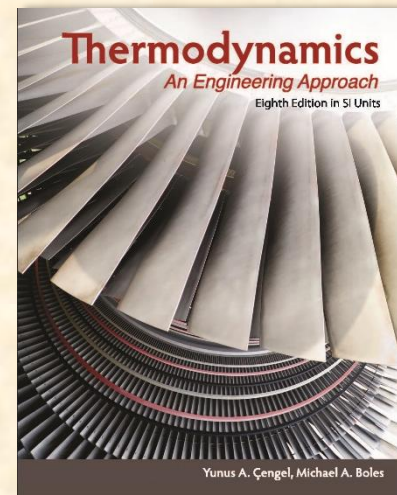


Θερμοδυναμική για Μηχανικούς
8^η έκδοση
Yunus A. Çengel, Michael A. Boles
Εκδόσεις Τζιόλα, 2015



Κεφάλαιο 12

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

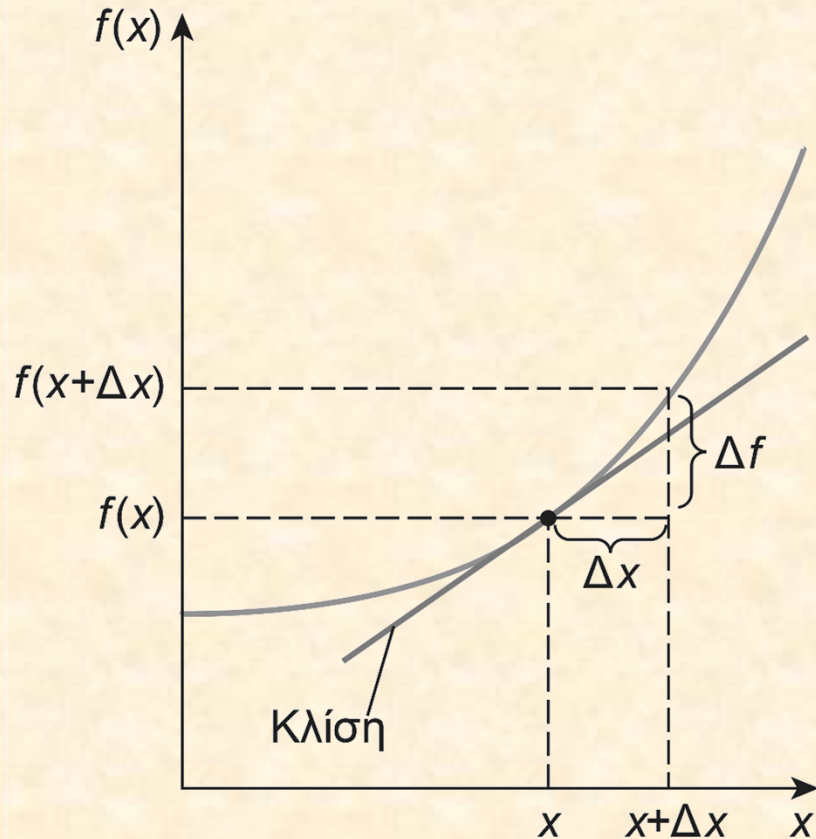
Επιμέλεια διαφάνειας
Mehmet Kanoglu

Επιμέλεια ελληνικής έκδοσης
Δημήτρης Τερτίπης

Στόχοι

- Ανάπτυξη θεμελιωδών σχέσεων μεταξύ θερμοδυναμικών ιδιοτήτων που συναντώνται συχνά στην πράξη κι έκφραση των ιδιοτήτων που δε μπορούν να μετρηθούν ως προς μετρήσιμες ιδιότητες.
- Ανάπτυξη των σχέσεων του Maxwell, οι οποίες αποτελούν τη βάση για πολλές θερμοδυναμικές σχέσεις.
- Κατάστρωση της εξίσωσης Clapeyron και υπολογισμός της λανθάνουσας θερμότητας ατμοποίησης με βάση μετρήσεις της πίεσης, της θερμοκρασίας και του ειδικού όγκου.
- Ανάπτυξη γενικών σχέσεων για τα c_v , c_p , du , dh και ds που ισχύουν για κάθε καθαρή ουσία.
- Μελέτη του συντελεστή Joule – Thomson.
- Ανάπτυξη μιας μεθόδου για την εκτίμηση των Δh , Δu και Δs πραγματικών αερίων μέσω γενικευμένων χαρτών απόκλισης της ενθαλπίας και της εντροπίας.

Μερικές παράγωγοι & πεπλεγμένες σχέσεις



Η παράγωγος μιας συνάρτησης σε ένα δεδομένο σημείο αντιστοιχεί στην κλίση της καμπύλης της συνάρτησης στο σημείο αυτό.

Η καταστατική αρχή: η κατάσταση μιας καθαρής ασυμπίεστης ουσίας καθορίζεται πλήρως με βάση δύο ανεξάρτητων εντατικών ιδιοτήτων. Όλες οι άλλες ιδιότητες μπορούν να εκφραστούν ως προς τις δύο αυτές ιδιότητες:

$$z = z(x, y)$$

$$f = f(x)$$

$$\frac{df}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}$$

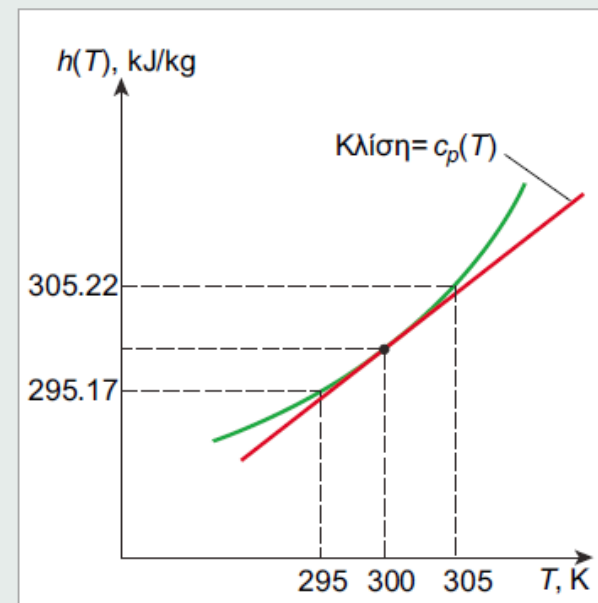
Η παράγωγος της συνάρτησης $f(x)$ ως προς x δίνει το ρυθμό μεταβολής της f με το x .

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12-1: Προσέγγιση Διαφορικών Ποσοτήτων με Διαφορές

Η ειδική θερμότητα c_p των ιδανικών αερίων εξαρτάται μόνον από τη θερμοκρασία και εκφράζεται ως $c_p(T) = dh(T)/dT$. Να προσδιορίσετε την τιμή της c_p του αέρα στους 300 K, χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της ενθαλπίας από τον Πίνακα A-17 και να συγκρίνετε το αποτέλεσμα σας με την τιμή που αναγράφεται στον Πίνακα A-2β.

Λύση: Πρόκειται να προσδιοριστεί η ειδική θερμότητα c_p του αέρα σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, χρησιμοποιώντας δεδομένα ενθαλπίας.

Ανάλυση Η τιμή της c_p του αέρα στους 300 K αναγράφεται στον Πίνακα A- 2β και ισούται με 1,005 kJ/kg·K. Η τιμή αυτή θα μπορούσε επίσης να προσδιοριστεί διαφορίζοντας τη συνάρτηση $h(T)$ ως προς τη θερμοκρασία T και αποτιμώντας το αποτέλεσμα σε θερμοκρασία $T = 300$ K. Ωστόσο, η συνάρτηση $h(T)$ δεν είναι διαθέσιμη. Παρ' όλα αυτά, μπορούμε ωστόσο να προσδιορίσουμε προσεγγιστικά την τιμή της c_p , αντικαθιστώντας τα διαφορικά της σχέσης της $c_p(T)$ με τις διαφορές στην περιοχή του συγκεκριμένου σημείου (Σχήμα 12-2):

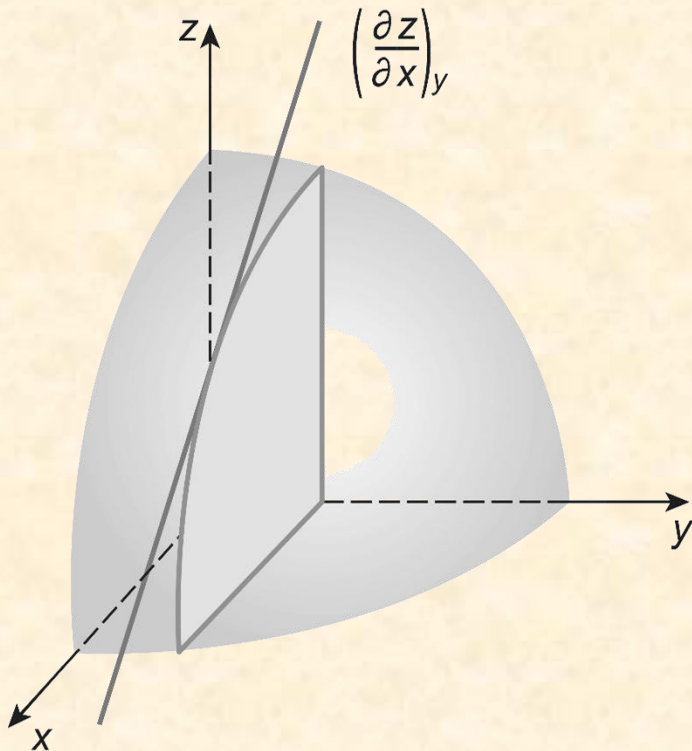


Σχήμα 12-2:

