

Εργαζόμενο Μέσο

Εργαζόμενο μέσο: Η ουσία που περιέχεται εντός των ορίων ενός θερμοδυναμικού συστήματος

Καθαρή ουσία (ομογενής): η ουσία της οποίας η χημική σύσταση παραμένει σταθερή σε όλη την έκτασή της.

(το νερό, το άζωτο, το ήλιο και το CO₂)

Μια καθαρή ουσία δεν είναι υποχρεωτικό να είναι ένα χημικό στοιχείο ή μία χημική ένωση. Ένα μίγμα χημικών στοιχείων ή ενώσεων μπορεί επίσης να είναι καθαρή ουσία, εφόσον είναι ομογενές.

Αέρας

Στοιχεία ή ενώσεις (*)	Κατά mole ή κατά όγκο (%)	Κατά μάζα (%)
Άζωτο (N ₂)	78.08	75.52
Οξυγόνο (O ₂)	20.95	23.14
Αργό (Ar)	0.93	1.28
Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)	0.03	0.05
Νέο (Ne)	0.002	0.001

Καθαρή ουσία (**ομογενές μίγμα**) μπορεί να είναι σε οποιαδήποτε από τις τρεις φάσεις: στερεή, υγρή ή αέρια (ατμός).

Μίγμα δύο φάσεων μιας καθαρής ουσίας π.χ. νερό και πάγος, είναι επίσης καθαρή ουσία, γιατί και οι δύο φάσεις έχουν την ίδια σύσταση.

Ετερογενές μίγμα: π.χ. μίγμα αέρα υγρής και αέριας φάσης, γιατί η σύσταση του υγρού αέρα και της αέριας φάσης δεν είναι ίδια. Γιατί τα στοιχεία ή ενώσεις του αέρα έχουν διαφορετικές θερμοκρασίες συμπίεσης για συγκεκριμένη πίεση.

Νερό-λάδι ή νερό-πετρέλαιο, δεν είναι καθαρές ουσίες, γιατί το λάδι ή το πετρέλαιο δεν είναι διαλυτά στο νερό, έτσι το λάδι και το νερό αντίστοιχα, κατακάθονται στο κάτω μέρος του δοχείου στο οποίο περιέχονται σχηματίζοντας δύο χημικά ανόμοιες περιοχές.

Λόγοι επιλογής του νερού ως εργαζόμενου μέσου (σε υγρή ή αέρια φάση) :

- Βρίσκεται άφθονο στη Γη και με μικρό κόστος επεξεργασίας.
- Έχει πολύ καλές θερμοδυναμικές ιδιότητες, (π.χ. μεγάλη ειδική θερμότητα τόσο στην υγρή, όσο και στην αέρια φάση).
- Έχει πολύ καλή χημική συμπεριφορά. Δεν μολύνει, ούτε ρυπαίνει την ατμόσφαιρα.
- Στη μορφή με την οποία χρησιμοποιείται (απαλλαγμένο από ελεύθερα ιόντα-αποσταγμένο) δεν αντιδρά άμεσα με τα μέταλλα και τα υλικά των εγκαταστάσεων.

Εργαζόμενο Μέσο

Κύριες **φάσεις**, (*phases*): στερεά, υγρή και αέρια.

Μπορεί μια ουσία μπορεί να βρίσκεται σε διάφορες φάσεις μέσα σε μια κύρια φάση όπου η κάθε μία να έχει διαφορετική μοριακή δομή.

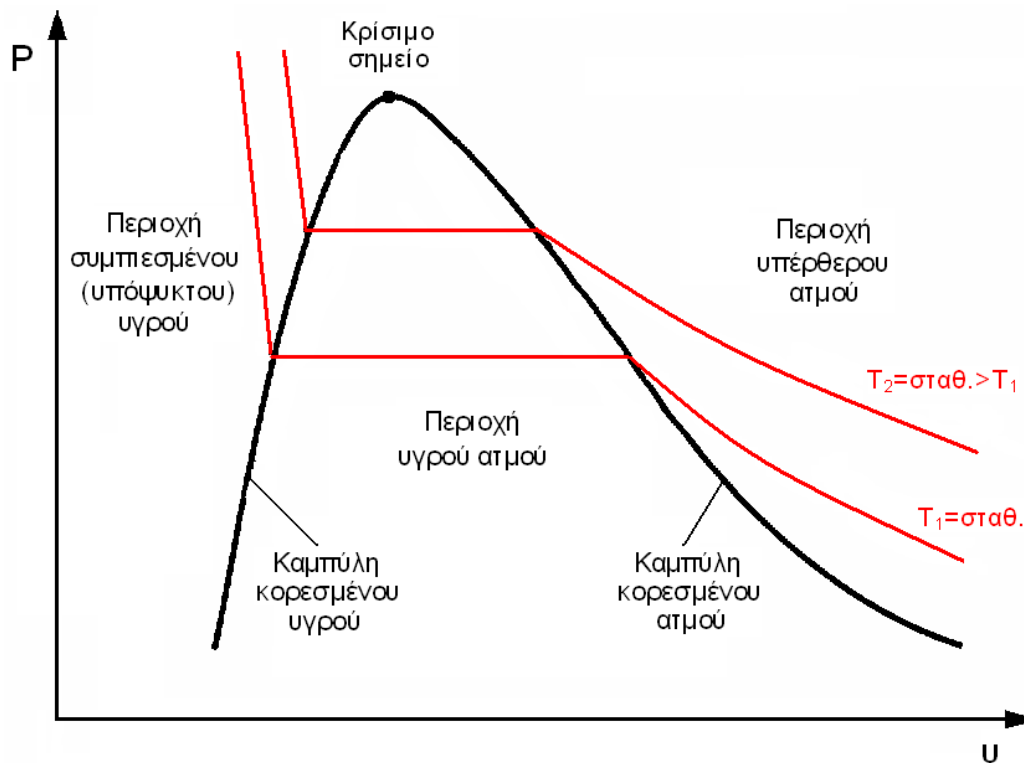
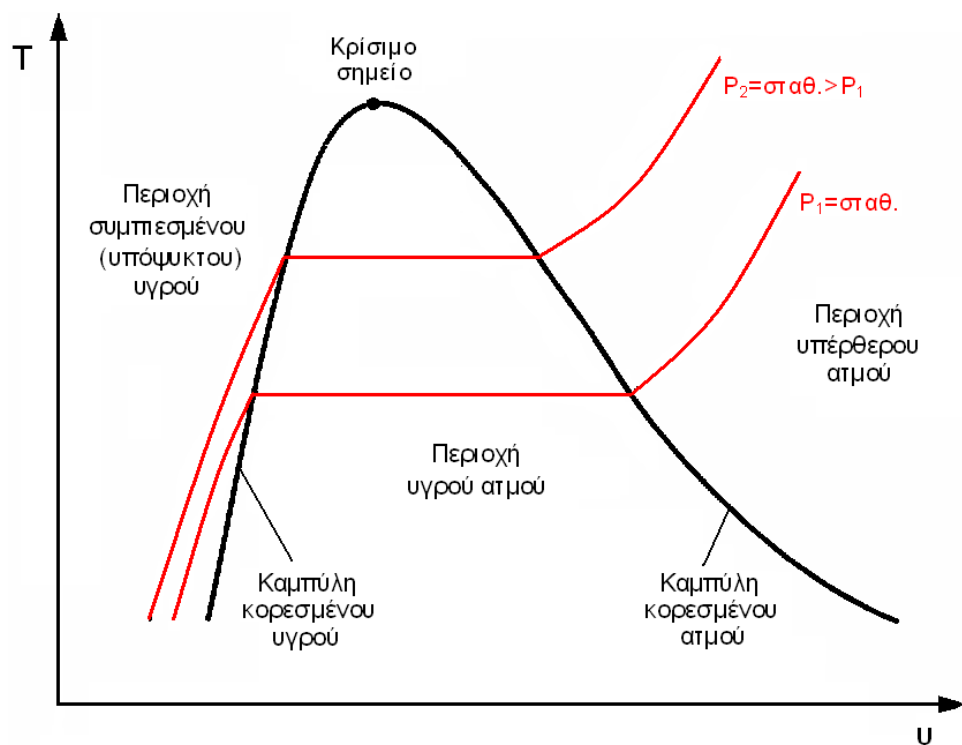
π.χ. Ο σίδηρος Fe, τρεις διαφορετικές στερεές φάσεις:

