



[119] Θερμοδυναμική Ι

Ιδιότητες Καθαρών Ουσιών

Καθηγητής Γ. Σκόδρας

Περιεχόμενα...

Η διάλεξη που ακολουθεί βασίζεται στα συγγράμματα:

(1) "Θερμοδυναμική για Μηχανικούς", 8η Έκδοση, Y.A. Cengel, M.A. Boles

(2) "Θερμοδυναμική και Προχωρημένη Θερμοδυναμική", Α. Πολυζάκης

(3) "Θερμοδυναμική", M.M. Abbott, H.C. van Ness



Περιεχόμενα...

- ✓ Καθαρή ουσία
- ✓ Πίνακες ιδιοτήτων
- ✓ Συμπεριφορά PVT μιας καθαρής ουσίας
- ✓ Αλλαγές φάσεων καθαρών ουσιών – Εξίσωση Clapeyron
- ✓ Πιέσεις ατμών και λανθάνουσες θερμότητες
- ✓ Ιδιότητες συστημάτων δύο φάσεων
- ✓ Καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων
- ✓ Παράγοντας συμπιεστότητας
- ✓ Άλλες καταστατικές εξισώσεις
- ✓ Συντελεστής κυβικής διαστολής και ισόθερμη συμπιεστότητα στερεών και υγρών
- ✓ Θερμοχωρητικότητες στερεών και υγρών
- ✓ Θερμοχωρητικότητες αερίων
- ✓ Υπολογισμός θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για συστήματα PVT
- ✓ Θερμοδυναμικά διαγράμματα και πίνακες συστημάτων PVT

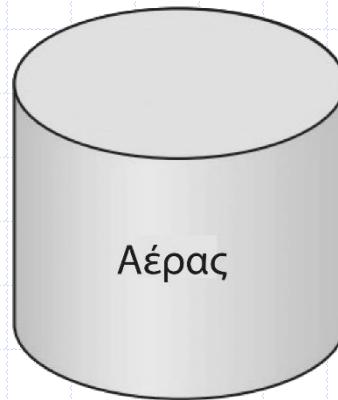
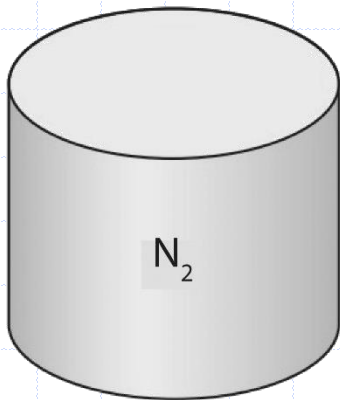


Καθαρή ουσία...

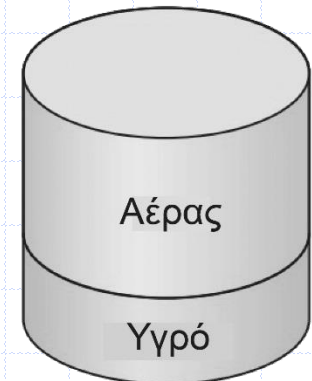


Καθαρή ουσία...

- ❑ **Καθαρή ουσία:** είναι μια ουσία που έχει εξ' ολοκλήρου σταθερή χημική σύσταση
- ❑ Ο αέρας είναι μείγμα διαφόρων αερίων, αλλά θεωρείται ότι είναι καθαρή ουσία



(α) H_2O



(β) Αέρας

Το άζωτο κι ο αέρας σε αέρια μορφή είναι καθαρές ουσίες

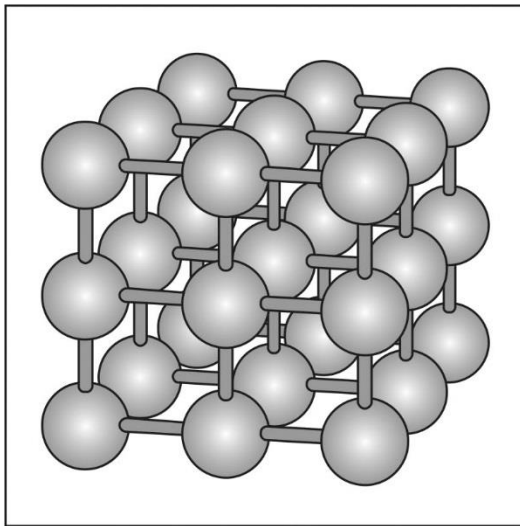
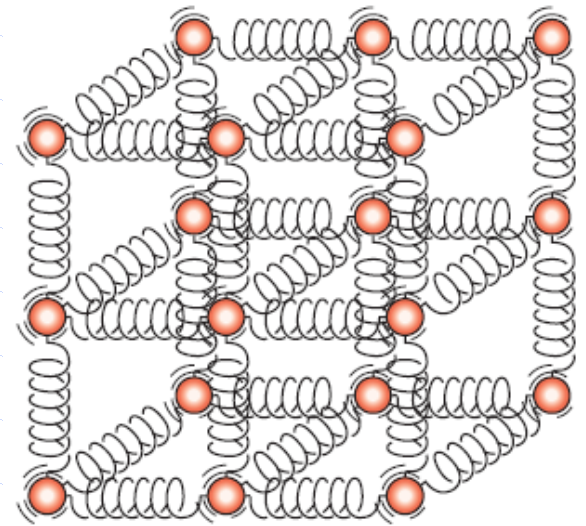
Ένα μείγμα νερού & υδατμών είναι μια καθαρή ουσία, αλλά ένα μείγμα υγρού και αέριου αέρα δεν είναι