Διάγραμμα του Παραδείγματος 12-1.

$$\begin{aligned} c_p(300\text{K}) &= \left[\frac{dh(T)}{dT} \right]_{T=300\text{K}} \cong \left[\frac{\Delta h(T)}{\Delta T} \right]_{T=300\text{K}} = \frac{h(305\text{K}) - h(295\text{K})}{(305 - 295)\text{K}} \\ &= \frac{(305,22 - 295,17)\text{kJ/kg}}{(305 - 295)\text{K}} = \mathbf{1,005 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}} \end{aligned}$$

Μερικά διαφορικά



Γεωμετρική αναπαράσταση της μερικής παραγώγου $(\partial z/\partial x)_y$

Η μεταβολή της $z(x, y)$ ως προς x όταν το y διατηρείται σταθερό καλείται **μερική παράγωγος** της z ως προς x κι εκφράζεται ως:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta z}{\Delta x}\right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{z(x + \Delta x, y) - z(x, y)}{\Delta x}$$

Το σύμβολο ∂ αναπαριστά διαφορικές μεταβολές, ακριβώς όπως το σύμβολο d . Διαφέρουν μόνο στο ότι το $\mu\epsilon\nu$ σύμβολο d εκφράζει μεταβολή του **ολικού** διαφορικού μιας συνάρτησης κι εμπεριέχει την επίδραση όλων των μεταβλητών στη συνάρτηση, ενώ το $\delta\epsilon$ σύμβολο ∂ εκφράζει μεταβολή του **μερικού** differential διαφορικού κατά τη μεταβολή μιας μόνο μεταβλητής.

Οι μεταβολές που σημειώνονται με d και ∂ είναι προφανώς ίδιες για ανεξάρτητες μεταβλητές, όχι όμως και για εξαρτημένες.

Για να λάβουμε μία έκφραση για την ολική διαφορική μεταβολή της $z(x,y)$ για ταυτόχρονες μεταβολές των x και y , θεωρούμε ένα μικρό μέρος της επιφάνειας $z(x,y)$ που απεικονίζεται στο Σχήμα 12-4. Όταν οι ανεξάρτητες μεταβλητές x και y μεταβάλλονται κατά Δx και Δy , αντίστοιχα, η εξαρτημένη μεταβλητή z μεταβάλλεται κατά μία ποσότητα Δz , η οποία μπορεί να εκφραστεί ως

$$\Delta z = z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y)$$

Προσθέτοντας και αφαιρώντας $z(x, y + \Delta y)$, λαμβάνουμε

$$\Delta z = z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y + \Delta y) + z(x, y + \Delta y) - z(x, y)$$

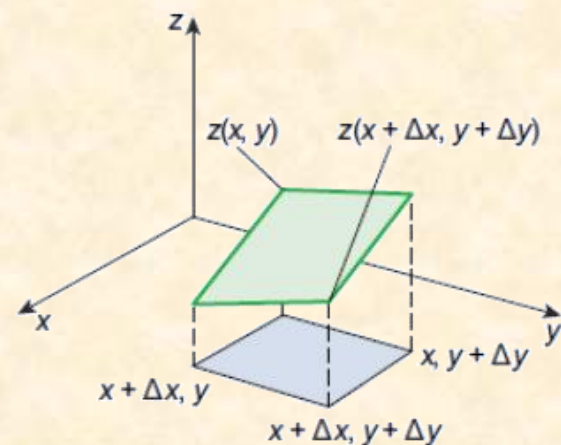
ή

$$\Delta z = \frac{z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y + \Delta y)}{\Delta x} \Delta x + \frac{z(x, y + \Delta y) - z(x, y)}{\Delta y} \Delta y$$

Λαμβάνοντας τα όρια καθώς $\Delta x \rightarrow 0$, $\Delta y \rightarrow 0$ και χρησιμοποιώντας τους ορισμούς των μερικών παραγώγων, έχουμε

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (12.3)$$

Η Εξίσωση 12.3 είναι η θεμελιώδης σχέση για το **ολικό διαφορικό** μιας εξαρτημένης μεταβλητής, συναρτήσει των μερικών παραγώγων της ως προς τις ανεξάρτητες μεταβλητές. Η σχέση αυτή μπορεί εύκολα να επεκταθεί για να συμπεριλάβει περισσότερες ανεξάρτητες μεταβλητές.



Σχήμα 12-4:

Γεωμετρική αναπαράσταση της ολικής παραγώγου dz για μία συνάρτηση $z(x, y)$.

Σχέσεις μερικών διαφορικών

$$dz = M dx + N dy$$

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

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

Η σειρά της διαφόρισης δεν έχει σημασία όταν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες είναι συνεχείς σημειακές συναρτήσεις κι έχουν τέλεια διαφορικά, ώστε οι παραπάνω σχέσεις να είναι ταυτόσημες:

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

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = 1 \rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = \frac{1}{(\partial z / \partial x)_y}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_x \rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

Σχέση αμοιβαιότητας

Κυκλική σχέση

<input type="radio"/>	
<input type="radio"/>	
	Συνάρτηση: $z + 2xy - 3y^2z = 0$
	1) $z = \frac{2xy}{3y^2 - 1} \rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{2y}{3y^2 - 1}$
<input type="radio"/>	2) $x = \frac{3y^2z - z}{2y} \rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = \frac{3y^2 - 1}{2y}$
	Επομένως $\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y}$
<input type="radio"/>	
<input type="radio"/>	

Επαλήθευση της σχέσης αμοιβαιότητας για τη συνάρτηση $z + 2xy - 3y^2z = 0$.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12-3: Επαλήθευση της Κυκλικής Σχέσης και της Σχέσης Αμοιβαιότητας

Χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων, να επαληθεύσετε, (α) την κυκλική σχέση και (β) τη σχέση αμοιβαιότητας, για σταθερή P .

Λύση: Να επαληθευτεί η κυκλική σχέση και η σχέση αμοιβαιότητα για ένα ιδανικό αέριο.

Ανάλυση Η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων, $Pv = RT$, περιλαμβάνει τις τρεις μεταβλητές, P , v και T . Οποιοσδήποτε δύο από αυτές μπορούν να ληφθούν ως οι ανεξάρτητες μεταβλητές, με αυτήν που απομένει να είναι η εξαρτημένη μεταβλητή.

(α) Αντικαθιστώντας τις μεταβλητές x , y και z της Εξίσωσης 12.9 με τις P , v και T , αντίστοιχα, η κυκλική σχέση για ένα ιδανικό αέριο εκφράζεται ως

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = -1$$

όπου

$$P = P(v, T) = \frac{RT}{v} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{v^2}$$

$$v = v(P, T) = \frac{RT}{P} \rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

$$T = T(P, v) = \frac{Pv}{R} \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = \frac{v}{R}$$

Αντικαθιστώντας έχουμε

$$\left(-\frac{RT}{v^2}\right)\left(\frac{R}{P}\right)\left(\frac{v}{R}\right) = -\frac{RT}{Pv} = -1$$

που είναι το επιθυμητό αποτέλεσμα.

(β) Ο κανόνας της αμοιβαιότητας για ένα ιδανικό αέριο με $P =$ σταθερό μπορεί να εκφραστεί ως

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{(\partial T / \partial v)_P}$$

Πραγματοποιώντας τις διαφορίσεις και αντικαθιστώντας έχουμε

$$\frac{R}{P} = \frac{1}{P/R} \rightarrow \frac{R}{P} = \frac{R}{P}$$

Οι σχέσεις Maxwell

Οι εξισώσεις που συσχετίζουν τις μερικές παραγώγους των P , v , T και s μιας καθαρής συμπιεστής ουσίας καλούνται **σχέσεις Maxwell**. Οι σχέσεις αυτές προκύπτουν από τις 4 εξισώσεις Gibbs, με βάση τα τέλεια διαφορικά των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων.

$$du = T ds - P dv \quad a = u - Ts \quad \text{Συνάρτηση Helmholtz}$$

$$dh = T ds + v dP \quad g = h - Ts \quad \text{Συνάρτηση Gibbs}$$

$$da = du - T ds - s dT \quad da = -s dT - P dv$$

$$dg = dh - T ds - s dT \quad dg = -s dT + v dP$$

$$dz = M dx + N dy \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

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

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

Σχέσεις Maxwell

Οι σχέσεις Maxwell είναι πολύ χρήσιμες στη Θερμοδυναμική, επειδή επιτρέπουν τον υπολογισμό της μεταβολής της εντροπίας με γνώση των ιδιοτήτων P , v και T .

Αυτές οι σχέσεις Maxwell ισχύουν μόνο σε συμπιεστές καθαρές ουσίες.