α-Fe (φερίτης), γ-Fe (ωστενίτης) και δ-Fe (δ-φερίτης).

Μια φάση διακρίνεται από το γεγονός ότι έχει μια αυστηρά καθορισμένη διάταξη των μορίων της σ' όλη της την έκταση και ξεχωρίζει από τις υπόλοιπες φάσεις με διακριτές οριακές επιφάνειες.

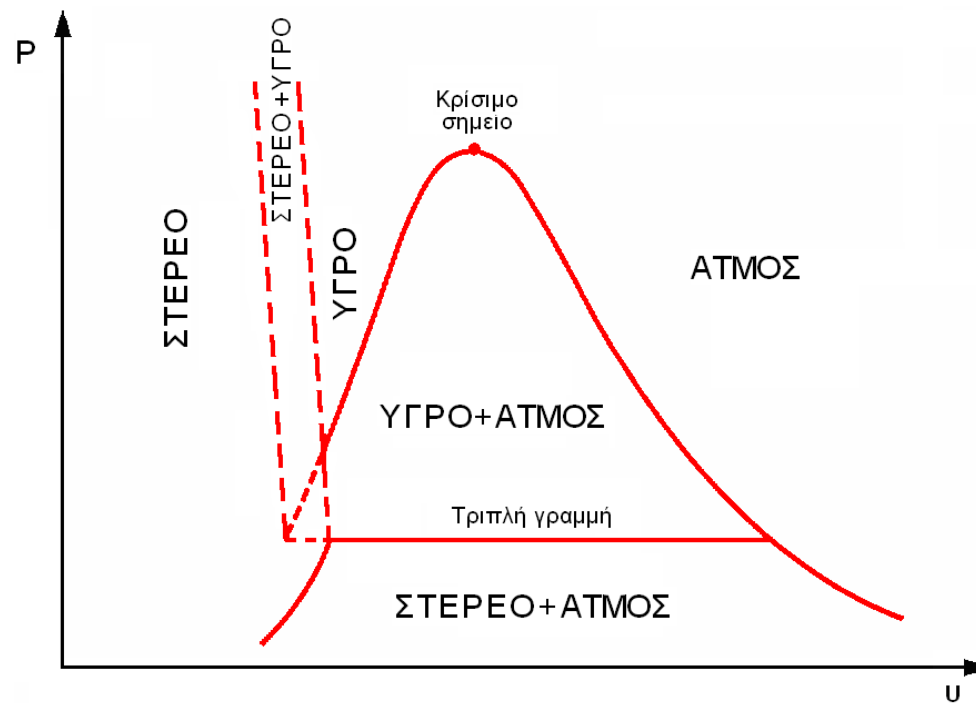
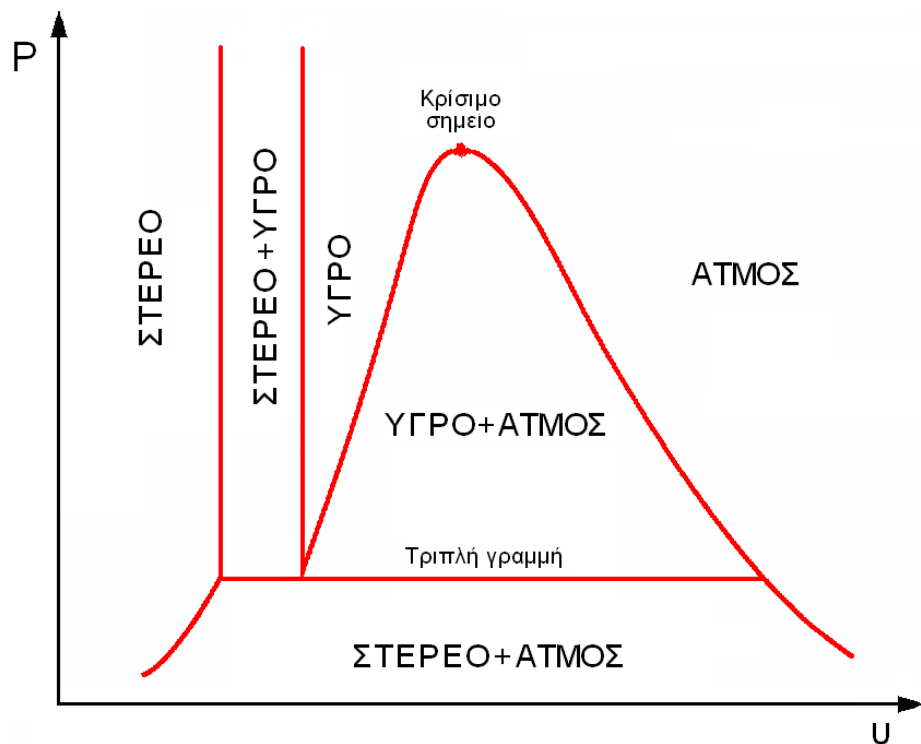
Εργαζόμενο Μέσο