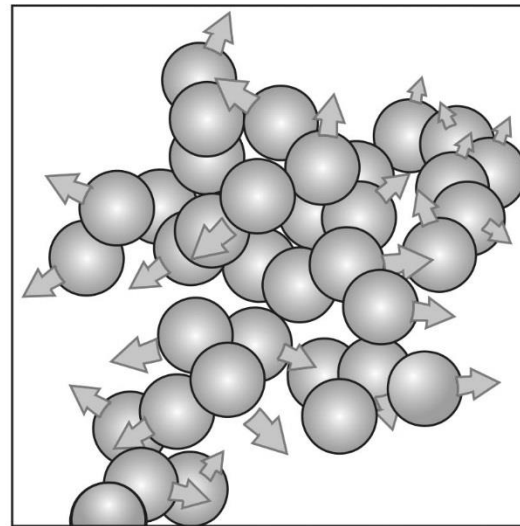
Καθαρή ουσία...

Φάσεις των καθαρών ουσιών...

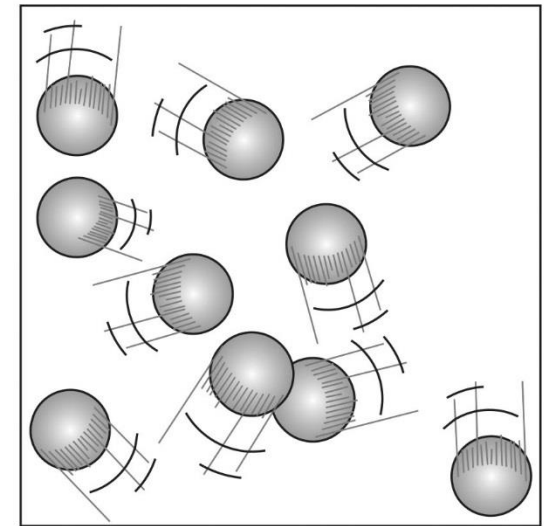
Στη στερεά φάση, τα μόρια διατηρούνται στις θέσεις του μέσω ισχυρών ενδομοριακών ελαστικών δυνάμεων



(α)



(β)



(γ)

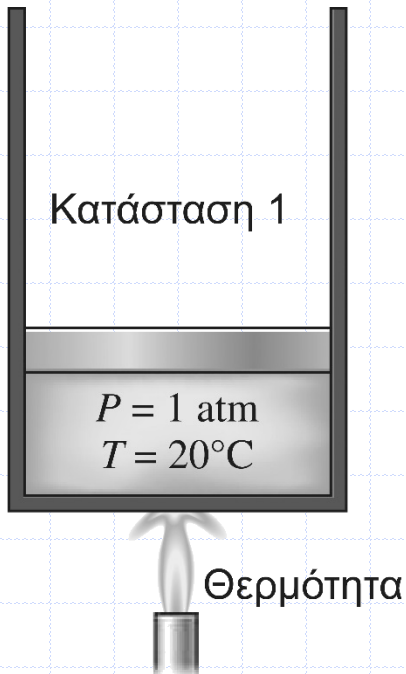
Διάταξη των μορίων στη στερεά φάση (α), στην υγρή φάση (β) και στην αέρια φάση (γ)



Καθαρή ουσία...

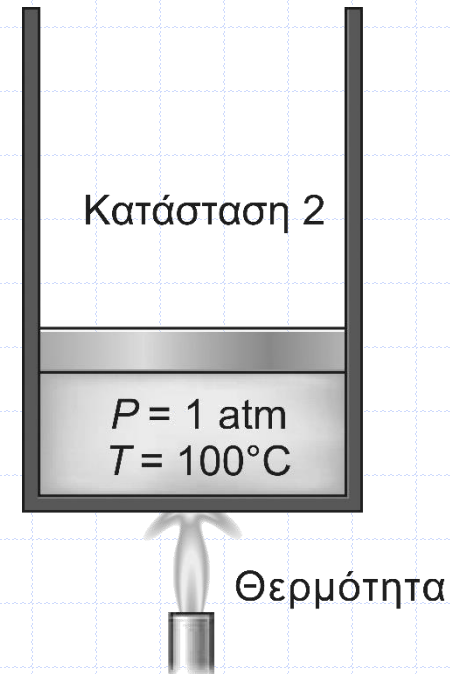
Διεργασίες αλλαγής φάσης των καθαρών ουσιών...