$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

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

Οι σχέσεις Maxwell είναι εξαιρετικά χρήσιμες στους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12-4 : Επαλήθευση των Σχέσεων του Maxwell

Να επαληθεύσετε την εγκυρότητα της τελευταίας εξίσωσης του Maxwell - Εξίσωση 12.19 - για υδρατμό 250°C και 300 kPa.

Λύση: Πρόκειται να επαληθευτεί η εγκυρότητα της τέταρτης σχέσης του Maxwell για υδρατμό σε συγκεκριμένη κατάσταση.

Ανάλυση Η τελευταία σχέση του Maxwell δηλώνει ότι, για μια καθαρή συμπιεστή ουσία, η μεταβολή της εντροπίας με την πίεση, υπό σταθερή θερμοκρασία, ισούται με την αρνητική μεταβολή του ειδικού όγκου με τη θερμοκρασία, υπό σταθερή πίεση.

Εάν ήταν διαθέσιμες ρητές αναλυτικές σχέσεις για την εντροπία και τον ειδικό όγκο του υδρατμού σε σχέση με άλλες ιδιότητες, θα μπορούσαμε εύκολα να επαληθεύσουμε την εγκυρότητα αυτής της εξίσωσης πραγματοποιώντας τις ενδεικνυόμενες παραγωγίσεις. Ωστόσο, όλα όσα διαθέτουμε για τον υδρατμό είναι πίνακες ιδιοτήτων που παρατίθενται σε συγκεκριμένα διαστήματα. Επομένως, ο μόνος τρόπος στον οποίο μπορούμε να καταφύγουμε για να λύσουμε αυτό το πρόβλημα είναι να αντικαταστήσουμε τις διαφορικές ποσότητες στην Εξίσωση 12.19 με τις αντίστοιχες πεπερασμένες ποσότητες, χρησιμοποιώντας τιμές ιδιοτήτων από τους πίνακες (Πίνακας A-6 σ' αυτήν την περίπτωση) σ' αυτήν ή περίπου σ' αυτήν τη συγκεκριμένη κατάσταση

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T &\stackrel{?}{=} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \\ \left(\frac{\Delta s}{\Delta P} \right)_{T=250^\circ\text{C}} &\stackrel{?}{\cong} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P=300\text{kPa}} \\ \left[\frac{s_{400\text{kPa}} - s_{200\text{kPa}}}{(400 - 200)\text{kPa}} \right]_{T=250^\circ\text{C}} &\stackrel{?}{\cong} - \left[\frac{v_{300^\circ\text{C}} - v_{200^\circ\text{C}}}{(300 - 200)^\circ\text{C}} \right]_{P=300\text{kPa}} \\ \frac{(7,3804 - 7,7100)\text{kJ} / \text{kg} \cdot \text{K}}{(400 - 200)\text{kPa}} &\stackrel{?}{\cong} - \frac{(0,87535 - 0,71643)\text{m}^3 / \text{kg}}{(300 - 200)^\circ\text{C}} \\ &\cong -0,00165\text{m}^3 / \text{kg} \cdot \text{K} \cong -0,00159\text{m}^3 / \text{kg} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

εφόσον $\text{kJ} = \text{kPa} \cdot \text{m}^3$ και $\text{K} \cong ^\circ\text{C}$ για διαφορές θερμοκρασίας. Οι δύο τιμές διαφέρουν μεταξύ τους κατά 4%, διαφορά που οφείλεται στην αντικατάσταση των διαφορικών ποσοτήτων από σχετικά μεγάλες πεπερασμένες ποσότητες. Με βάση την ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ των δύο τιμών, ο υδρατμός φαίνεται να ικανοποιεί την Εξίσωση 12.19 στη συγκεκριμένη κατάσταση.

Η εξίσωση Clapeyron

Θεωρούμε την τρίτη σχέση του Maxwell, Εξίσωση 12.18:

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

Κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας μετατροπής φάσης, η πίεση είναι η πίεση κορεσμού, η οποία εξαρτάται μόνον από τη θερμοκρασία και είναι ανεξάρτητη από τον ειδικό όγκο. Δηλαδή, $P_{\text{sat}} = f(T_{\text{sat}})$. Επομένως, η μερική παράγωγος $(\partial P / \partial T)_v$ μπορεί να εκφραστεί ως η ολική παράγωγος $(dP / dT)_{\text{sat}}$, η οποία είναι η κλίση της καμπύλης κορεσμού σε ένα διάγραμμα $P - T$ στη δεδομένη κατάσταση κορεσμού (Σχήμα 12-8). Η κλίση αυτή είναι ανεξάρτητη από τον ειδικό όγκο, και ως εκ τούτου μπορεί να θεωρηθεί ως σταθερά κατά την ολοκλήρωση της Εξίσωσης 12.18, μεταξύ δύο καταστάσεων κορεσμού στην ίδια θερμοκρασία. Για παράδειγμα, για μια ισόθερμη διεργασία μετατροπής φάσης υγρού - ατμού, η ολοκλήρωση δίνει:

$$s_g - s_f = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} (v_g - v_f) \quad (12.20)$$

ή

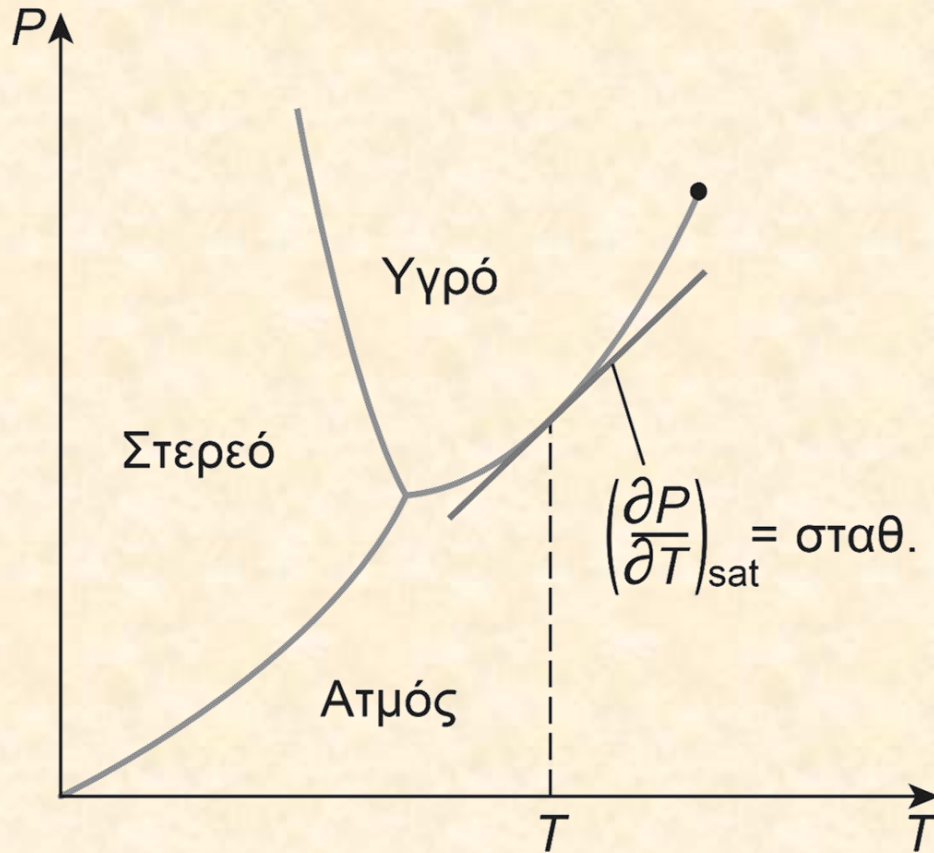
$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{s_{fg}}{v_{fg}} \quad (12.21)$$

Κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας η πίεση διατηρείται επίσης σταθερή. Επομένως, από την Εξίσωση 12.11,

$$dh = T ds + v dP \xrightarrow{P=\text{const}} \int_f^g dh = \int_f^g T ds \rightarrow h_{fg} = T s_{fg}$$

Αντικαθιστώντας το αποτέλεσμα αυτό στην Εξίσωση 12.21, λαμβάνουμε

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{h_{fg}}{T v_{fg}} \quad (12.22)$$



$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{h_{fg}}{T v_{fg}} \quad \text{Εξίσωση Clapeyron}$$

Η εξίσωση Clapeyron μας επιτρέπει να υπολογίζουμε τη λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης h_{fg} υπό δεδομένη θερμοκρασία, απλώς μετρώντας την κλίση της καμπύλης κορεσμού στο διάγραμμα $P-T$ και γνωρίζοντας τον ειδικό όγκο του κορεσμένου υγρού και του κορεσμένου ατμού στη θερμοκρασία αυτή.

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{h_{12}}{T v_{12}} \quad \text{Γενική μορφή της εξίσωση Clapeyron, όπου οι δείκτες 1 και 2 αντιστοιχούν σε δύο φάσεις.}$$

Η εξίσωση Clapeyron μπορεί να απλοποιηθεί για αλλαγές φάσεις από υγρό σε ατμό και από στερεό σε ατμό με βάσει κάποιες παραδοχές.