Διαγράμματα T – u και P – u (για 2 φάσεις: υγρό + αέριο)



Εργαζόμενο Μέσο

Διαγράμματα P – u (για 3 φάσεις: στερεό + υγρό + αέριο)



μιας καθαρής ουσίας η οποία **A.** συστέλλεται **B.** διαστέλλεται κατά την πήξη

Λανθάνουσα θερμότητα (μη αισθητή θερμότητα)

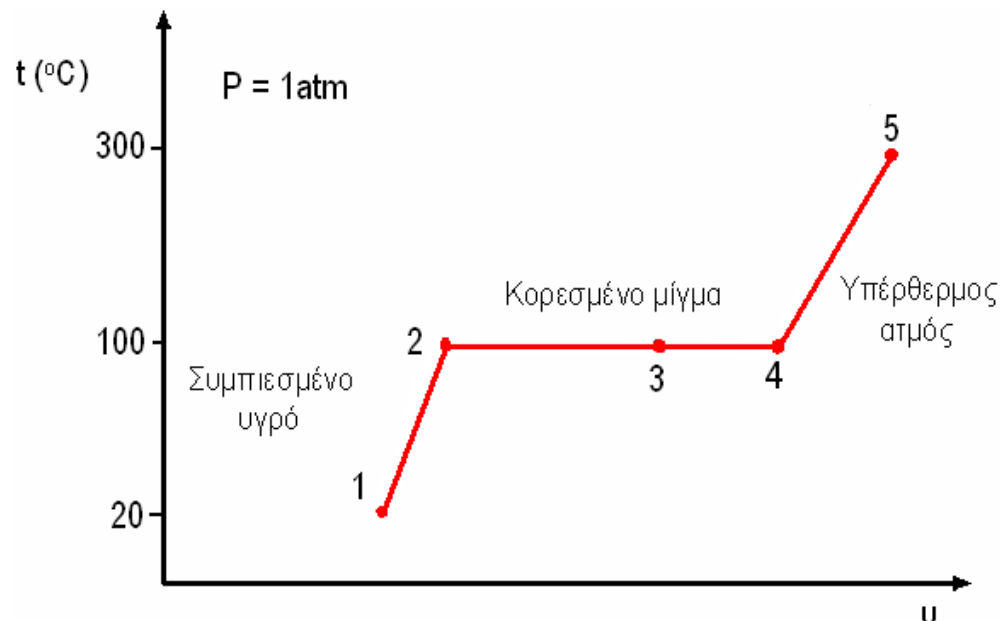
Σε πιέσεις μεγαλύτερες της **κρίσιμης πίεσης** δεν υπάρχει διακριτή διαδικασία αλλαγής φάσης. Στις πιέσεις αυτές, ο ειδικός όγκος της ουσίας αυξάνεται συνεχώς και σε κάθε χρονική στιγμή είναι **παρούσα μόνο μια φάση** της ουσίας.

κρίσιμο σημείο νερού: πίεση 220.5bar και θερμοκρασία 373°C

Ποιότητα ατμού (*steam quality*) ή **βαθμός ξηρότητας** (*dryness fraction*) ή **κλάσμα υγροποιημένου ατμού** (*steam fraction, x*):

το κλάσμα (κατά μάζα) του νερού που βρίσκεται στη φάση του ατμού.

Είναι ένας αριθμός μεταξύ 0 (100% υγρό) και 1 (100% ατμός).



Εργαζόμενο Μέσο

Μια ουσία μπορεί να μετατραπεί από τη στερεά στην αέρια φάση με τους εξής τρόπους:

στερεά φάση $\xrightarrow{\text{τήξη}}$ υγρή φάση $\xrightarrow{\text{ατμοποίηση}}$ αέρια φάση

στερεά φάση $\xrightarrow{\text{εξάχνωση}}$ αέρια φάση

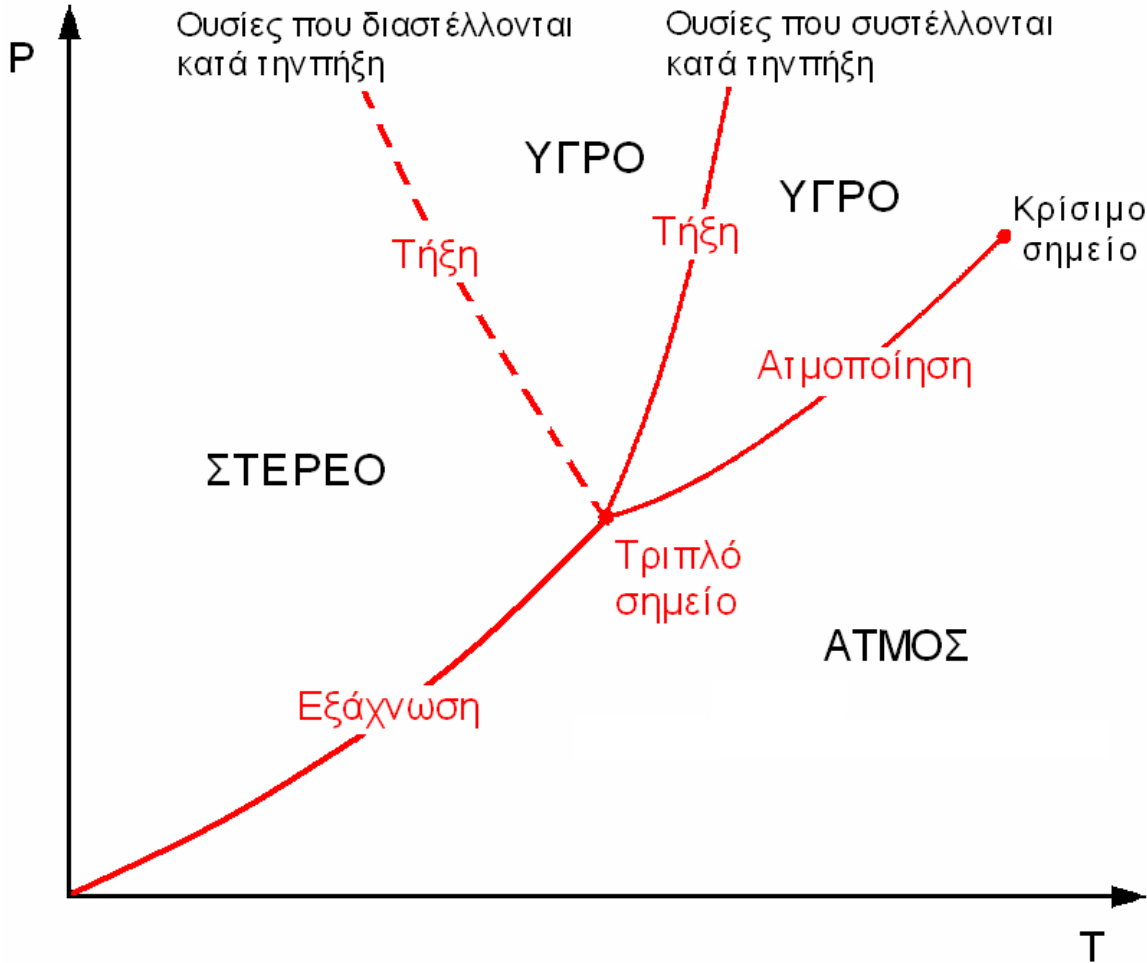
Ο πρώτος τρόπος είναι και πιο κοινός.

