικότητας Παράδειγμα 4.5

ΠΙΝΑΚΑΣ 3 - ΥΠΕΡΘΕΡΜΟΣ ΥΔΡΑΤΜΟΣ H_2O

T	P = 2,50 MPa (223,99°C)				P = 3,00 MPa (233,90°C)				P = 3,50 MPa (242,60°C)			
	v	u	h	s	v	u	h	s	v	u	h	s
[°C]	[m³/kg]	[kJ/kg]	[kJ/kg]	[kJ/(kg·K)]	[m³/kg]	[kJ/kg]	[kJ/kg]	[kJ/(kg·K)]	[m³/kg]	[kJ/kg]	[kJ/kg]	[kJ/(kg·K)]
Kop.	0.07998	2603.1	2803.1	6.2575	0.06668	2604.1	2804.2	6.1869	0.05070	2603.7	2803.4	6.1253
225	0.08027	2605.6	2806.3	6.2639								
250	0.08700	2662.6	2880.1	6.4085	0.07058	2644	2855.8	6.2872	0.05872	2623.7	2829.2	6.1749
300	0.09890	2761.6	3008.8	6.6438	0.08114	2750.1	2993.5	6.5390	0.06842	2738.0	2977.5	6.4461
350	0.10976	2851.9	3126.3	6.8403	0.09053	2843.7	3115.3	6.7428	0.07678	2835.3	3104.0	6.6579
400	0.12010	2939.1	3239.3	7.0148	0.09936	2932.8	3230.9	6.9212	0.08453	2926.4	3222.3	6.8405
450	0.13014	3025.5	3350.8	7.1746	0.10787	3020.4	3344	7.0834	0.09196	3015.3	3337.2	7.0052
500	0.13993	3112.1	3462.1	7.3234	0.11619	3108	3456.5	7.2338	0.09918	3103.0	3450.9	7.1572
600	0.15930	3288.0	3686.3	7.5960	0.13243	3285	3682.3	7.5085	0.11324	3282.1	3678.4	7.4339
700	0.17832	3468.7	3914.5	7.8435	0.14838	3466.5	3911.7	7.7571	0.12699	3464.3	3908.8	7.6837
800	0.19716	3655.3	4148.2	8.0720	0.16414	3653.5	4145.9	7.9862	0.14056	3651.8	4143.7	7.9134
900	0.21590	3847.9	4387.6	8.2853	0.1798	3846.5	4385.9	8.1999	0.15402	3845.0	4384.1	8.1276
1000	0.2346	4046.7	4633.1	8.4861	0.19541	4045.4	4631.6	8.4009	0.16743	4044.1	4630.1	8.3288
1100	0.2532	4251.5	4884.6	8.6762	0.21098	4250.3	4883.3	8.5912	0.18080	4249.2	4881.9	8.5192
1200	0.2718	4462.1	5141.7	8.8569	0.22652	4460.9	5140.5	8.7720	0.19415	4459.8	5139.3	8.7000
1300	0.2905	4677.8	5404.0	9.0291	0.24206	4676.6	5402.8	8.9442	0.20749	4675.5	5401.7	8.8723

Ιδιότητες Καθαρών Ουσιών

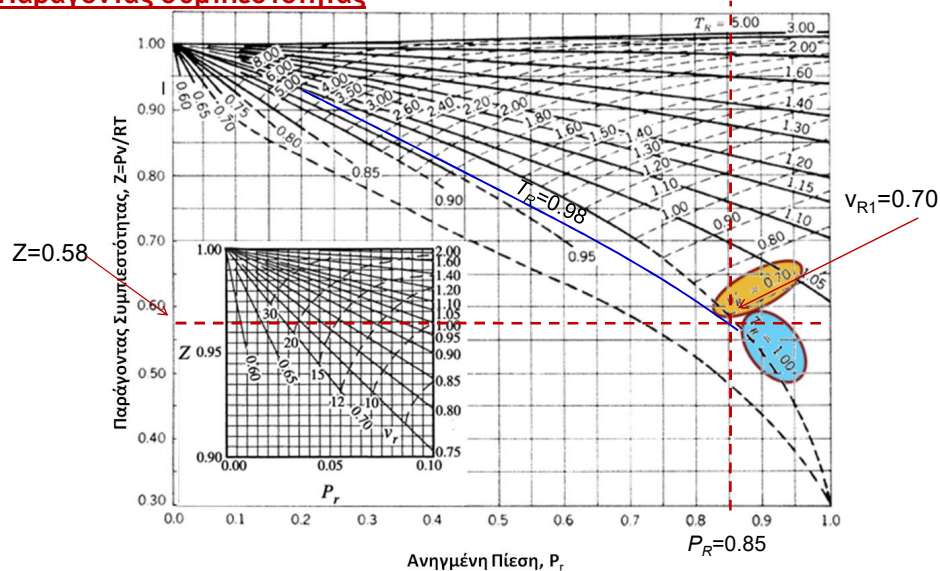
Παράγοντας συμπίεσθότητας

Παραδείγματα:

- 4.6 Κορεσμένος υδρατμός σε θερμοκρασία 360 °C θερμαίνεται υπό σταθερή πίεση, μέχρις ότου διπλασιαστεί ο όγκος του. Να προσδιορίσετε τη τελική θερμοκρασία, χρησιμοποιώντας (α) την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων και (β) το γενικευμένο διάγραμμα συμπίεσθότητας.

Ιδιότητες Καθαρών Ουσιών

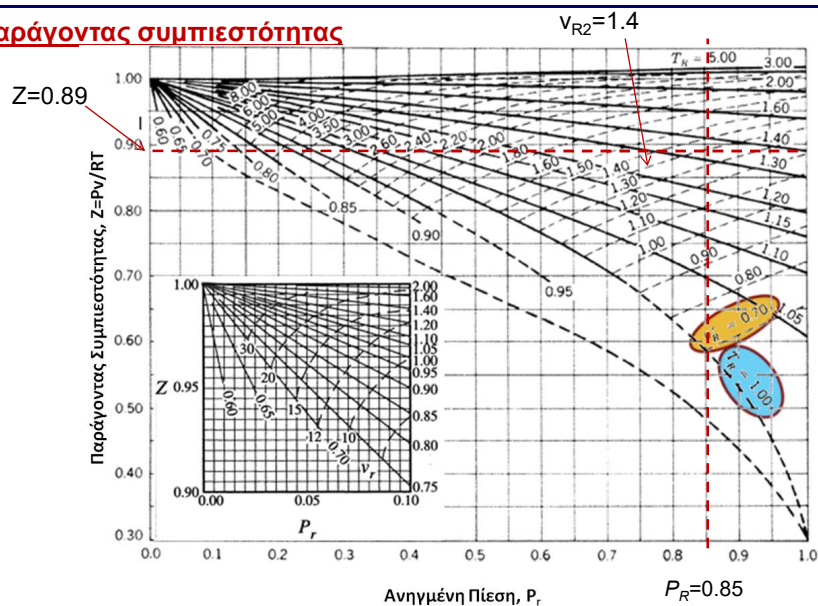
Παράγοντας συμπίεσθότητας



Γενικευμένος χάρτης (διάγραμμα) συμπίεσθότητας Nelson-Obert για χαμηλές πιέσεις

Ιδιότητες Καθαρών Ουσιών

Παράγοντας συμπιεστότητας



Γενικευμένος χάρτης (διάγραμμα) συμπιεστότητας Nelson-Oberst για χαμηλές πιέσεις

Ιδιότητες Καθαρών Ουσιών

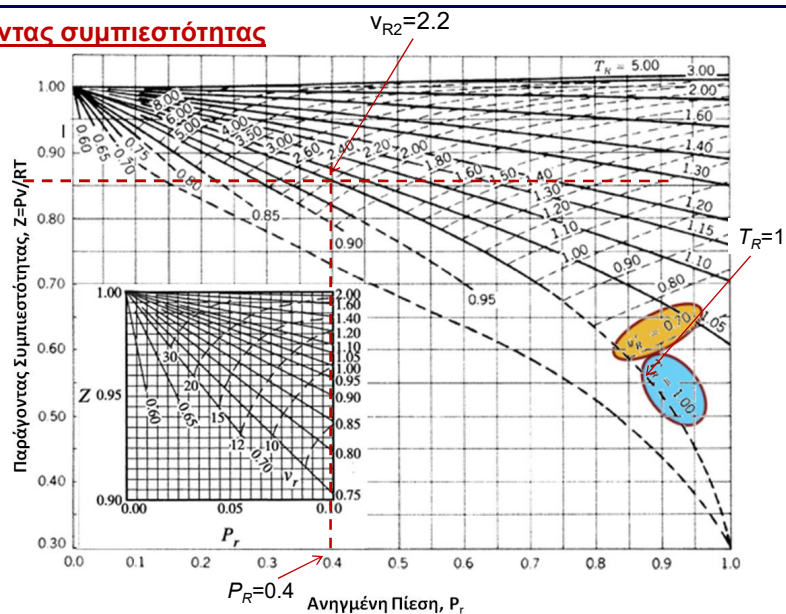
Ιδανικά αέρια

Παραδείγματα:

- 4.7 Δοχείο όγκου 0.016773 m^3 περιέχει 1 kg ψυκτικού R-134a σε θερμοκρασία 110°C . Να προσδιορίσετε την πίεση του ψυκτικού μέσου, χρησιμοποιώντας (α) την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων και (β) το γενικευμένο διάγραμμα συμπιεστότητας.