Υπόψυκτο υγρό (1): είναι μια κατάσταση, κατά την οποία *δεν* επίκειται η ατμοποίηση



Υπό πίεση 1atm και θερμοκρασία 20°C, το νερό είναι υπόψυκτο υγρό

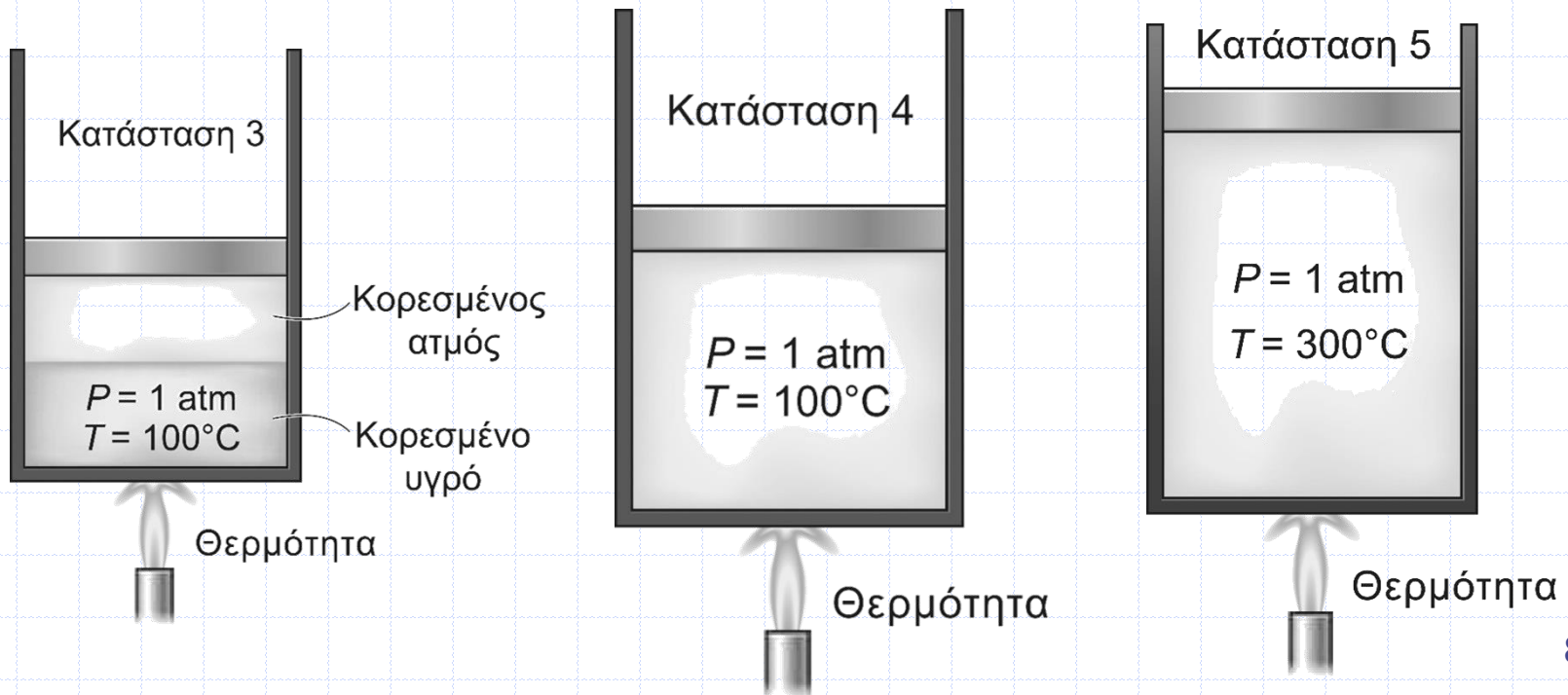
Κορεσμένο υγρό (2): είναι μια κατάσταση, κατά την οποία *επίκειται* η ατμοποίηση



Υπό πίεση 1atm και θερμοκρασία 100°C, το νερό είναι κορεσμένο υγρό

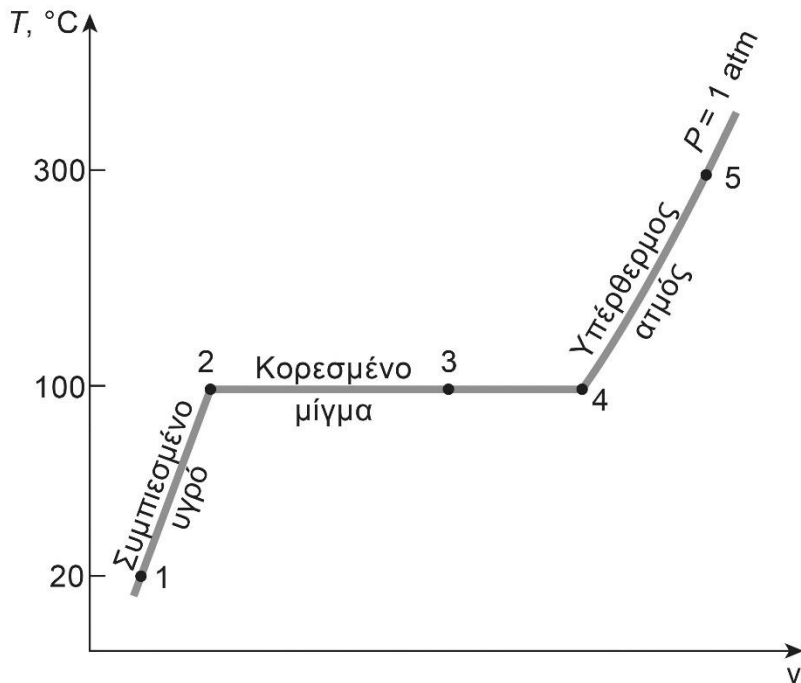
Καθαρή ουσία...