Ο δεύτερος τρόπος εμφανίζεται σε πιέσεις χαμηλότερες της τιμής του τριπλού σημείου, αφού στις πιέσεις αυτές μια καθαρή ουσία δεν μπορεί να υφίσταται σε υγρή κατάσταση. Η απευθείας μετάβαση από τη στερεά στην αέρια φάση ονομάζεται **εξάχνωση** (*sublimation*).

Το στερεοποιημένο CO₂ (ξηρός πάγος), είναι μία ουσία που έχει πίεση τριπλού σημείου μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής πίεσης, οπότε η εξάχνωση είναι ο μόνος τρόπος μετατροπής της στερεάς στην αέρια φάση, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Εργαζόμενο Μέσο

Διάγραμμα P-T:



Εργαζόμενο Μέσο

Οποιαδήποτε σχέση ονομάζεται **καταστατική εξίσωση** και συνδέει τα **καταστατικά μεγέθη**: P-u-T.

$$\frac{Pv}{T} = \text{σταθερό} = R \Leftrightarrow P \cdot v = R \cdot T$$

Ιδανικό αέριο: το αέριο του οποίου τα μόρια μπορούν να θεωρηθούν σαν απόλυτα ελαστικές σφαίρες

Πειραματικά βρέθηκε ότι για αέριο σε πολύ χαμηλές πιέσεις ($P \rightarrow 0$) ή για ατμούς υγρού ή στερεού πολύ υψηλότερες της κρίσιμης ισχύει η σχέση:

$$P \cdot V = n \cdot R_u \cdot T \Rightarrow P \cdot V = \frac{m \cdot R_u \cdot T}{MB} \Rightarrow P \cdot V = m \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \rho \cdot R \cdot T$$

όπου: $n = \frac{m}{MB}$, ο αριθμός των *mols*,

m: η μάζα,

MB: το μοριακό βάρος του αερίου (kg/kmol),

ρ : η πυκνότητα του αερίου,

$R = R_u / MB$, η σταθερά των αερίων, [για τον αέρα $R=287\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ή $287(\text{Pa}\cdot\text{m}^3)/(\text{kg}\cdot\text{K})$],

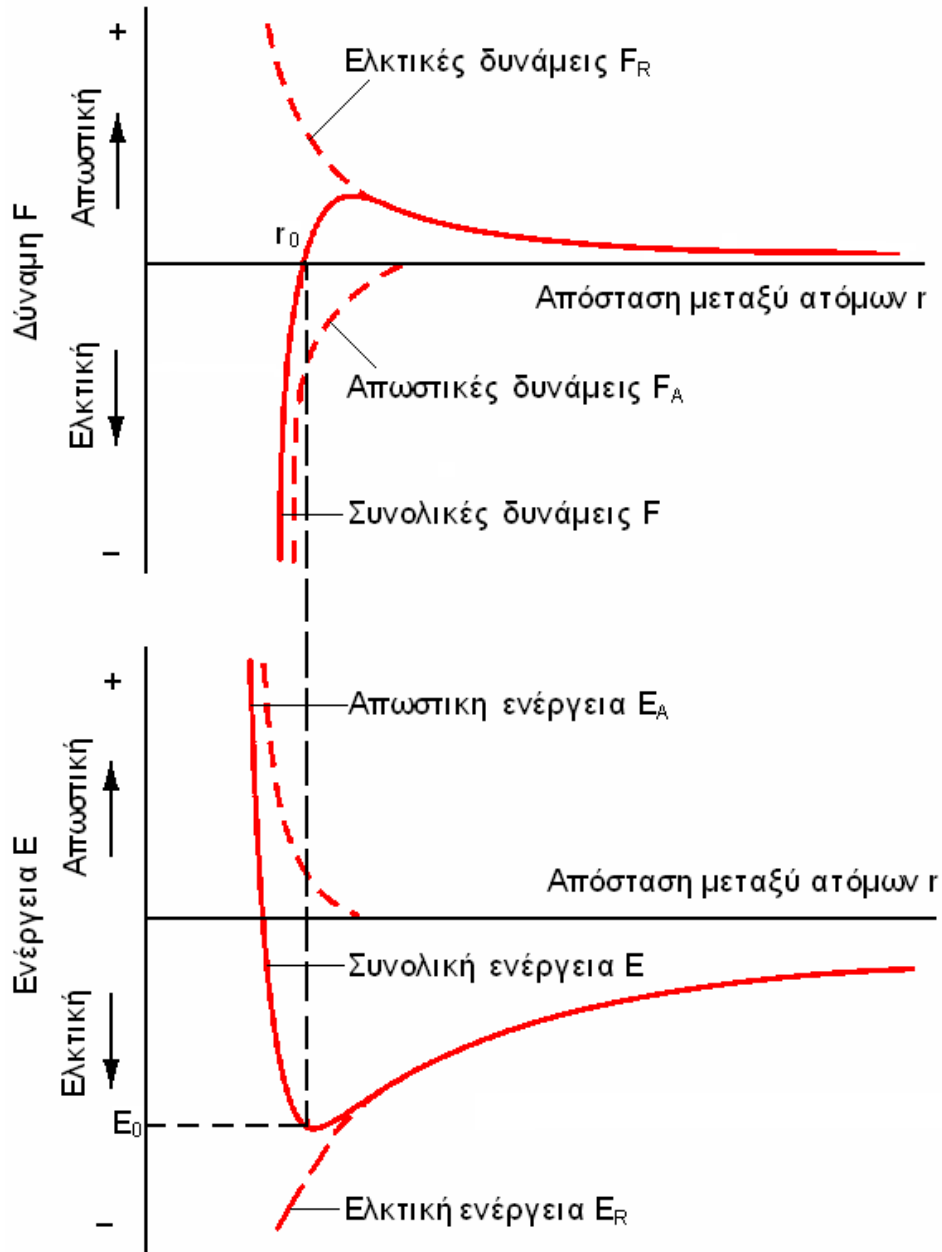
R_u : **παγκόσμια σταθερά των αερίων**, [$R_u=8.314\text{kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K})=8.314(\text{kPa}\cdot\text{m}^3)/(\text{kmol}\cdot\text{K})$].