Υπό χαμηλές πιέσεις: $v_g \gg v_f \rightarrow v_{fg} \cong v_g$

Θεωρώντας τον ατμό ως ιδανικό αέριο: $v_g = RT/P$

Αντικαθιστώντας τις παραπάνω προσεγγίσεις στην εξίσωση Clapeyron έχουμε:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{Ph_{fg}}{RT^2}$$

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

Με ολοκλήρωση ανάμεσα στις δύο καταστάσεις κορεσμού έχουμε:

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

Εξίσωση Clapeyron – Clausius

Η εξίσωση Clapeyron–Clausius μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της πίεσης κορεσμού με βάση τη θερμοκρασία.

Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αλλαγή φάσης από στερεά σε αέρια, αντικαθιστώντας την h_{fg} με h_{ig} (ενθαλπία εξάχνωσης).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12-5: Υπολογισμός της h_{fg} μιας Ουσίας από τα Δεδομένα Τιμών $P - v - T$

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.

Λύση: Πρόκειται να προσδιοριστεί η h_{fg} του ψυκτικού R-134a χρησιμοποιώντας την εξίσωση Clapeyron.

Ανάλυση Από την Εξίσωση 12.22,

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

όπου, από τον Πίνακα A-11,

$$v_{fg} = (v_g - v_f)_{@20^\circ\text{C}} = (0,035969 - 0,0008161) \text{m}^3/\text{kg} = 0,035153 \text{m}^3/\text{kg}$$

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sat},@20^\circ\text{C}} \cong \left(\frac{\Delta P}{\Delta T} \right)_{\text{sat},@20^\circ\text{C}} = \frac{P_{\text{sat},@24^\circ\text{C}} - P_{\text{sat},@16^\circ\text{C}}}{24^\circ\text{C} - 16^\circ\text{C}} = \frac{(646,18 - 504,58) \text{kPa}}{8^\circ\text{C}} = 17,70 \text{kPa/K}$$

αφού $\Delta T(^{\circ}\text{C}) \equiv \Delta T (\text{K})$. Αντικαθιστώντας, έχουμε

$$h_{fg} = (293,15 \text{K})(0,035153 \text{m}^3/\text{kg})(17,70 \text{kPa/K}) \left(\frac{1 \text{kJ}}{1 \text{kPa} \cdot \text{m}^3} \right) = \mathbf{182,40 \text{kJ/kg}}$$

Η τιμή της h_{fg} από τον Πίνακα για τους 20°C, είναι 182,27 kJ/kg. Η μικρή διαφορά μεταξύ των δύο αυτών τιμών οφείλεται στην προσέγγιση που χρησιμοποιήθηκε κατά τον προσδιορισμό της κλίσης της καμπύλης κορεσμού στους 20°C.

Γενικές σχέσεις για τα du , dh , ds , c_v και c_p

- Σύμφωνα με την καταστατική αρχή, η κατάσταση μιας καθαρής συμπιεστής ουσίας ορίζεται πλήρως από δύο ανεξάρτητες εντατικές ιδιότητες.
- Επομένως, θα πρέπει να μπορούμε να υπολογίσουμε όλες τις ιδιότητες ενός συστήματος (π.χ. εσωτερική ενέργεια, ενθαλπία και εντροπία) υπό οποιαδήποτε κατάσταση, όταν δυο ανεξάρτητες εντατικές ιδιότητες είναι γνωστές.
- Ο υπολογισμός αυτών των ιδιοτήτων από άλλες μετρήσιμες ιδιότητες εξαρτάται από την ύπαρξη απλών κι ακριβών σχέσεων μεταξύ τους.
- Εδώ θα αναπτύξουμε γενικές σχέσεις για τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας, της ενθαλπίας και της εντροπίας ως προς την πίεση, τον ειδικό όγκο και τη θερμοκρασία, καθώς επίσης και για τις ειδικές θερμότητες.
- Θα αναπτύξουμε επίσης κάποιες γενικές σχέσεις που θα συμπεριλαμβάνουν τις ειδικές θερμότητες.
- Οι σχέσεις που θα αναπτύξουμε θα μας επιτρέπουν να υπολογίσουμε τις μεταβολές αυτών των ιδιοτήτων.
- Οι τιμές των ιδιοτήτων σε μια καθορισμένη κατάσταση μπορούν να υπολογιστούν μόνο με επιλογή μιας κατάστασης αναφοράς, η επιλογή της οποίας συχνά είναι αυθαίρετη.

Μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας

Επιλέγουμε την εσωτερική ενέργεια να είναι συνάρτηση των T και v , δηλαδή, $u = u(T,v)$ και λαμβάνουμε το ολικό της διαφορικό (Εξίσωση 12.3):

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

Χρησιμοποιώντας τον ορισμό της c_v , έχουμε

$$du = c_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (12.25)$$

Τώρα επιλέγουμε την εντροπία να είναι συνάρτηση των T και v , δηλαδή, $s = s(T,v)$ και λαμβάνουμε το ολικό της διαφορικό,

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv \quad (12.26)$$

Αντικαθιστώντας τη σχέση αυτή στη σχέση $du = T ds - P dv$ προκύπτει

$$du = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - P \right] dv \quad (12.27)$$

Εξισώνοντας τους συντελεστές των dT και dv στις Εξισώσεις (12.25) και (12.27), προκύπτει

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}$$
$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - P \quad (12.28)$$

Χρησιμοποιώντας την τρίτη εξίσωση του *Maxwell* (Εξίσωση 12.18) προκύπτει

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

Αντικαθιστώντας τη σχέση αυτή στην Εξίσωση 12.25, προκύπτει η επιθυμητή σχέση για το du :

$$du = c_v dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right] dv \quad (12.29)$$

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

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT + \int_{v_1}^{v_2} \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right] dv \quad (12.30)$$

Μεταβολή της ενθαλπίας

Η γενική σχέση της dh προσδιορίζεται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο. Αυτήν τη φορά επιλέγουμε την ενθαλπία να είναι συνάρτηση των T και P , δηλαδή, $h = h(T, P)$, και λαμβάνουμε το ολικό της διαφορικό,

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP$$

Χρησιμοποιώντας τον ορισμό της c_p , έχουμε

$$dh = c_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP \quad (12.31)$$

Τώρα επιλέγουμε την εντροπία να είναι συνάρτηση των T και P , δηλαδή, θεωρούμε $s = s(T, P)$ και λαμβάνουμε το ολικό της διαφορικό:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP \quad (12.32)$$

Αντικαθιστώντας τη σχέση αυτή στην $dh = T ds + v dP$ προκύπτει

$$dh = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT + \left[v + T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \right] dP \quad (12.33)$$

Εξισώνοντας τους συντελεστές των dT και dP στις Εξισώσεις 12.31 και 12.33 προκύπτει

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{c_p}{T}$$
$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v + T\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \quad (12.34)$$

Χρησιμοποιώντας την τέταρτη εξίσωση του Maxwell (Εξίσωση 12.19), έχουμε

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

Αντικαθιστώντας τη σχέση αυτή στην Εξίσωση 12.31, προκύπτει η επιθυμητή σχέση για τη dh :

$$dh = c_p dT + \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \right] dP \quad (12.35)$$

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

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \right] dP \quad (12.36)$$

Στην πραγματικότητα, κάποιος χρειάζεται μόνο να προσδιορίσει είτε τη διαφορά $u_2 - u_1$ από την Εξίσωση 12.30 είτε τη διαφορά $h_2 - h_1$ από την Εξίσωση 12.36, ανάλογα με το ποια είναι η πιο κατάλληλη με τα διαθέσιμα δεδομένα. Η άλλη διαφορά μπορεί να προσδιοριστεί εύκολα χρησιμοποιώντας τον ορισμό της ενθαλπίας, $h = u + Pv$:

$$h_2 - h_1 = u_2 - u_1 + (P_2 v_2 - P_1 v_1) \quad (12.37)$$

Μεταβολή της εντροπίας

Στη συνέχεια αναπτύσσουμε δύο γενικές σχέσεις για τη μεταβολή της εντροπίας ενός απλού συμπιεστού συστήματος.

Η πρώτη σχέση προκύπτει αντικαθιστώντας την πρώτη μερική παράγωγο στο ολικό διαφορικό ds (Εξίσωση 12.26) από την Εξίσωση 12.28 και τη δεύτερη μερική παράγωγο από την τρίτη σχέση του Maxwell (Εξίσωση 12.18), που αποφέρει

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv \quad (12.38)$$

και

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} dT + \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv \quad (12.39)$$

Η δεύτερη σχέση λαμβάνεται αντικαθιστώντας την πρώτη μερική παράγωγο στο ολικό διαφορικό της ds (Εξίσωση 12.32) από την Εξίσωση 12.34, και η δεύτερη μερική παράγωγος από την τέταρτη σχέση του Maxwell (Εξίσωση 12.19), που αποφέρει

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP \quad (12.40)$$

και

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT + \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP \quad (12.41)$$

Αμφότερες οι παραπάνω σχέσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της μεταβολής της εντροπίας. Η καταλληλότερη επιλογή εξαρτάται από τα διαθέσιμα δεδομένα.

