



ΜΠ 229: ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

ΑΣΚΗΣΕΙΣ # 11

Αφροδίτη Παπαδοπούλου
Δρ. Χημικός Μηχανικός
afpapadopoulou@isc.tuc.gr

ΜΠ 229: Περιβαλλοντική Θερμοδυναμική



ΑΣΚΗΣΗ 11.1:

Να εκτιμήσετε την πίεση κορεσμού του ψυκτικού R134a στους -26°C χρησιμοποιώντας την εξίσωση Clausius-Clapeyron και να συγκρίνετε το αποτέλεσμα με την τιμή στον Πίνακα A.11

ΜΠ 229: Περιβαλλοντική Θερμοδυναμική



ΑΣΚΗΣΗ 11.1:

Δεδομένα R-134a $T = -26^{\circ}\text{C}$

Πίνακας A1

Substance	Formula	Molar Mass M kg/kmol	Gas constant R kJ/(kg K)	Critical-Point Properties		
				Temperature T _{cr} K	Pressure P _{cr} MPa	Volume V _{cr} m ³ /kmol
Tetrafluoroethane (R-134a)	CF ₃ CH ₂ F	102,030	0,0815	374,3	4,067	0,1847

Πίνακας A11

$P_{\text{sat}@-26^{\circ}\text{C}} = 0.10199 \text{ MPa}$
 $h_{\text{fg}@-26^{\circ}\text{C}} = 214.8 \text{ kJ/kg}$

Θερμοκρασία T [°C]	Πίεση κορεσμού P _{sat@T} [MPa]	Ειδική ενθαλπία		
		Κορεσμένου υγρού h _f [kJ/kg]	Εξατμ. h _{fg} [kJ/kg]	Κορεσμένου ατμού h _g [kJ/kg]
-28	0,09305	14,37	216,01	230,38
-26	0,10199	16,82	214,8	231,62
-24	0,11160	19,29	213,56	232,85
-22	0,12192	21,77	212,31	234,08
-20	0,13299	24,26	211,05	235,31

ΜΠ 229: Περιβαλλοντική Θερμοδυναμική



ΑΣΚΗΣΗ 11.1:

Εξίσωση Clausius - Clapeyron

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

Για $T_2 = -26^{\circ}\text{C}$
 $T_2 = -26 + 273 \text{ K} = 247 \text{ K}$
 $h_{\text{fg}} = 214.8 \text{ kJ/kg}$

Πίνακας A11

Θερμοκρασία T [°C]	Πίεση κορεσμού P _{sat@T} [MPa]	Ειδική ενθαλπία		
		Κορεσμένου υγρού h _f [kJ/kg]	Εξατμ. h _{fg} [kJ/kg]	Κορεσμένου ατμού h _g [kJ/kg]
-28	0,09305	14,37	216,01	230,38
-26	0,10199	16,82	214,8	231,62
-24	0,11160	19,29	213,56	232,85
-22	0,12192	21,77	212,31	234,08
-20	0,13299	24,26	211,05	235,31

Έστω $T_1 = -28^{\circ}\text{C}$
 $T_1 = -28 + 273 \text{ K} = 245 \text{ K}$
 $P_1 = 0.09305 \text{ MPa}$

ΜΠ 229: Περιβαλλοντική Θερμοδυναμική



ΑΣΚΗΣΗ 11.1:

Εξίσωση Clausius - Clapeyron

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

Για $T_2 = -26^\circ\text{C}$

$$T_2 = -26 + 273\text{K} = 247\text{K}$$

$$h_{fg} = 214.8 \text{ kJ/kg}$$

και $T_1 = -28^\circ\text{C}$

$$T_1 = -28 + 273\text{K} = 245\text{K}$$

$$P_1 = 0.09305 \text{ MPa}$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{0.09305}\right) \cong \frac{214.8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{0.0815 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}} \left(\frac{1}{245\text{K}} - \frac{1}{247\text{K}} \right) \Rightarrow$$

$$P_2 = 0.10152 \text{ MPa}$$

$$\text{Σφάλμα \%} = \left(1 - \frac{P_2}{P_{\text{sat@-26}^\circ\text{C}}}\right) 100\% = \left(1 - \frac{0.10152}{0.10199}\right) 100\% \Rightarrow$$

$$\text{Σφάλμα \%} = 0.46\%$$

ΜΠ 229: Περιβαλλοντική Θερμοδυναμική



ΑΣΚΗΣΗ 11.1:

Εξίσωση Clausius - Clapeyron

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

Για $T_2 = -26^\circ\text{C}$

$$T_2 = -26 + 273\text{K} = 247\text{K}$$

$$h_{fg} = 214.8 \text{ kJ/kg}$$

και $T_1 = -24^\circ\text{C}$

$$T_1 = -24 + 273\text{K} = 249\text{K}$$

$$P_1 = 0.11160 \text{ MPa}$$

Πίνακας A11

Θερμοκρασία [°C]	Πίεση κορεσμού [MPa]	Ειδική ενθαλπία		
		Κορεσμένου υγρού [kJ/kg]	Εξατμ. [kJ/kg]	Κορεσμένου ατμού [kJ/kg]
T	P _{sat@T}	h _f	h _{fg}	h _g
-28	0,09305	14,37	216,01	230,38
-26	0,10199	16,82	214,8	231,62
-24	0,11160	19,29	213,56	232,85
-22	0,12192	21,77	212,31	234,08
-20	0,13299	24,26	211,05	235,31

ΜΠ 229: Περιβαλλοντική Θερμοδυναμική



ΑΣΚΗΣΗ 11.1:

Εξίσωση Clausius - Clapeyron

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

Έστω $T_2 = -26^\circ\text{C}$

$$T_2 = -26 + 273\text{K} = 247\text{K}$$

$$h_{fg} = 214.8 \text{ kJ/kg}$$

και $T_1 = -24^\circ\text{C}$

$$T_1 = -24 + 273\text{K} = 249\text{K}$$

$$P_1 = 0.11160 \text{ MPa}$$

$$h_{fg} = 213.56 \text{ kJ/kg}$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{0.11160}\right) \cong \frac{214.8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{0.0815 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}} \left(\frac{1}{249\text{K}} - \frac{1}{247\text{K}} \right) \Rightarrow$$

$$P_2 = 0.10243 \text{ MPa}$$

$$\text{Σφάλμα \%} = \left(1 - \frac{P_2}{P_{\text{sat@-26}^\circ\text{C}}}\right) 100\% = \left(1 - \frac{0.10243}{0.10199}\right) 100\% \Rightarrow$$

$$\text{Σφάλμα \%} = -0.43\%$$

ΜΠ 229: Περιβαλλοντική Θερμοδυναμική



ΑΣΚΗΣΗ 11.2:

Να εκτιμήσετε τον συντελεστή Joule-Thompson του ψυκτικού R134a σε 700 kPa και 50°C

ΜΠ 229: Περιβαλλοντική Θερμοδυναμική

ΑΣΚΗΣΗ 11.2:

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

Για ψυκτικό R134a

T=50°C

P=700kPa=0.7MPa

Πίνακας A13

T	P = 0,70 MPa (26,72°C)			
	v	u	h	s
[°C]	[m³/kg]	[kJ/kg]	[kJ/kg]	[kJ/(kg K)]
Kor.	0,02918	241,42	261,85	0,9080
20				
30	0,02979	244,51	265,37	0,9197
40	0,03157	253,83	275,93	0,9539
50	0,03324	263,08	286,35	0,9867
60	0,03482	272,31	296,69	1,0182
70	0,03634	281,57	307,01	1,0487
80	0,03781	290,88	317,35	1,0784
90	0,03924	300,27	327,74	1,1074

h=286.35 kJ/kg

ΜΠ 229: Περιβαλλοντική Θερμοδυναμική

ΑΣΚΗΣΗ 11.2:

Προσεγγίζοντας τα διαφορικά ως διαφορές, ο συντελεστής Joule-Thompson

είναι:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{h=286.35 \text{ kJ/kg}} = \left(\frac{\Delta T}{\Delta P} \right)_{h=286.35 \text{ kJ/kg}}$$

Πίνακας A13

T	P = 0,50 MPa (15,74°C)				P = 0,60 MPa (21,56°C)				P = 0,70 MPa (26,72°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)]
Kor.	0,04086	235,64	256,07	0,9117	0,03408	238,74	259,19	0,9097	0,02918	241,42	261,85	0,9080
20	0,04188	239,40	260,34	0,9264								
30	0,04416	248,20	270,28	0,9597	0,03581	246,44	267,89	0,9388	0,02979	244,51	265,37	0,9197
40	0,04633	256,99	280,16	0,9918	0,03774	255,45	278,09	0,9719	0,03157	253,83	275,93	0,9539
50	0,04842	265,83	290,04	1,0229	0,03958	264,48	288,23	1,0037	0,03324	263,08	286,35	0,9867
60	0,05043	274,73	299,95	1,0531	0,04134	273,54	298,35	1,0346	0,03482	272,31	296,69	1,0182
T	P = 0,80 MPa (31,33°C)				P = 0,90 MPa (35,53°C)				P = 1,00 MPa (39,39°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)]
Kor.	0,02547	243,78	264,15	0,9066	0,02255	245,88	266,18	0,9054	0,02020	247,77	267,97	0,9043
40	0,02691	252,13	273,66	0,9374	0,02325	250,32	271,25	0,9217	0,02029	248,39	268,68	0,9066
50	0,02846	261,62	284,39	0,9711	0,02472	260,09	282,34	0,9569	0,02171	258,48	280,19	0,9428
60	0,02992	271,04	294,98	1,0034	0,02609	269,72	293,21	0,9897	0,02301	268,35	291,36	0,9768
70	0,03131	280,45	305,50	1,0345	0,02738	279,30	303,94	1,0214	0,02423	278,11	302,34	1,0093