Πραγματικά αέρια → Ιδανικό αέριο όταν αυτά βρίσκονται σε χαμηλές πυκνότητες, δηλαδή σε σχετικά χαμηλές πιέσεις και σε υψηλές θερμοκρασίες.

Στις συνθήκες που έχουν πρακτικό ενδιαφέρον πολλά από τα γνωστά αέρια, όπως ο αέρας, το άζωτο, το οξυγόνο, το υδρογόνο, το ήλιο, το αργό, το νέο, το κρυπτό, αλλά ακόμα και αέρια με μεγαλύτερο μοριακό βάρος, όπως το CO₂, μπορούν να θεωρηθούν ως ιδανικά αέρια με αμελητέο σφάλμα (συχνά <0.1%).

Όταν αέρια με υψηλή πυκνότητα όπως ο υδρατμός στις θερμοηλεκτρικές μονάδες και τα ψυκτικά ρευστά που χρησιμοποιούνται στα ψυγεία αντιμετωπίζονται σαν ιδανικά αέρια τότε προκύπτουν σχετικά σημαντικά σφάλματα. Για τις ουσίες αυτές θα πρέπει να χρησιμοποιούνται οι **Πίνακες ιδιοτήτων**

Μοντέλο των δύο ατόμων



$$\vec{F} = \vec{F}_A + \vec{F}_R$$

$$\vec{F} = \vec{F}_A + \vec{F}_R = 0$$

$$E = \int_{\infty}^r F dr \longrightarrow E = \int_{\infty}^r F_A dr + \int_{\infty}^r F_R dr \Rightarrow E = E_A + E_R$$

Ο παράγοντας συμπίεστικότητας (Z): ένα μέτρο της απόκλισης από την ιδανική συμπεριφορά ενός αερίου:

$$Z = \frac{Pv_{\text{real}}}{RT} \Rightarrow Z = \frac{v_{\text{real}}}{v_{\text{ideal}}} = \frac{v_{\text{real}}}{\left(\frac{RT}{P}\right)}$$

$Z=1$ πρόκειται για ιδανικό αέριο,

$Z \neq 1$ για πραγματικό αέριο

όσο πιο πολύ αποκλίνει ο Z από την μονάδα, τόσο το αέριο αποκλίνει από την ιδανική συμπεριφορά

Πειραματικά αποδεικνύεται:

- σε πολύ χαμηλές πιέσεις, τα αέρια συμπεριφέρονται ιδανικά, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία,
- σε υψηλές θερμοκρασίες η συμπεριφορά πλησιάζει την ιδανική ανεξάρτητα από την πίεση,
- στην περιοχή του κρίσιμου σημείου η απόκλιση είναι μεγαλύτερη.

Μονοφασικές περιοχές

Γενικά η καταστατική εξίσωση: $f(P, V, T) = 0$

$$V = V(T, P) \rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = 0$$

Συντελεστής θερμικής διαστολής, ή εκτατικότητα όγκου: $a = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Συντελεστής ισόθερμης συμπίεστικότητας, ή συμπίεστικότητα: $k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1 \quad \Rightarrow \beta = \frac{a}{Pk_T}$$

Όπου ο συντελεστής μεταβολής πίεσης: $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

Μονοφασικές περιοχές

Ειδικά για ιδανικό αέριο:

$$\begin{array}{l}
 a = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\
 k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T
 \end{array}
 \left| \begin{array}{l}
 \Rightarrow a = \frac{1}{V} \left(\frac{VR}{P} \right)_P \Rightarrow a = \frac{1}{T} \\
 \Rightarrow k_T = -\frac{1}{V} \left(-\frac{VRT}{P^2} \right) \Rightarrow k_T = \frac{1}{P}
 \end{array} \right.$$

$PV = RT$

οπότε $a = \beta = 1/T$

Ασυμπίεστο ρευστό. Ισχύει $\alpha = k_T = 0$.

$$\frac{dV}{V} = a dT - k_T dP$$

Οι ισόθερμες της υγρής φάσης που βρίσκονται στο αριστερό τμήμα του P - v έχουν μεγάλη κλίση και οι αποστάσεις μεταξύ τους είναι πολύ μικρές

Εργαζόμενο Μέσο

Η εξίσωση *van der Waals* (χρήσιμη μόνο για αρχικό υπολογισμό)

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

$$a = \frac{27 R^2 T_{cr}^2}{64 P_{cr}} \qquad b = \frac{RT_{cr}}{8 P_{cr}}$$

δύο σταθερές που υπολογίζονται από τη συμπεριφορά της ουσίας στο κρίσιμο σημείο.

Ο δείκτης (*cr*) δηλώνει τις τιμές των καταστατικών μεγεθών στο κρίσιμο σημείο.