- ❑ **Διφασικό μείγμα (3)**: είναι μια κατάσταση, κατά την οποία η υγρή κι η αέρια φάση συνυπάρχουν σε ισορροπία.
- ❑ **Κορεσμένος ατμός (4)**: είναι μια κατάσταση, κατά την οποία *επίκειται η συμπύκνωση*.
- ❑ **Υπέρθερμος ατμός (5)**: είναι μια κατάσταση, κατά την οποία *δεν επίκειται η συμπύκνωση*. (δηλαδή, δεν είναι κορεσμένος ατμός)



Καθαρή ουσία...

- Αν η όλη διαδικασία μεταξύ των καταστάσεων 1 ως 5 αντιστραφεί, ψύχοντας το νερό υπό σταθερή πίεση, τότε το νερό θα επιστρέψει στην κατάσταση 1, ακολουθώντας την ίδια διαδρομή
- Καθώς θα κινείται κατά μήκος της αντίστροφης διεργασίας, η ποσότητα θερμότητας που θα απελευθερώνεται θα είναι ακριβώς ίση με τη θερμότητα που προστέθηκε κατά τη διεργασία της θέρμανσης



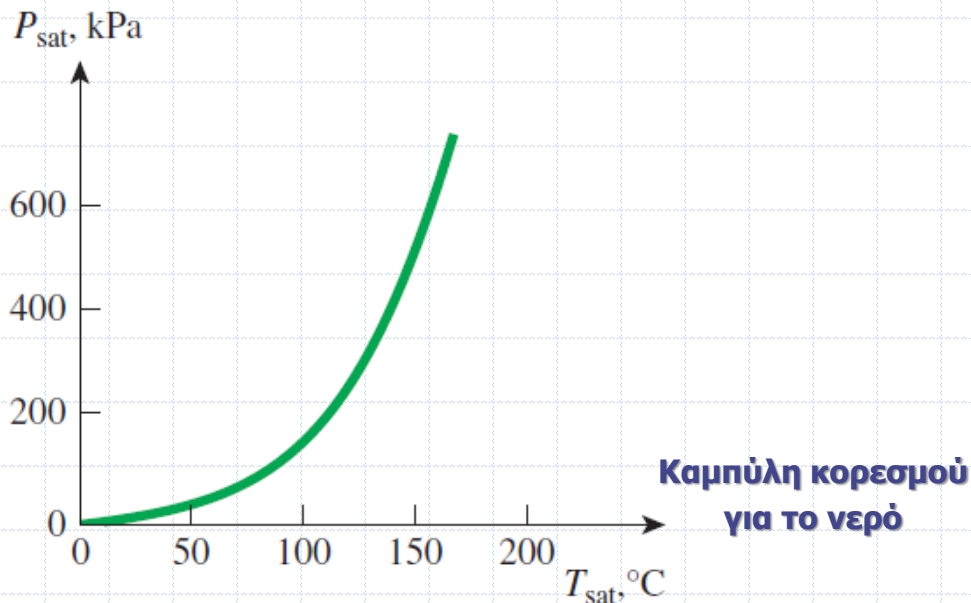
Απεικόνιση της ισόθλιπτης θέρμανσης του νερού σε διάγραμμα $T-v$

Καθαρή ουσία...

Θερμοκρασία και πίεση κορεσμού

- Η θερμοκρασία βρασμού του νερού εξαρτάται από την πίεση. Έτσι, για δεδομένη πίεση, είναι δεδομένη κι η θερμοκρασία βρασμού
Το νερό βράζει υπό θερμοκρασία 100°C και πίεση 1 atm
- **Θερμοκρασία Κορεσμού T_{sat}** : είναι η θερμοκρασία αλλαγής φάσης μιας καθαρής ουσίας υπό δεδομένη πίεση
- **Πίεση κορεσμού P_{sat}** : είναι η πίεση αλλαγής φάσης μιας καθαρής ουσίας υπό δεδομένη θερμοκρασία

Πίεση κορεσμού (βρασμού) του νερού για διάφορες θερμοκρασίες.



$T, ^\circ\text{C}$	P_{sat}, kPa
-10	0,26
-5	0,40
0	0,61
5	0,87
10	1,23
15	1,71
20	2,34
25	3,17
30	4,25
40	7,39
50	12,35
100	101,4
150	476,2
200	1555,0
250	3976,0
300	8588,0

Καθαρή ουσία...

❑ **Λανθάνουσα θερμότητα:** είναι η ποσότητα της ενέργειας που απορροφάται ή αποδίδεται κατά την αλλαγή φάσης

Μεταβολή της κανονικής ατμοσφαιρικής πίεσης και της θερμοκρασίας βρασμού (κορεσμού) του νερού με το υψόμετρο.