Ειδικές θερμότητες c_v και c_p

Σε χαμηλές πιέσεις τα αέρια συμπεριφέρονται ως ιδανικά αέρια, και οι ειδικές τους θερμότητες εξαρτώνται μόνον από τη θερμοκρασία. Αυτές οι ειδικές θερμότητες ονομάζονται *ειδικές θερμότητες μηδενικής πίεσης* ή *ειδικές θερμότητες ιδανικού αερίου* (συμβολίζονται c_{v0} και c_{p0}) και είναι σχετικά ευκολότερο να προσδιοριστούν. Άρα είναι επιθυμητό να διαθέτουμε κάποιες γενικές σχέσεις, που να μας δίνουν τη δυνατότητα να υπολογίσουμε τις ειδικές θερμότητες σε υψηλότερες πιέσεις (ή μικρότερους ειδικούς όγκους), γνωρίζοντας τις c_{v0} ή c_{p0} και τη συμπεριφορά $P - v - T$ της ουσίας. Τέτοιες σχέσεις λαμβάνονται εφαρμόζοντας τον έλεγχο τέλειου διαφορικού (Εξίσωση 12.5) στις Εξισώσεις 12.38 και 12.40, που αποφέρει

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v \quad (12.42)$$

και

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P \quad (12.43)$$

Η απόκλιση της c_p από την c_{p0} με την αύξηση της πίεσης, για παράδειγμα, προσδιορίζεται ολοκληρώνοντας την Εξίσωση 12.43 από μηδενική πίεση μέχρι μια οποιαδήποτε πίεση P κατά μήκος μιας ισόθερμης διαδρομής:

$$(c_p - c_{p0})_T = -T \int_0^P \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P dP \quad (12.44)$$

Μια άλλη επιθυμητή γενική σχέση που εμπεριέχει ειδικές θερμότητες είναι μια που συσχετίζει τις δύο ειδικές θερμότητες c_p και c_v . Το πλεονέκτημα μιας τέτοιας σχέσης είναι προφανές: θα χρειάζεται να προσδιορίσουμε μόνο μία ειδική θερμότητα (συνήθως την c_p) και να υπολογίζουμε την άλλη χρησιμοποιώντας τη συγκεκριμένη σχέση και τα δεδομένα $P - v - T$ της ουσίας. Ξεκινάμε την ανάπτυξη μιας τέτοιας σχέσης εξισώνοντας τις δύο σχέσεις ds (Εξισώσεις 12.38 και 12.40) και επιλύοντας ως προς dT :

$$dT = \frac{T (\partial P / \partial T)_v}{c_p - c_v} dv + \frac{T (\partial v / \partial T)_P}{c_p - c_v} dP$$

Επιλέγοντας $T = T(v, P)$ και διαφορίζοντας, λαμβάνουμε

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P dv + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP$$

Εξισώνοντας τους συντελεστές, είτε του dv , είτε του dP , των δύο παραπάνω εξισώσεων προκύπτει το επιθυμητό αποτέλεσμα:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (12.45)$$

Μία εναλλακτική μορφή αυτής της σχέσης προκύπτει χρησιμοποιώντας την κυκλική σχέση:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -1 \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$$

Αντικαθιστώντας αυτό το αποτέλεσμα στην Εξίσωση (12.45) προκύπτει

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \quad (12.46)$$

Η σχέση αυτή μπορεί να εκφρασθεί και ως προς δύο άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες που ονομάζονται **εκτατικότητα όγκου** β και **ισόθερμη συμπίεστικότητα** α , οι οποίες ορίζονται ως (Σχήμα 12-9):

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (12.47)$$

$$\alpha = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \quad (12.48)$$

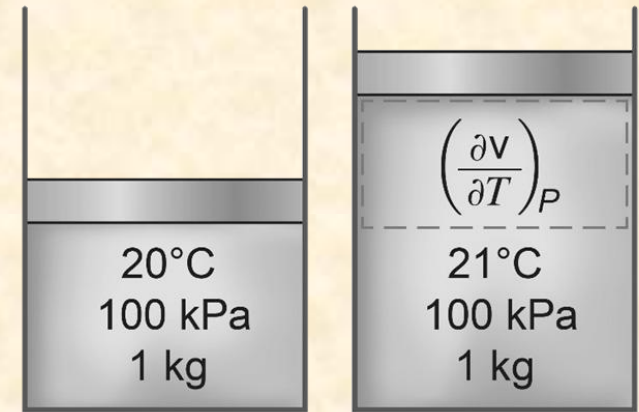
Αντικαθιστώντας αυτές τις δύο σχέσεις στην Εξίσωση 12.46, λαμβάνουμε μία τρίτη γενική σχέση για τη διαφορά $c_p - c_v$:

$$c_p - c_v = \frac{vT\beta^2}{\alpha} \quad (12.49) \quad \text{Σχέση του Mayer}$$

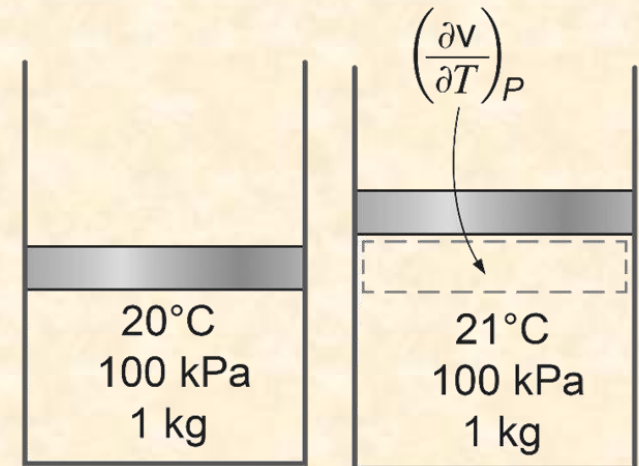
$$c_p - c_v = \frac{\nu T \beta^2}{\alpha} \quad \text{Σχέση του Mayer}$$

Συμπεράσματα από τη σχέση του Mayer:

1. Το δεξί μέλος της εξίσωσης είναι πάντα μεγαλύτερο ή ίσο του 0. Επομένως, συνάγεται ότι $c_p \geq c_v$.
2. Η διαφορά μεταξύ των c_p και c_v προσεγγίζει το 0, όταν η θερμοκρασία προσεγγίζει το απόλυτο 0.
3. Οι δύο ειδικές θερμότητες είναι ίσες για εντελώς ασυμπίεστες ουσίες, όπου το ν είναι σταθερό. Η διαφορά μεταξύ των δύο ειδικών θερμοτήτων είναι πολύ μικρή και συχνά δεν αναφέρεται καν σε ουσίες σχεδόν ασυμπίεστες, όπως υγρά και στερεά.



(α) Ουσία με μεγάλο β



(β) Ουσία με μικρό β

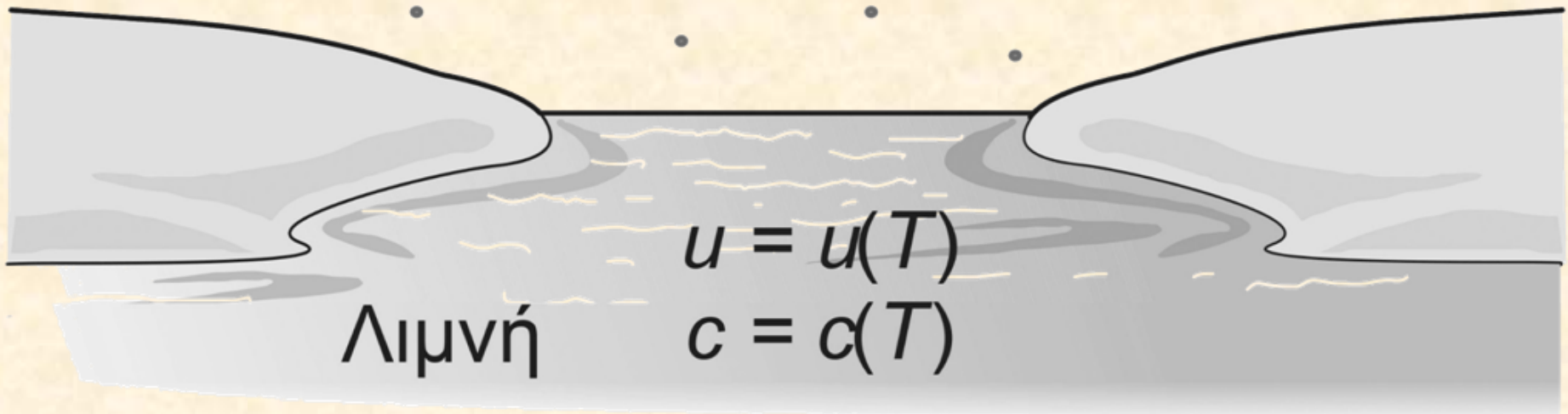
Η εκατοκότητα όγκου είναι ένα μέτρο της μεταβολής του όγκου με τη θερμοκρασία υπό σταθερή πίεση

• Αέρας •

$$u = u(T)$$

$$c_v = c_v(T)$$

$$c_p = c_p(T)$$



Οι εσωτερικές ενέργειες κι οι ειδικές θερμότητες των ιδανικών αερίων και των ασυμπίεστων ουσιών εξαρτώνται μόνο από τη θερμοκρασία

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12-7: Μεταβολή Εσωτερικής Ενέργειας ενός Αερίου van der Waals

Να εξάγετε μια σχέση για τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ενός αερίου που ακολουθεί την καταστατική εξίσωση van der Waals. Να υποθέσετε ότι το εύρος τιμών όπου έχει ενδιαφέρον η c_V μεταβάλλεται σύμφωνα με τη σχέση $c_v = c_1 + c_2 T$, όπου c_1 και c_2 είναι σταθερές.