όρος a/v^2 : διόρθωση της πίεσης λόγω των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων (πίεση συνοχής ή αλλιώς εσωτερική πίεση)

σταθερά *b*: διόρθωση του ειδικού όγκου λόγω του όγκου που καταλαμβάνουν τα ίδια τα μόρια - ειδικά σε μεγάλες πιέσεις- (ίδιος όγκος), που δε λαμβάνονται υπόψη από το πρότυπο του ιδανικού αερίου.

Ενεργός Καταστατική Εξίσωση

$$Pv = RT + \left[1 + A(T) \frac{1}{v} + B(T) \frac{1}{v^2} + C(T) \frac{1}{v^3} + \dots \right]$$

Οι συντελεστές $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$ κ.λπ. είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας και ονομάζονται ενεργοί συντελεστές.

Οι συντελεστές αυτοί μπορούν να υπολογιστούν είτε πειραματικά είτε θεωρητικά με τη βοήθεια στατιστικών μεθόδων.

Όταν η πίεση προσεγγίζει το μηδέν, οι ενεργοί συντελεστές απαλείφονται και η εξίσωση ανάγεται στην καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων. Με την ενεργή εξίσωση, η συμπεριφορά των πραγματικών αερίων μπορεί να προσεγγιστεί με μεγάλη ακρίβεια σ' ένα μεγάλο εύρος συνθηκών, εάν συμπεριληφθούν σε αυτή αρκετοί όροι.

Οι καταστατικές εξισώσεις, που εξετάστηκαν μέχρι τώρα, αφορούν μόνο στην αέρια φάση των διαφόρων ουσιών και όχι ουσίες σε υγρή φάση ή μίγματα υγρών-ατμών.

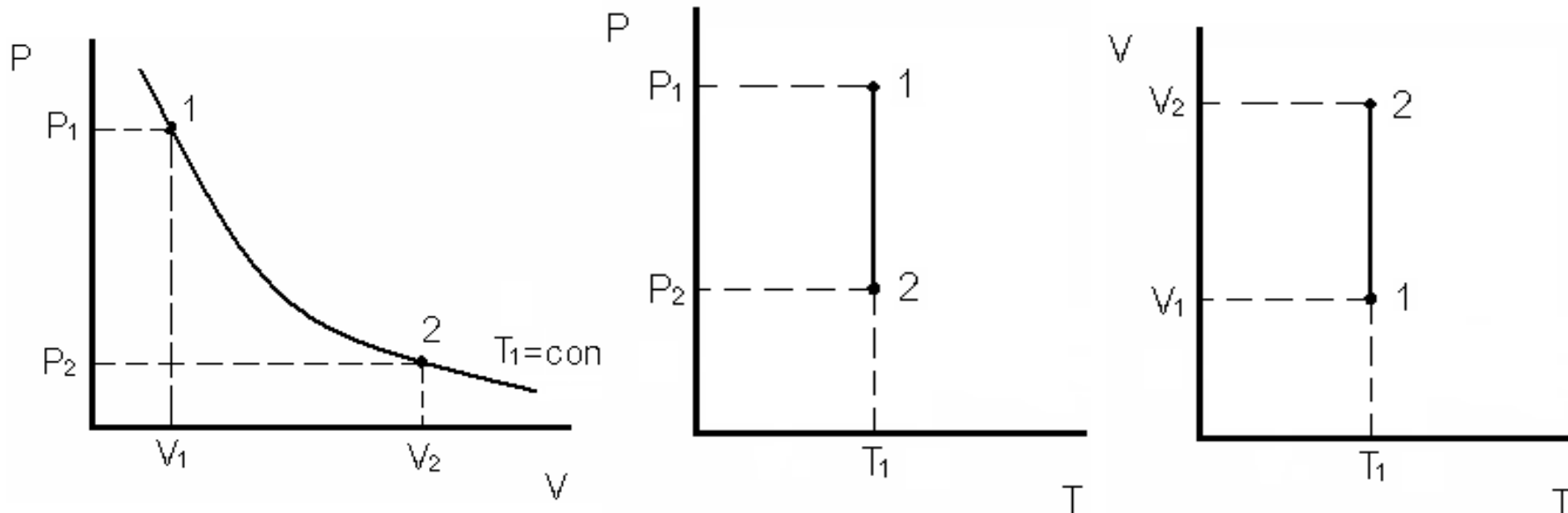
Εργαζόμενο Μέσο

Ισόθερμη: η μεταβολή της κατάστασης μιας ποσότητας ιδανικού αερίου, στην οποία μεταβάλλεται η πίεση και ο όγκος της ποσότητας του αερίου, η θερμοκρασία όμως παραμένει σταθερή.

Το 1662 ο *Boyle* : Η πίεση ορισμένης μάζας ιδανικού αερίου σε σταθερή θερμοκρασία, είναι αντιστρόφως ανάλογη του όγκου:

$$(P)_{n,T} = \frac{c}{V} \Rightarrow (PV)_{n,T} = c = \text{σταθερή}$$

Η σταθερή c εξαρτάται από την θερμοκρασία T και τον αριθμό των *mols* (n) και μάλιστα $c = nRT$, (καταστατική εξίσωση $PV = nRT$).