❑ **Λανθάνουσα θερμότητα τήξης:** είναι η ποσότητα της ενέργειας που απορροφάται κατά την τήξη και ισοδυναμεί με την ποσότητα της ενέργειας που αποδίδεται κατά την πήξη

❑ **Λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης:** είναι η ποσότητα της ενέργειας που απορροφάται κατά την ατμοποίηση και ισοδυναμεί με την ποσότητα της ενέργειας που αποδίδεται κατά τη συμπύκνωση

Υψόμετρο <i>m</i>	Ατμοσφαιρική Πίεση <i>kPa</i>	Θερμοκρασία Βρασμού <i>°C</i>
0	101,33	100,0
1.000	89,55	96,5
2.000	79,50	93,3
5.000	54,05	83,3
10.000	26,50	66,3
20.000	5,53	34,7

❑ Η αριθμητική τιμή των λανθανουσών θερμοτήτων εξαρτάται από τη θερμοκρασία ή την πίεση υπό την οποία πραγματοποιείται η αλλαγή φάσης

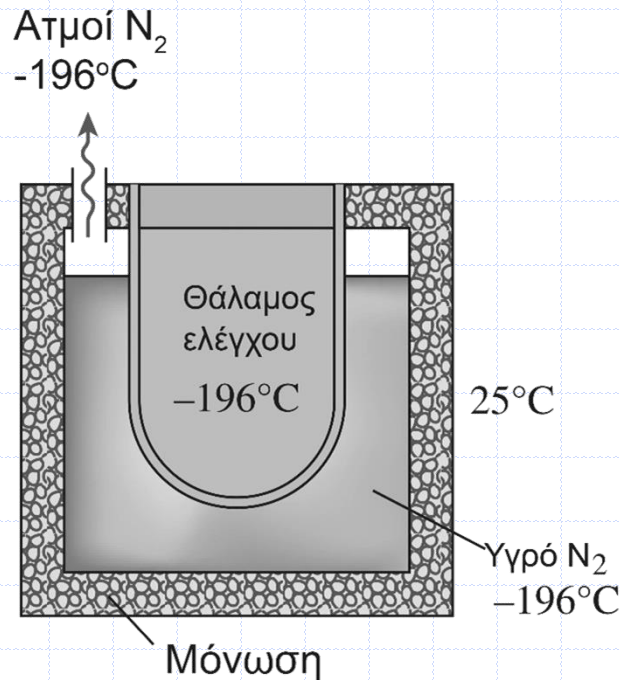
❑ Υπό πίεση 1atm, η λανθάνουσα θερμότητα τήξης του νερού είναι 333,7kJ/kg κι η λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης είναι 2.256,5kJ/kg

❑ Η ατμοσφαιρική πίεση, άρα κι η θερμοκρασία βρασμού του νερού, μειώνεται με το υψόμετρο



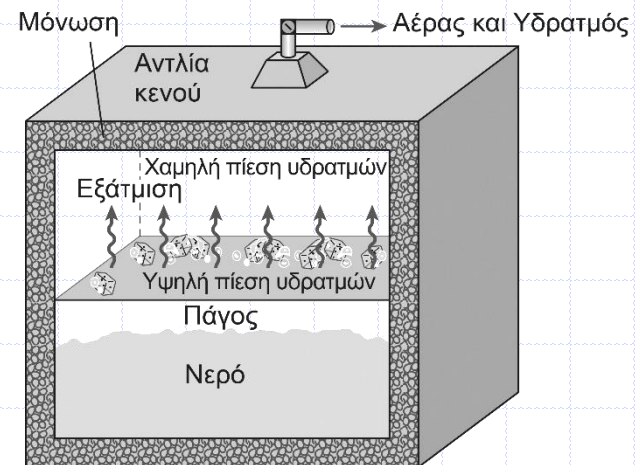
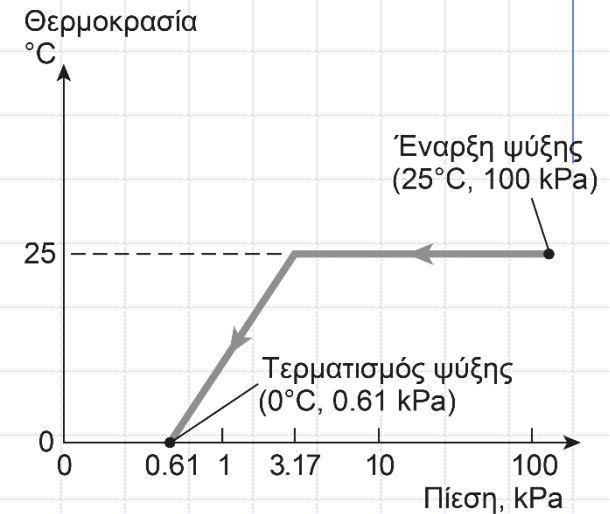
Καθαρή ουσία...

Συνέπειες της εξάρτησης των T_{sat} και P_{sat}

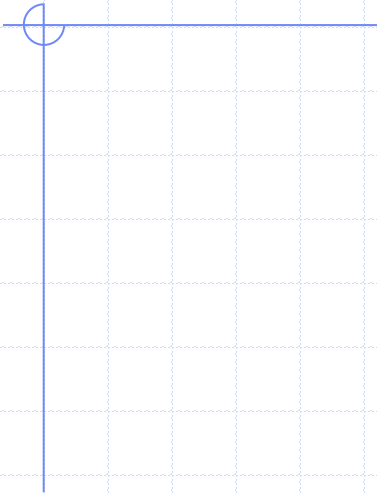


Η θερμοκρασία του υγρού αζώτου, όταν είναι εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα, παραμένει σταθερή στους $-196^\circ C$, επομένως κι ο θάλαμος ελέγχου παραμένει υπό θερμοκρασία $-196^\circ C$

Μεταβολή της θερμοκρασίας των φρούτων και των λαχανικών ως προς την πίεση, κατά τη διάρκεια ψύξης κενού από τους $25^\circ C$ ως τους $0^\circ C$



Παραγωγή πάγου (1775)



Πίνακες ιδιοτήτων...