Λύση: Να ληφθεί η σχέση της μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας ενός αερίου van der Waals.

Ανάλυση Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ενός απλού συμπιεστού συστήματος σε οποιαδήποτε φάση και κατά τη διάρκεια οποιασδήποτε διεργασίας μπορεί να προσδιοριστεί από την Εξίσωση 12.30

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

Η καταστατική εξίσωση του van der Waals είναι

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

Επομένως

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

Άρα,

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

Αντικαθιστώντας προκύπτει

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} (c_1 + c_2 T) dT + \int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2} dv$$

Ολοκληρώνοντας προκύπτει

$$u_2 - u_1 = c_1 (T_2 - T_1) + \frac{c_2}{2} (T_2^2 - T_1^2) + a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right)$$

που είναι η επιθυμητή σχέση.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12-9: Η Διαφορά των Ειδικών Θερμοτήτων ενός Ιδανικού Αερίου

Να δείξετε ότι για ένα ιδανικό αέριο $c_p - c_v = R$.

Λύση: Πρόκειται να δειχθεί ότι η διαφορά των ειδικών θερμοτήτων ενός ιδανικού αερίου ισούται με τη σταθερά του αερίου.

Ανάλυση Η σχέση αυτή αποδεικνύεται εύκολα, αποδεικνύοντας ότι το δεξιό μέλος της Εξίσωσης 12.46 ισούται με τη σταθερά R του ιδανικού αερίου:

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

Αντικαθιστώντας,

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

Επομένως,

$$c_p - c_v = R$$

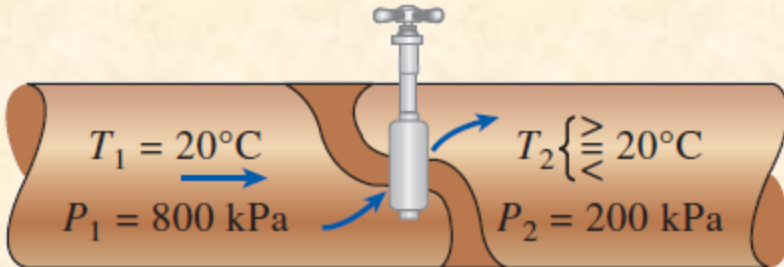
Ο συντελεστής Joule – Thomson

Η συμπεριφορά της θερμοκρασίας ενός ρευστού κατά τη διάρκεια ενός ισενθαλπικού στραγγαλισμού περιγράφεται από το συντελεστή Joule-Thomson.

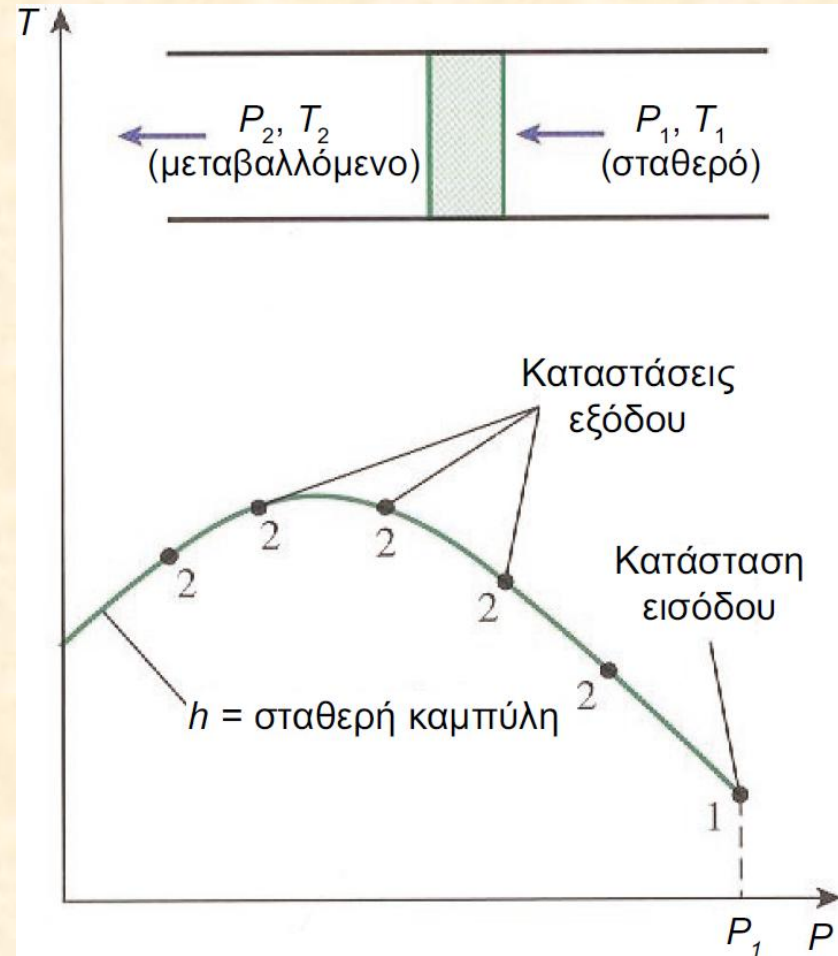
$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$$

μ_{JT} $\left\{ \begin{array}{l} < 0 \text{ η θερμοκρασία αυξάνεται} \\ = 0 \text{ η θερμοκρασία παραμένει σταθερή} \\ > 0 \text{ η θερμοκρασία μειώνεται} \end{array} \right.$

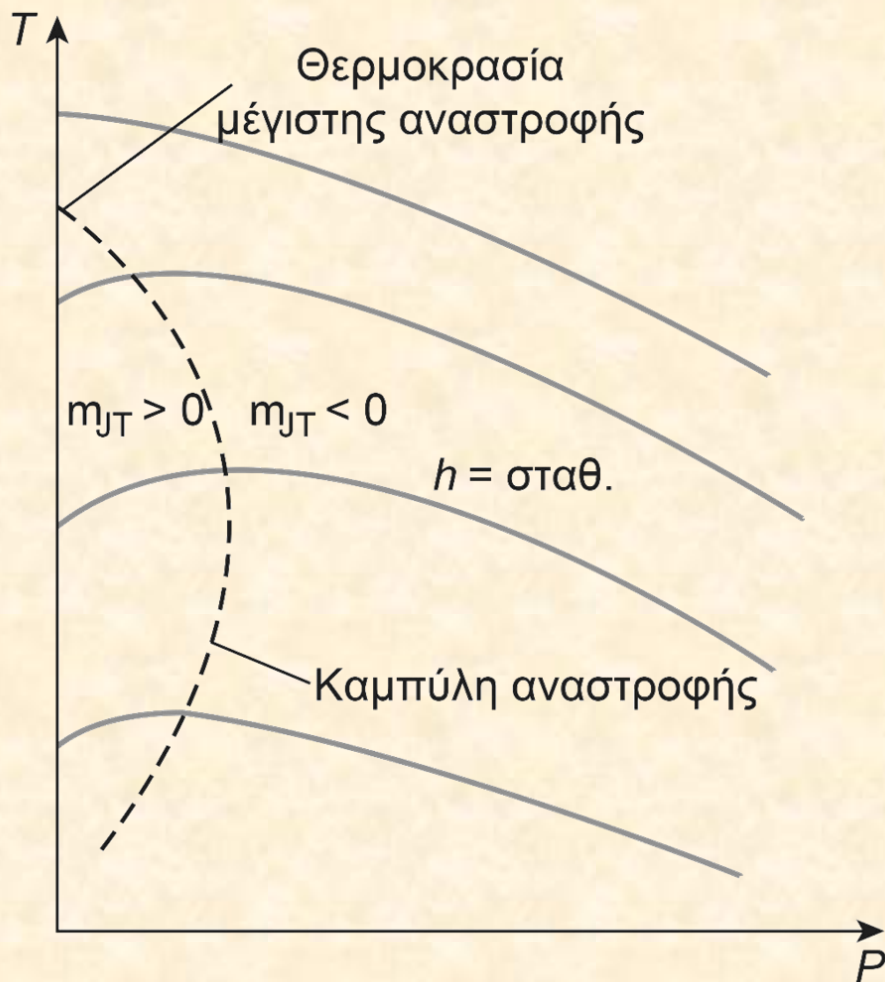
Ο συντελεστής Joule – Thomson αναπαριστά την κλίση των ισενθαλπικών καμπυλών στο διάγραμμα T - P .



Κατά τη διάρκεια ενός στραγγαλισμού, η θερμοκρασία εντός ρευστού μπορεί να αυξάνει, να μειώνεται ή να παραμένει σταθερή.