Εργαζόμενο Μέσο

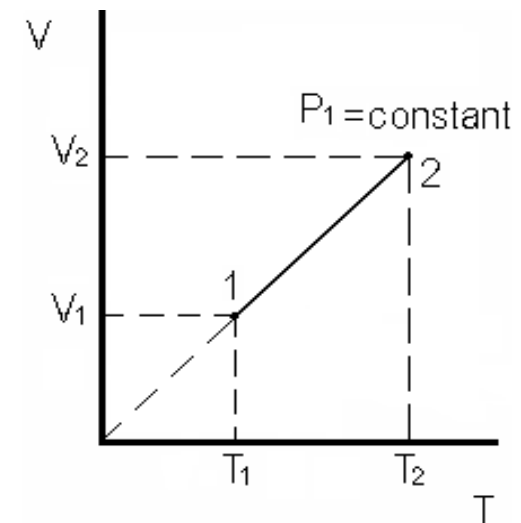
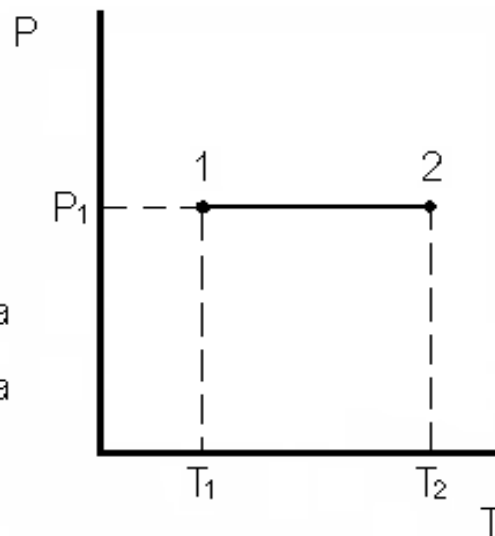
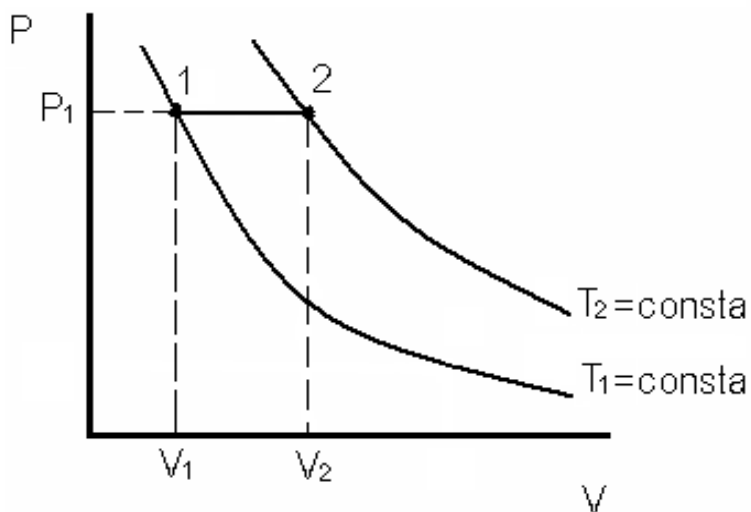
Ισοβαρής: μεταβάλλεται ο όγκος και η θερμοκρασία της ποσότητας του αερίου, η πίεση όμως παραμένει σταθερή.

Το 1802 ο *Gay-Lussac*: Ο όγκος ορισμένης μάζας ιδανικού αερίου σε σταθερή πίεση, είναι ανάλογος της θερμοκρασίας:

$$(V)_{n,P} = cT \Rightarrow \left(\frac{V}{T}\right)_{n,P} = c$$

Η σταθερή c εξαρτάται από την πίεση P και τον αριθμό των *mols* (n):

$$c = \frac{nR}{P} \left(PV = nRT \Rightarrow \frac{V}{T} = \frac{nR}{P} = c \right)$$



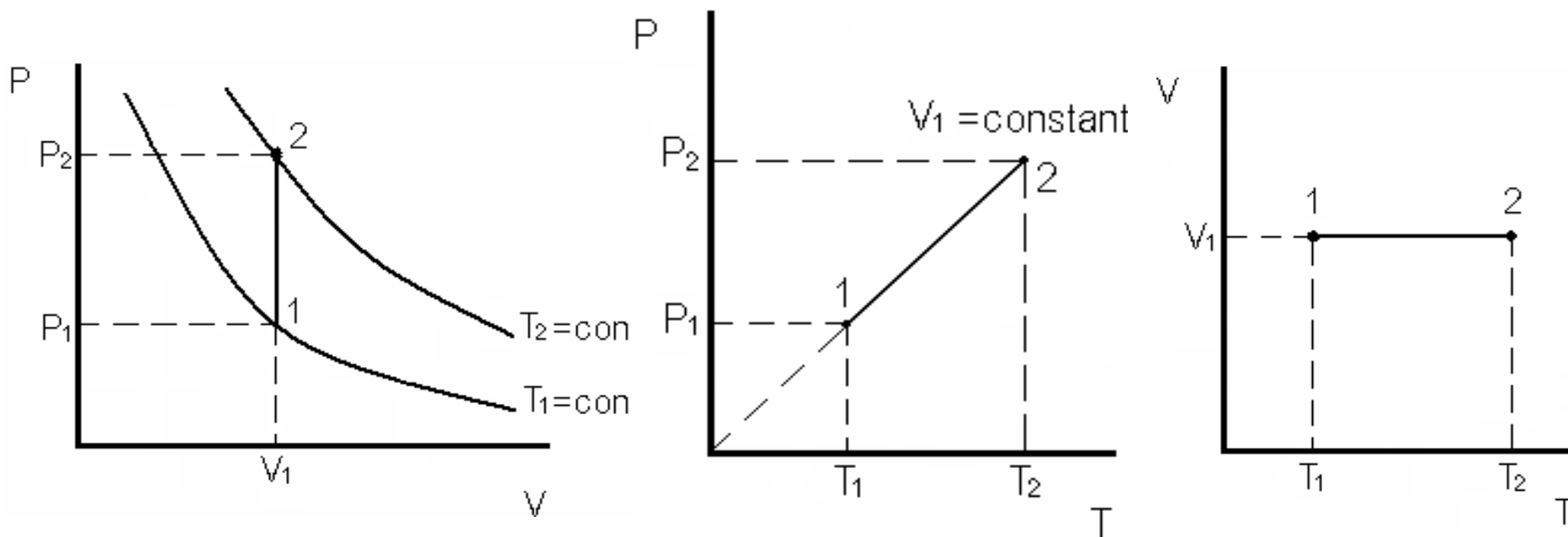
Εργαζόμενο Μέσο

Ισόχωρη ή ισόογκη: μεταβάλλεται η πίεση και η θερμοκρασία της ποσότητας του αερίου, ο όγκος όμως παραμένει σταθερός.

Το 1772 ο J. A. Charles διατύπωσε για την ισόχωρη μεταβολή των ιδανικών αερίων τον εξής νόμο: Η πίεση ορισμένης ποσότητας ιδανικού αερίου υπό σταθερό όγκο είναι ανάλογη της απόλυτης θερμοκρασίας του.

$$(P)_{n,V} = cT \Rightarrow \left(\frac{P}{T}\right)_{n,V} = c$$

$$c = \frac{nR}{V} \left(PV = nRT \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = c \right)$$



Εργαζόμενο Μέσο

Αδιαβατική: καμία ανταλλαγή θερμότητας του αερίου (συστήματος) με το περιβάλλον του.

Ο *Poisson* απέδειξε για ορισμένη μια ποσότητα ιδανικού αερίου σε μία αδιαβατική μεταβολή ($Q=0$) ισχύει:

$$PV^\gamma = c$$

όπου $\left(\gamma = \frac{c_P}{c_V} \right)$ που εξαρτάται από το είδος του αερίου.