ΜΠ 229: Περιβαλλοντική Θερμοδυναμική

ΑΣΚΗΣΗ 11.2:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{h=286.35 \text{ kJ/kg}} = \left(\frac{\Delta T}{\Delta P} \right)_{h=286.35 \text{ kJ/kg}} = \left(\frac{T_{@0.8 \text{ MPa}} - T_{@0.6 \text{ MPa}}}{0.8 \text{ MPa} - 0.6 \text{ MPa}} \right)_{h=286.35 \text{ kJ/kg}}$$

ΜΠ 229: Περιβαλλοντική Θερμοδυναμική

ΑΣΚΗΣΗ 11.2:

Πίνακας A13

T	P = 0,80 MPa (31,33°C)			
	v	u	h	s
[°C]	[m³/kg]	[kJ/kg]	[kJ/kg]	[kJ/(kg K)]
Kor.	0,02547	243,78	264,15	0,9066
40	0,02691	252,13	273,66	0,9374
50	0,02846	261,62	284,39	0,9711
60	0,02992	271,04	294,98	1,0034
70	0,03131	280,45	305,50	1,0345
80	0,03264	289,89	316,00	1,0647

T h
50 284.39
? 286.35
60 294.98

$$T_{@0.8 \text{ MPa}} = 50^\circ\text{C} + \frac{286.35 - 284.39}{294.98 - 284.39} \cdot (60 - 50)^\circ\text{C} \Rightarrow$$

$$T_{@0.8 \text{ MPa}} = 51.19^\circ\text{C}$$

ΜΠ 229: Περιβαλλοντική Θερμοδυναμική

ΑΣΚΗΣΗ 11.2:

Πίνακας A13

T	P = 0,60 MPa (21,58°C)			
	v	u	h	s
[°C]	[m³/kg]	[kJ/kg]	[kJ/kg]	[kJ/(kg·K)]
Kor.	0,03408	238,74	259,19	0,9097
20				
30	0,03581	246,41	267,89	0,9388
40	0,03774	255,45	278,09	0,9719
50	0,03958	264,48	288,23	1,0037
60	0,04134	273,54	298,35	1,0346

T	h
40	278.09
?	286.35
50	288.23

$$T_{@0.6\text{MPa}} = 40^\circ\text{C} + \frac{286.35 - 278.09}{288.23 - 278.09} \cdot (50 - 40)^\circ\text{C} \Rightarrow$$

$$T_{@0.6\text{MPa}} = 48.15^\circ\text{C}$$

ΜΠ 229: Περιβαλλοντική Θερμοδυναμική

ΑΣΚΗΣΗ 11.2:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{h=286.35\text{kJ/kg}} = \left(\frac{\Delta T}{\Delta P} \right)_{h=286.35\text{kJ/kg}} = \left(\frac{T_{@0.8\text{MPa}} - T_{@0.6\text{MPa}}}{0.8\text{MPa} - 0.6\text{MPa}} \right)_{h=286.35\text{kJ/kg}}$$

$$\mu_{JT} = \left(\frac{51.19^\circ\text{C} - 48.15^\circ\text{C}}{0.8\text{MPa} - 0.6\text{MPa}} \right)_{h=286.35\text{kJ/kg}} = 15.2^\circ\text{C/MPa}$$

$\mu_{JT} > 0 \Rightarrow$ Η θερμοκρασία **μειώνεται** κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας στραγγαλισμού (δηλ. μείωσης της πίεσης υπό σταθερή ενθαλπία)

ΜΠ 229: Περιβαλλοντική Θερμοδυναμική

ΑΣΚΗΣΗ 11.3:

Το διοξείδιο του άνθρακα, θεωρείται ότι ακολουθεί την εξίσωση van der Waals ($P + a/v^2$)($b - v$) = RT και οι σταθερές είναι $a = 3.640 \text{ L}^2\text{bar/mol}^2$ και $b = 0.04267 \text{ L/mol}$. Εκτονώνεται ισοθερμοκρασιακά από $v_1 = 10 \text{ L/mol}$ σε $v_2 = 20 \text{ L/mol}$. Να εξαχθούν οι σχέσεις που προσδιορίζουν τις μεταβολές Δu , Δh και Δs .