Ισενθαλπική καμπύλη σε διάγραμμα T - P .



Ισενθαλπικές καμπύλες σε διάγραμμα T - P .

Μια διεργασία διεξάγεται ισενθαλπικά προς την κατεύθυνση μείωσης της πίεσης, δηλαδή από τα δεξιά προς τα αριστερά.

Συνεπώς, η θερμοκρασία του ρευστού αυξάνεται όταν η διεργασία στραγγαλισμού λαμβάνει χώρα δεξιά της καμπύλης θερμοκρασίας μέγιστης αναστροφής.

Ωστόσο, η θερμοκρασία του ρευστού μειώνεται όταν ο στραγγαλισμός διεξάγεται στα αριστερά της καμπύλης θερμοκρασίας μέγιστης αναστροφής..

Βάσεις του διαγράμματος, είναι σαφές ότι δε μπορεί να παραχθεί ψυκτικό αποτέλεσμα, εκτός αν η θερμοκρασία του ρευστού είναι χαμηλότερη της θερμοκρασίας μέγιστης αναστροφής.

Αυτό αποτελεί πρόβλημα για ουσίες, η θερμοκρασία μέγιστης αναστροφής των οποίων είναι αρκούντως χαμηλότερη της θερμοκρασίας δωματίου.

Στη συνέχεια, θα αναπτύξουμε μια γενική σχέση για το συντελεστή Joule-Thomson συναρτήσει των ειδικών θερμοτήτων, της πίεσης, του ειδικού όγκου και της θερμοκρασίας. Αυτό επιτυγχάνεται εύκολα τροποποιώντας τη γενικευμένη σχέση της μεταβολής της ενθαλπίας (Εξίσωση 12.35)

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

Για μια διεργασία με $h = \text{σταθερή}$ θα έχουμε $dh = 0$. Τότε η εξίσωση αυτή μπορεί να αναδιαταχθεί για να προκύψει

$$-\frac{1}{c_p} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \mu_{JT} \quad (12.52)$$

που είναι η επιθυμητή σχέση. Συνεπώς, ο συντελεστής Joule-Thomson μπορεί να προσδιοριστεί εάν γνωρίζουμε την ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση και τη συμπεριφορά $P - v - T$ της ουσίας. Βεβαίως, είναι δυνατόν να προβλέψουμε την ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση μιας ουσίας, χρησιμοποιώντας το συντελεστή Joule-Thomson, που είναι σχετικά εύκολο να προσδιορίσουμε, με τα δεδομένα $P - v - T$ της ουσίας.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12-10: Ο Συντελεστής Joule-Thomson ενός Ιδανικού Αερίου

Να δείξετε ότι ο συντελεστής Joule-Thomson ενός ιδανικού αερίου είναι μηδέν.

Λύση: Πρόκειται να δειχθεί ότι $\mu_{JT} = 0$ για ένα ιδανικό αέριο.

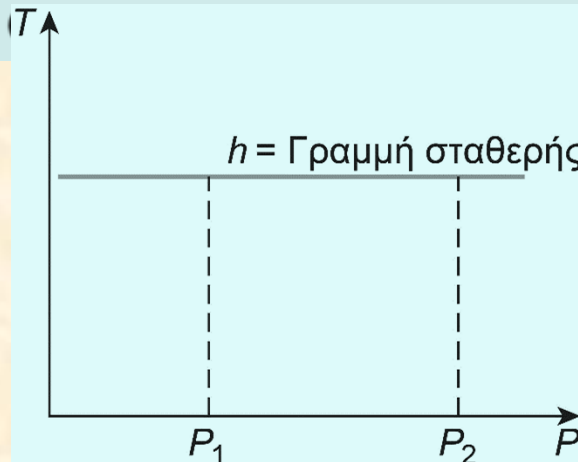
Ανάλυση Για ένα ιδανικό αέριο $v = RT/P$, και επομένως

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

Αντικαθιστώντας στην Εξίσωση 12.52 προκύπτει

$$\mu_{JT} = \frac{-1}{c_p} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] = \frac{-1}{c_p} \left[v - T \frac{R}{P} \right] = -\frac{1}{c_p} (v - v) = 0$$

Συζήτηση Το αποτέλεσμα αυτό δεν αποτελεί έκπληξη, δεδομένου ότι η ενθαλπία ενός ιδανικού αερίου είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας, $h = h(T)$, που απαιτεί ότι η θερμοκρασία παραμένει σταθερή όταν η ενθαλπία παραμένει σταθερή. Συνεπώς, μία διεργασία στραγγαλισμού δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μείωση της θερμοκρασίας ενός ιδανικού αερίου.



Δh , Δu και Δs πραγματικών αερίων

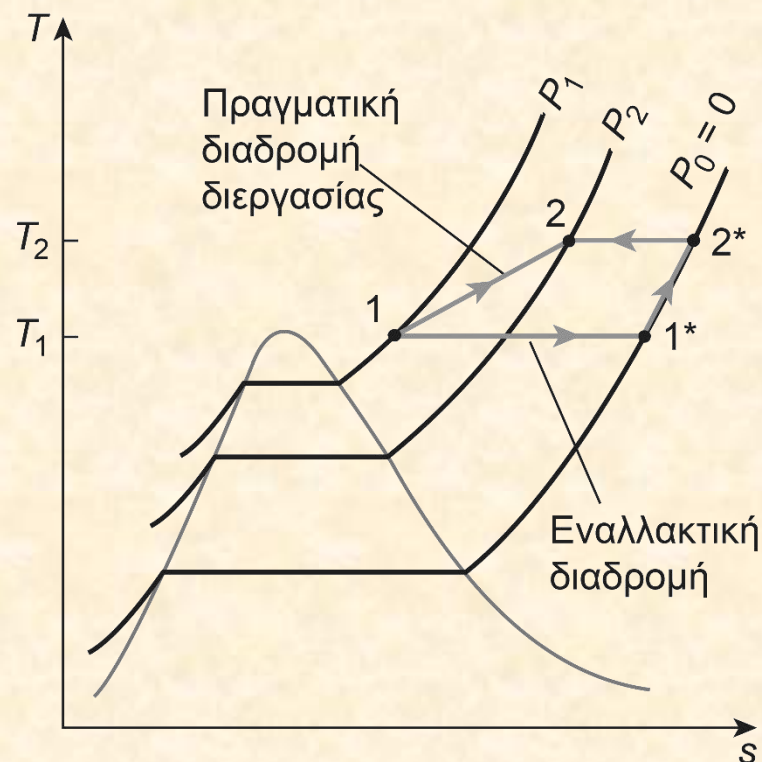
- Τα υπό χαμηλή πίεση αέρια συμπεριφέρονται ως ιδανικά αέρια και υπακούν στην εξίσωση $Pv = RT$. Οι ιδιότητες των ιδανικών αερίων είναι σχετικώς εύκολα υπολογίσιμες, μιας κι οι ιδιότητες u , h , c_v και c_p εξαρτώνται μόνο από τη θερμοκρασία.
- Υπό υψηλές πιέσεις, ωστόσο, τα αέρια αποκλίνουν σημαντικά από τη συμπεριφορά του ιδανικού αερίου, ώστε η απόκλιση να πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπ' όψιν.
- Στο Κεφάλαιο 3 μελετήσαμε την απόκλιση των ιδιοτήτων P , v και T , είτε με συνθετότερες καταστατικές εξισώσεις, είτε με χρήση του συντελεστή συμπίεστικότητας Z από τους ανάλογους χάρτες.
- Τώρα, μπορούμε να συνεχίσουμε την ανάλυση υπολογίζοντας την ενθαλπία, την εσωτερική ενέργεια και την εντροπία των πραγματικών αερίων, βάσει των γενικών σχέσεων για τις du , dh και ds που αναπτύξαμε προηγουμένως.

Μεταβολή της ενθαλπίας πραγματικών αερίων

Η ενθαλπία ενός πραγματικού αερίου εξαρτάται από την πίεσή του και τη θερμοκρασία του. Επομένως, η μεταβολή της ενθαλπίας ενός πραγματικού αερίου κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας δίνεται από τη σχέση:

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

Σε μια ισοθερμοκρασιακή διεργασία είναι $dT = 0$, οπότε απαλείφεται ο 1^{ος} όρος. Σε μια ισόθλιπτη διεργασία είναι $dP = 0$, οπότε απαλείφεται ο 2^{ος} όρος.



Εναλλακτική διαδρομή μιας διεργασίας, για την εκτίμηση της μεταβολής της ενθαλπίας ενός πραγματικού αερίου μεταξύ των καταστάσεων 1 και 2.