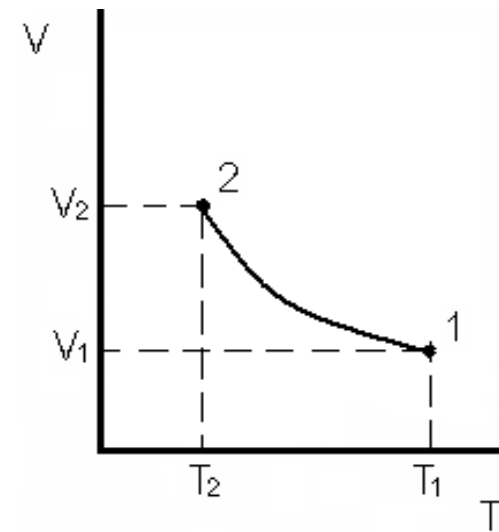
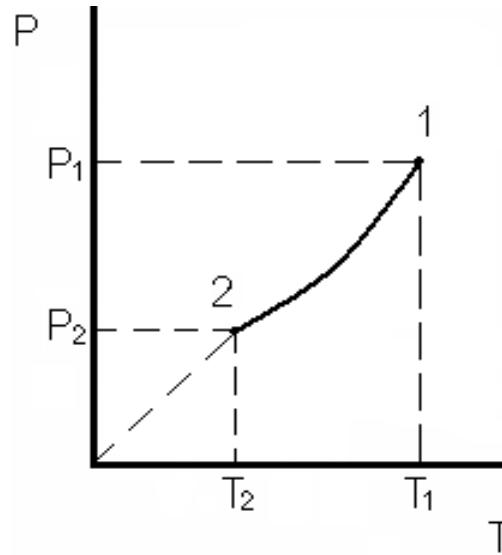
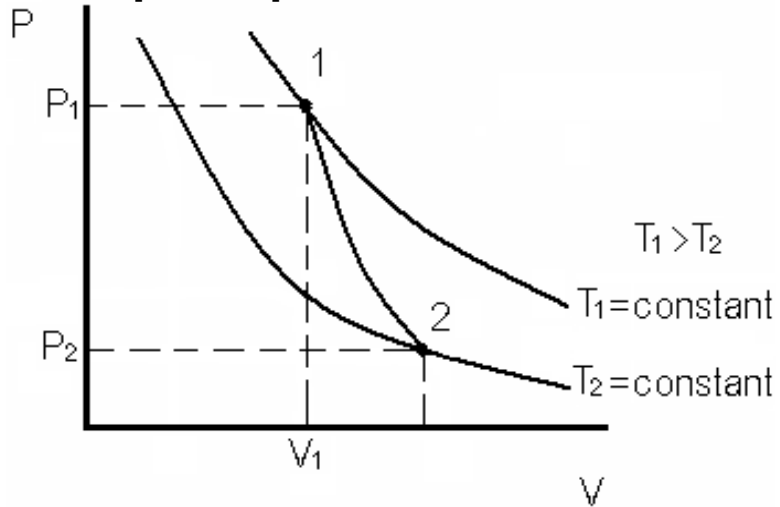
Επομένως, όταν μία ποσότητα μεταβάλλεται αδιαβατικά $1 \rightarrow 2$, θα ισχύει:

$$\begin{array}{l} P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \\ PV = nRT \end{array} \quad \Bigg| \quad \Rightarrow$$

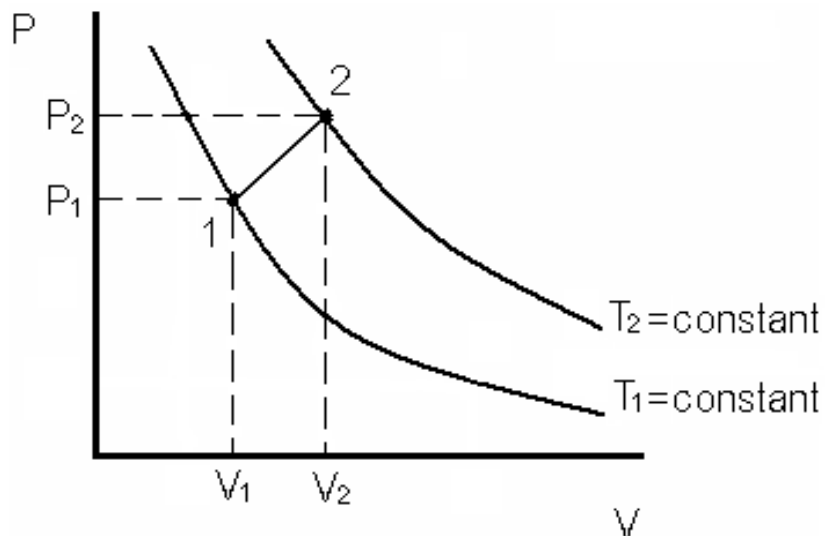
$$\Rightarrow \frac{nRT_1}{V_1} V_1^\gamma = \frac{nRT_2}{V_2} V_2^\gamma \Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow P_1 \left(\frac{nRT_1}{P_1} \right)^\gamma = P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} \right)^\gamma \Rightarrow P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

Αδιαβατική :



Τυχαία: Όταν σε μία μεταβολή δεν μένει σταθερό κανένα από τα μεγέθη P, V και T αλλά και επίσης $Q \neq 0$



$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \left(PV = nRT \Rightarrow \frac{PV}{T} = nR = c \right)$$

Εργαζόμενο Μέσο

Πολυτροπική μεταβολή εισάγεται για να προσομοιώσει κάποιες μεταβολές που δεν μπορούν να χαρακτηριστούν σαν ισόθερμη, ισοβαρής ή ισόχωρη αλλά και ούτε και τυχαία. Ο νόμος που την διέπει είναι:

$$PV^n = c$$

όπου n μία σταθερά που ονομάζεται πολυτροπικός εκθέτης.

Στην ουσία αποτελεί μία γενίκευση των νόμων που διέπουν τις γνωστές μεταβολές που προαναφέρθηκαν.

Κυκλική: μία συνεχής, κλειστή μεταβολή, που αποτελείται από τυχαίες ή όχι επιμέρους μεταβολές. Στην κυκλική μεταβολή η αρχική και τελική κατάσταση ταυτίζονται.