Αν $T = 300\text{K}$, και οι σταθερές του CO_2 είναι $a = 3.640 \text{ L}^2\text{bar/mol}^2$ και $b = 0.04267 \text{ L/mol}$ να υπολογιστεί η μεταβολή της ειδικής (α) εσωτερικής ενέργειας (β) ενθαλπίας και (γ) της εντροπίας (γραμμομοριακές ιδιότητες). Δίνεται $R = 8.314 \text{ kJ/(K·kmol)}$. Να συγκριθούν οι τιμές αυτές με τις αντίστοιχες τιμές ιδανικού αερίου

ΜΠ 229: Περιβαλλοντική Θερμοδυναμική

ΑΣΚΗΣΗ 11.3:

Για μια ισόθερμη διεργασία $\Rightarrow dT = 0$

Οπότε οι σχέσεις ειδικών ιδιοτήτων ανάγονται σε :

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

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \Delta u + P_2 v_2 - P_1 v_1$$

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

ΜΠ 229: Περιβαλλοντική Θερμοδυναμική



ΑΣΚΗΣΗ 11.3:

$$\Delta u = \int_{V_1}^{V_2} \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) dv$$

Η εξίσωση van der Waals $\Rightarrow P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) \right)_V - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} = \frac{a}{v^2}$$

άρα

$$\Delta u = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{a}{v^2} \right) dv = -\frac{a}{v} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2}$$

$$\Delta u = a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

ΜΠ 229: Περιβαλλοντική Θερμοδυναμική



ΑΣΚΗΣΗ 11.3:

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \Delta u + P_2 V_2 - P_1 V_1$$

$$\Delta u = a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\Delta h = a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) + \frac{RT V_2}{V_2 - b} - \frac{a V_2}{V_2^2} - \frac{RT V_1}{V_1 - b} + \frac{a V_1}{V_1^2}$$

$$\Delta h = a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) + \frac{RT V_2}{V_2 - b} - \frac{a}{V_2} - \frac{RT V_1}{V_1 - b} + \frac{a}{V_1}$$

$$\Delta h = 2a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) + RT \left(\frac{V_2}{V_2 - b} - \frac{V_1}{V_1 - b} \right)$$

ΜΠ 229: Περιβαλλοντική Θερμοδυναμική



ΑΣΚΗΣΗ 11.3:

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dv$$

Η εξίσωση van der Waals $\Rightarrow P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{v-b}$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{R}{v-b} \right) dv = R \ln(v-b) \Big|_{V_1}^{V_2} = R \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right)$$

$$\Delta s = R \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right)$$

ΜΠ 229: Περιβαλλοντική Θερμοδυναμική



ΑΣΚΗΣΗ 11.3:

Εξίσωση van der Waals $\Rightarrow$

$$\Delta u = a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = 3.640 \frac{\text{L}^2 \text{bar}}{\text{mol}^2} \left(\frac{1}{10} - \frac{1}{20} \right) \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0.182 \frac{\text{Lbar}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{m}^3}{1000 \text{L}} \cdot \frac{10^5 \text{Pa}}{\text{bar}} = 18.2 \text{J/mol}$$

$$\Delta h = 2a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) + RT \left(\frac{V_2}{V_2 - b} - \frac{V_1}{V_1 - b} \right) =$$

$$2 \cdot 3.640 \frac{\text{L}^2 \text{bar}}{\text{mol}^2} \left(\frac{1}{10} - \frac{1}{20} \right) \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{\text{m}^3}{1000 \text{L}} \cdot \frac{10^5 \text{Pa}}{\text{bar}} + 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} 300 \text{K} \left(\frac{20}{20 - 0.04267} - \frac{10}{10 - 0.04267} \right) = 31.04 \text{J/mol}$$

$$\Delta s = R \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \ln \left(\frac{20 - 0.04267}{10 - 0.04267} \right) = 5.7806 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$



ΑΣΚΗΣΗ 11.3:

Καταστατική Εξίσωση Ιδανικών Αερίων⇒

$$\Delta u = c_v \Delta T = 0 \text{ J/mol}$$

$$\Delta h = c_p \Delta T = 0 \text{ J/mol}$$

$$\Delta s = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \ln \left(\frac{20}{10} \right) = 5.7628 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$