Συμβολίζοντας με αστερίσκο (*) την κατάσταση ιδανικού αερίου, μπορούμε να γράφουμε τη μεταβολή της ενθαλπίας ενός ιδανικού αερίου μεταξύ των καταστάσεων 1 και 2 ως: $h_2 - h_1 = (h_2 - h_2^*) + (h_2^* - h_1^*) + (h_1^* - h_1)$

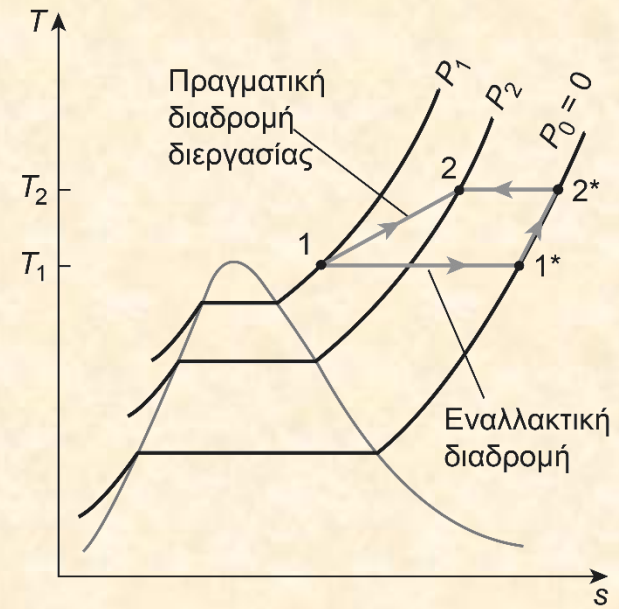
$$h_2 - h_2^* = 0 + \int_{P_2^*}^{P_2} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]_{T=T_2} dP = \int_{P_0}^{P_2} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]_{T=T_2} dP$$

$$h_2^* - h_1^* = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + 0 = \int_{T_1}^{T_2} c_{p0}(T) dT$$

$$h_1^* - h_1 = 0 + \int_{P_1}^{P_1^*} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]_{T=T_1} dP = - \int_{P_0}^{P_1} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]_{T=T_1} dP$$

Η διαφορά μεταξύ της h και της h^* καλείται **απόκλιση ενθαλπίας** κι αντιπροσωπεύει τη μεταβολή της ενθαλπίας ενός αερίου με την πίεση υπό δεδομένη θερμοκρασία. Ο υπολογισμός της απόκλισης ενθαλπίας απαιτεί γνώση της P - v - T συμπεριφοράς του αερίου. Αν δεν έχουμε στοιχεία για αυτή, τότε μπορούμε να χρησιμοποιούμε τη σχέση $Pv = ZRT$, όπου Z είναι ο συντελεστής συμπίεστικότητας. Αντικαθιστώντας έχουμε:

$$(h^* - h)_T = -RT^2 \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}$$



$$T = T_{cr}T_R \text{ and } P = P_{cr}P_R$$

$$Z_h = \frac{(\bar{h}^* - \bar{h})_T}{R_u T_{cr}} = T_R^2 \int_0^{P_R} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_R} \right)_{P_R} d(\ln P_R) \quad \text{Συντελεστής απόκλισης ενθαλπίας}$$

Οι τιμές του Z_h συναρτήσει της P_R και της T_R δίνονται γραφικά στο **γενικευμένο διάγραμμα απόκλισης ενθαλπίας**.

Ο Z_h χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της απόκλισης ενθαλπίας ενός αερίου υπό δεδομένες πίεση και θερμοκρασία σε σχέση με την ενθαλπία ενός ιδανικού αερίου υπό την ίδια θερμοκρασία.

$$\left. \begin{aligned} \bar{h}_2 - \bar{h}_1 &= (\bar{h}_2 - \bar{h}_1)_{ideal} - R_u T_{cr} (Z_{h_2} - Z_{h_1}) \\ h_2 - h_1 &= (h_2 - h_1)_{ideal} - RT_{cr} (Z_{h_2} - Z_{h_1}) \end{aligned} \right\} \text{ Σε ιδανικό αέριο μεταξύ των καταστάσεων 1 και 2.}$$

$$(\bar{h}_2 - \bar{h}_1)_{ideal} \quad \text{από πίνακες ιδανικών αερίων}$$

Μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας πραγματικών αερίων

Με βάση τον ορισμό, $\bar{h} = \bar{u} + P\bar{v} = \bar{u} + ZR_u T$:

$$\bar{u}_2 - \bar{u}_1 = (\bar{h}_2 - \bar{h}_1) - R_u (Z_2 T_2 - Z_1 T_1)$$

Μεταβολή της εντροπίας πραγματικών αερίων

Γενική σχέση για την ds

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

Προσέγγιση με βάση το σχήμα:

$$s_2 - s_1 = (s_2 - s_b^*) + (s_b^* - s_2^*) + (s_2^* - s_1^*) + (s_1^* - s_a^*) + (s_a^* - s_1)$$

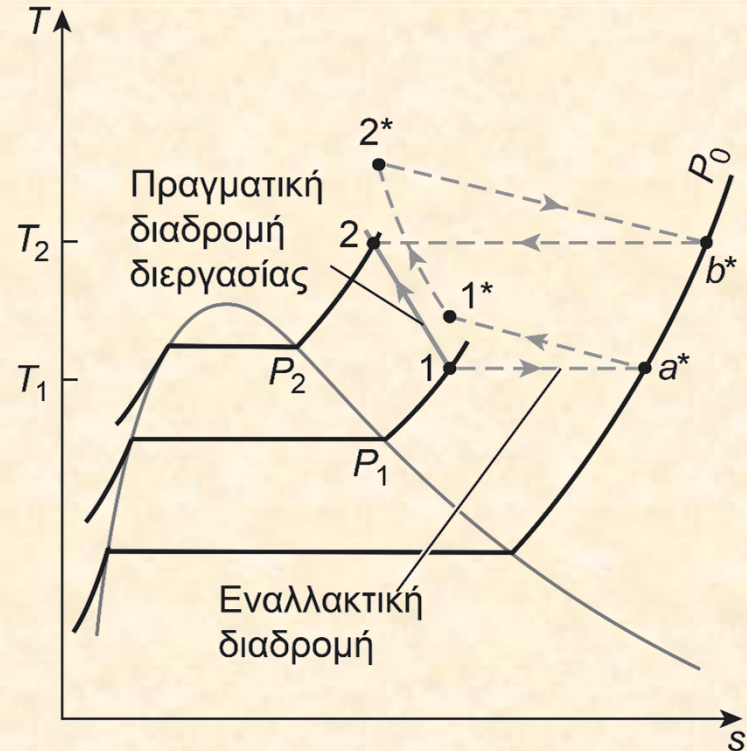
Κατά την ισοθερμοκρασιακή μεταβολή

$$\begin{aligned} (s_P - s_P^*)_T &= (s_P - s_0^*)_T + (s_0^* - s_P^*)_T \\ &= - \int_0^P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP - \int_P^0 \left(\frac{\partial v^*}{\partial T} \right)_P dP \end{aligned}$$

$$v = ZRT/P$$

$$v^* = v_{\text{ideal}} = RT/P$$

$$(s_P - s_P^*)_T = \int_0^P \left[\frac{(1-Z)R}{P} - \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right] dP$$



Εναλλακτική διαδρομή μιας διεργασίας, για την εκτίμηση της μεταβολής της εντροπίας ενός πραγματικού αερίου μεταξύ των καταστάσεων 1 και 2.

$$T = T_{cr}T_R \text{ and } P = P_{cr}P_R$$

$$Z_s = \frac{(\bar{s}^* - \bar{s})_{T,P}}{R_u} = \int_0^{P_R} \left[Z - 1 + T_R \left(\frac{\partial Z}{\partial T_R} \right)_{P_R} \right] d(\ln P_R)$$

Συντελεστής απόκλισης
εντροπίας

$$(\bar{s}^* - \bar{s})_{T,P} \text{ Απόκλιση εντροπίας}$$

Οι τιμές του Z_s συναρτήσει της P_R και της T_R δίνονται γραφικά στο **γενικευμένο διάγραμμα απόκλισης εντροπίας**.

Ο Z_s χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της απόκλισης εντροπίας ενός αερίου υπό δεδομένες πίεση και θερμοκρασία σε σχέση με την εντροπία ενός ιδανικού αερίου υπό την ίδια θερμοκρασία.

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = (\bar{s}_2 - \bar{s}_1)_{ideal} - R_u(Z_{s_2} - Z_{s_1}) \text{ Διεργασία 1 - 2 ιδανικού αερίου}$$

$$s_2 - s_1 = (s_2 - s_1)_{ideal} - R(Z_{s_2} - Z_{s_1}) \text{ (Βάσει των σχέσεων ιδανικού αερίου)}$$

$$(s_2 - s_1)_{ideal}$$

Περίληψη

- Μερικές παράγωγοι & πεπλεγμένες συναρτήσεις
 - ✓ Μερικά διαφορικά
 - ✓ Σχέσεις μερικών διαφορικών
- Σχέσεις Maxwell
- Η εξίσωση Clapeyron
- Γενικές σχέσεις για τα du , dh , ds , c_v και c_p
 - ✓ Μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας
 - ✓ Μεταβολή της ενθαλπίας
 - ✓ Μεταβολή της εντροπίας
 - ✓ Ειδικές θερμότητες c_v και c_p
- Ο συντελεστής Joule – Thomson
- Οι Δh , Δu και Δs των πραγματικών αερίων
 - ✓ Μεταβολή της ενθαλπίας πραγματικών αερίων
 - ✓ Μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας πραγματικών αερίων
 - ✓ Μεταβολή της εντροπίας πραγματικών αερίων