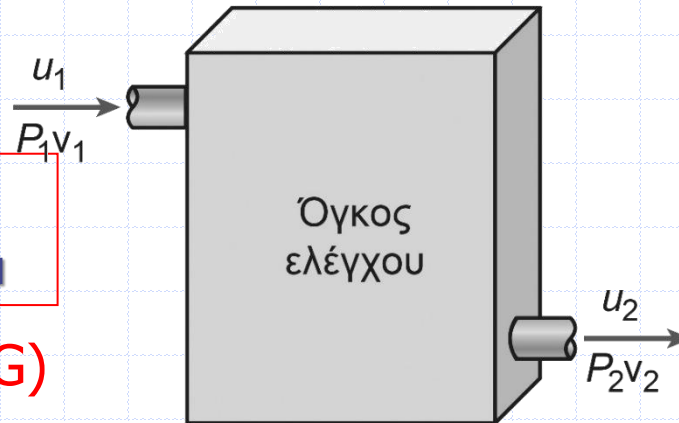
Πίνακες ιδιοτήτων...

- Για τις περισσότερες ουσίες, οι σχέσεις μεταξύ των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων είναι πολύ περίπλοκες ώστε να μπορούν να παρασταθούν από απλές σχέσεις. Έτσι, οι ιδιότητες συχνά παρουσιάζονται υπό μορφή πινάκων
- Κάποιες θερμοδυναμικές ιδιότητες μετρούνται εύκολα, αλλά άλλες όχι, απαιτώντας τον υπολογισμό τους βάσει των σχέσεων που τις συνδέουν με μετρήσιμες ιδιότητες
- Τα αποτελέσματα τέτοιων μετρήσεων και υπολογισμών παρουσιάζονται εύχρηστα σε πίνακες

**Ενθαλπία: μια
συνδυαστική ιδιότητα**

$$h = u + Pv \quad (\text{kJ/kg})$$

$$H = U + PV \quad (\text{kJ})$$



$\text{kPa} \cdot \text{m}^3 \equiv \text{kJ}$
$\text{kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \equiv \text{kJ/kg}$
$\text{bar} \cdot \text{m}^3 \equiv 100 \text{ kJ}$
$\text{MPa} \cdot \text{m}^3 \equiv 1000 \text{ kJ}$
$\text{psi} \cdot \text{ft}^3 \equiv 0.18505 \text{ Btu}$



Πίνακες ιδιοτήτων...

□ Καταστάσεις κορεσμένου υγρού & κορεσμένου ατμού

Θερ/σια °C T	Πίεση κορε- σμού kPa P_{sat}	Ειδικός όγκος m^3/kg	
		Κορ. υγρό v_f	Κορ. ατμός v_g
85	57.868	0.001032	2.8261
90	70.183	0.001036	2.3593
95	84.609	0.001040	1.9808

↑
Ειδική
θερμοκρασία

↑
Ειδικός
όγκος
κορεσμένου
υγρού

↑
Ειδικός
όγκος
κορεσμένου
ατμού

↑
Αντίστοιχη
πίεση
κορεσμού

v_f = ειδικός όγκος κορεσμένου υγρού

v_g = ειδικός όγκος κορεσμένου ατμού

v_{fg} = διαφορά μεταξύ των v_g και v_f ($v_{fg} = v_g - v_f$)