Ιδιότητες Καθάρων Ουσιών

Παράγοντας συμπίεστικότητας



Γενικευμένος χάρτης (διάγραμμα) συμπίεστότητας Nelson-Obert για χαμηλές πιέσεις

Ιδιότητες Καθαρών Ουσιών

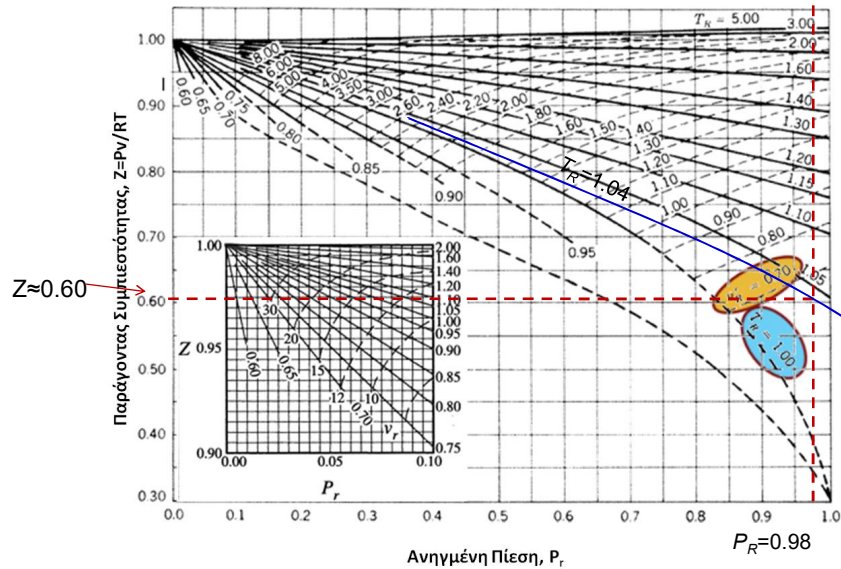
Παράγοντας συμπιεστότητας

Παραδείγματα:

- 4.8 Αιθυλένιο θερμαίνεται υπό σταθερή πίεση 5 MPa, από τους 20 °C στους 200 °C. Χρησιμοποιώντας το γενικευμένο διάγραμμα συμπιεστότητας, να προσδιορίσετε τη μεταβολή του ειδικού όγκου του αιθυλενίου, ως αποτέλεσμα αυτής της θέρμανσης.

Ιδιότητες Καθαρών Ουσιών

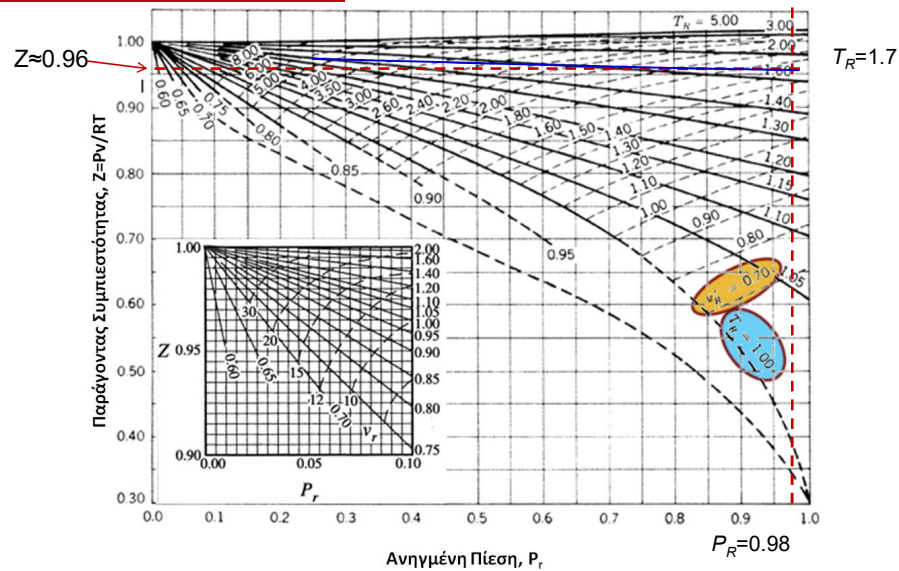
Παράγοντας συμπιεστότητας



Γενικευμένος χάρτης (διάγραμμα) συμπιεστότητας Nelson-Oberst για χαμηλές πιέσεις

Ιδιότητες Καθαρών Ουσιών

Παράγοντας συμπιεστότητας



Γενικευμένος χάρτης (διάγραμμα) συμπιεστότητας Nelson-Oberst για χαμηλές πιέσεις

Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

Άλλες Καταστατικές Εξισώσεις

Η καταστατική εξίσωση **Van der Waals** (1873) περιέχει δύο σταθερές, που προσδιορίζονται από τη συμπεριφορά της ουσίας στο κρίσιμο σημείο:

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

- Ο όρος a/v^2 λαμβάνει υπ' όψιν τις ενδομοριακές δυνάμεις.
- Ο όρος b λαμβάνει υπ' όψιν τον όγκο που καταλαμβάνουν τα ίδια τα μόρια των αερίων.

Οι σταθερές a και b για κάθε ουσία μπορούν να προσδιοριστούν μοναδικά από τα δεδομένα του κρίσιμου σημείου (Πίνακας Α-1):

$$a = \frac{27 \cdot R^2 \cdot T_{cr}^2}{64 \cdot P_{cr}}$$

$$b = \frac{R \cdot T_{cr}}{8 \cdot P_{cr}}$$

Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

Άλλες Καταστατικές Εξισώσεις

Η καταστατική εξίσωση **Beattie-Bridgeman** (1928) βασίζεται σε πέντε πειραματικά προσδιοριζόμενες σταθερές και είναι από τις πλέον γνωστές και αρκετά ακριβείς εξισώσεις:

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

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

Οι τιμές των σταθερών της παραπάνω εξίσωσης για διάφορες ουσίες δίνονται στο Πίνακα 3-4.

Η εξίσωση μπορεί να εφαρμοστεί με ακρίβεια για ουσίες με πυκνότητες έως $0.8 \cdot \rho_{cr}$, όπου ρ_{cr} η πυκνότητα της ουσίας στο κρίσιμο σημείο.

Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

Άλλες Καταστατικές Εξισώσεις

Η καταστατική εξίσωση **Benedict-Webb-Rubin** (1940) περιέχει οκτώ σταθερές, είναι από τις πλέον πρόσφατες και είναι εξαιρετικά ακριβής:

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

Οι τιμές των σταθερών της παραπάνω εξίσωσης για διάφορες ουσίες δίνονται στο Πίνακα 3-4.

Η εξίσωση μπορεί να εφαρμοστεί με ακρίβεια για ουσίες με πυκνότητες περίπου μέχρι $2.5 \cdot \rho_{cr}$, όπου ρ_{cr} η πυκνότητα της ουσίας στο κρίσιμο σημείο.

Η εξίσωση **Benedict-Webb-Rubin** επεκτάθηκε αργότερα (1962) περαιτέρω από τον **Strobridge**, ανεβάζοντας το πλήθος των σταθερών σε 16.

Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

Άλλες Καταστατικές Εξισώσεις

Η καταστατική εξίσωση **Virial** περιέχει συντελεστές $a(T)$, $b(T)$, $c(T)$ κ.λ.π., που είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας και ονομάζονται **συντελεστές virial**:

$$P = \frac{R \cdot T}{v} + \frac{a(T)}{v^2} + \frac{b(T)}{v^3} + \frac{c(T)}{v^4} + \frac{d(T)}{v^5} + \dots$$

Οι συντελεστές μπορούν να προσδιορισθούν είτε πειραματικά είτε θεωρητικά από τη στατική μηχανική.

Καθώς η πίεση τείνει στο μηδέν, οι συντελεστές virial θα εκμηδενίζονται και η εξίσωση θα ανάγεται στην καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων.

Καταστατικές Εξισώσεις Αερίων

Καταστατικές Εξισώσεις

Όλες οι περίπλοκες αυτές καταστατικές εξισώσεις αναπαριστούν με ακρίβεια τη συμπεριφορά P - v - T των ουσιών και είναι ιδιαίτερα κατάλληλες για χρήση σε εφαρμογές με H/Y . Ωστόσο, για υπολογισμούς που γίνονται με το χέρι προτείνεται να χρησιμοποιούνται οι Πίνακες ιδιοτήτων ή οι απλούστερες καταστατικές εξισώσεις.

ΠΡΟΣΟΧΗ

Όλες οι καταστατικές εξισώσεις είναι εφαρμόσιμες μόνο στην αέρια φάση των ουσιών, και επομένως δε θα πρέπει να χρησιμοποιούνται για υγρά ή για μίγματα υγρού- ατμού.