□ **Πίνακας A-4:** Πίνακας θερμοκρασίας ιδιοτήτων κορεσμού

□ **Πίνακας A-5:** Πίνακας πίεσης ιδιοτήτων κορεσμού

Ενθαλπία ατμοποίησης, h_{fg}

(Λανθάνουσα θερμότητα

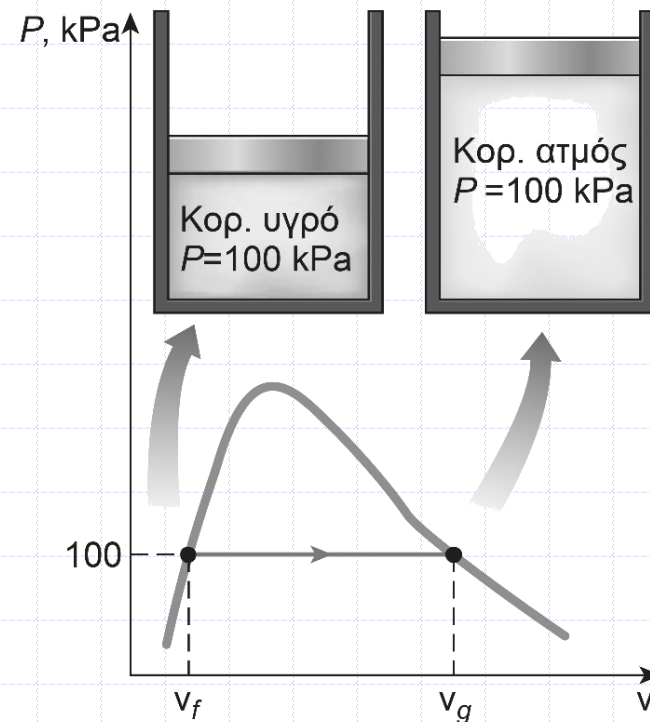
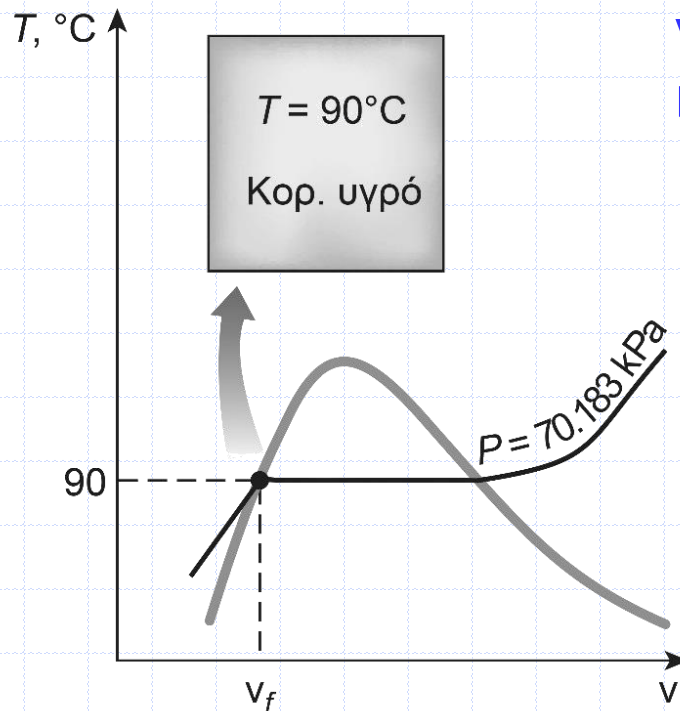
ατμοποίησης): είναι η ποσότητα της ενέργειας που απαιτείται για την ατμοποίηση μιας μονάδας μάζας κορεσμένου υγρού υπό δεδομένη θερμοκρασία ή πίεση



Πίνακες ιδιοτήτων...

Παραδείγματα:

Καταστάσεις κορεσμένου υγρού και κορεσμένου ατμού νερού στα διαγράμματα $T-v$ και $P-v$

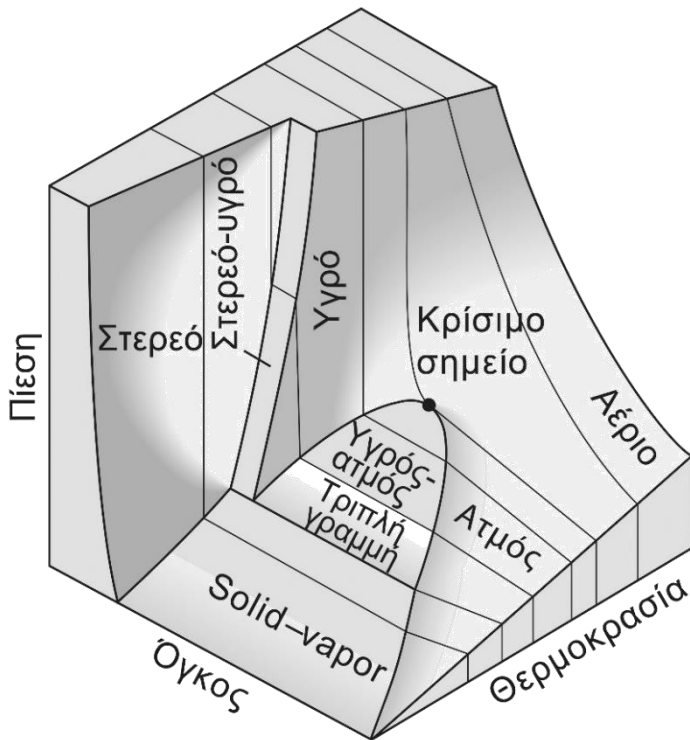


***Συμπεριφορά PVT μιας
καθαρής ουσίας...***

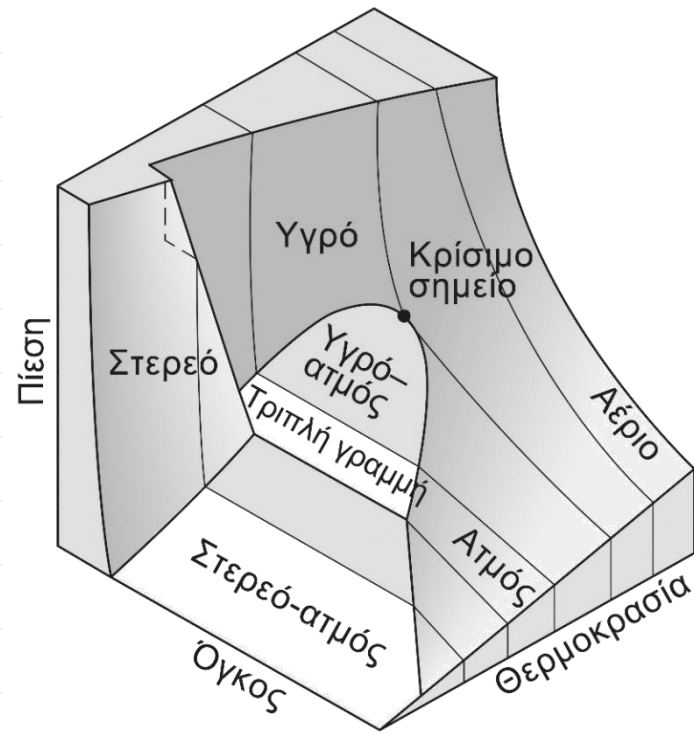


Συμπεριφορά PVT μιας καθαρής ουσίας...

- Οι επιφάνειες $P-v-T$ προσφέρουν πλούσιες πληροφορίες, όμως στην πράξη είναι πιο εύχρηστο να εργάζεται κανείς με δισδιάστατα διαγράμματα όπως τα $P-v$, $P-T$ και $T-v$



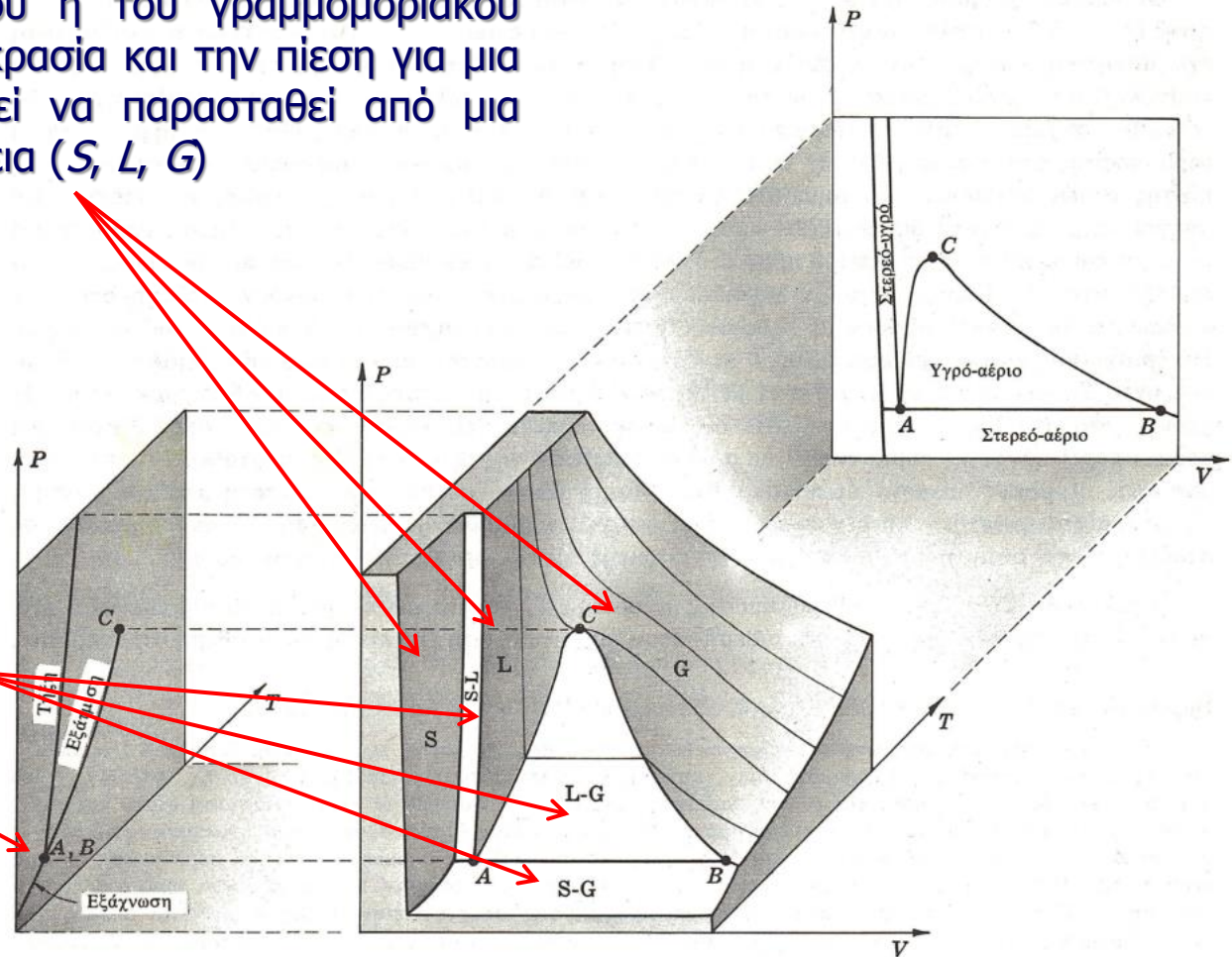
Επιφάνεια $P-v-T$ ουσίας που συστέλλεται κατά την πήξη της



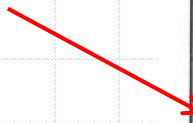
Επιφάνεια $P-v-T$ ουσίας που διαστέλλεται κατά την πήξη της

Συμπεριφορά PVT μιας καθαρής ουσίας...

Η σχέση του ειδικού ή του γραμμομοριακού όγκου με την θερμοκρασία και την πίεση για μια καθαρή ουσία μπορεί να παρασταθεί από μια τρισδιάστατη επιφάνεια (S, L, G)



Περιοχές συνύπαρξης δύο φάσεων – Στο διάγραμμα $P - T$ προβάλλονται ως γραμμές που συναντώνται στο **τριπλό σημείο**



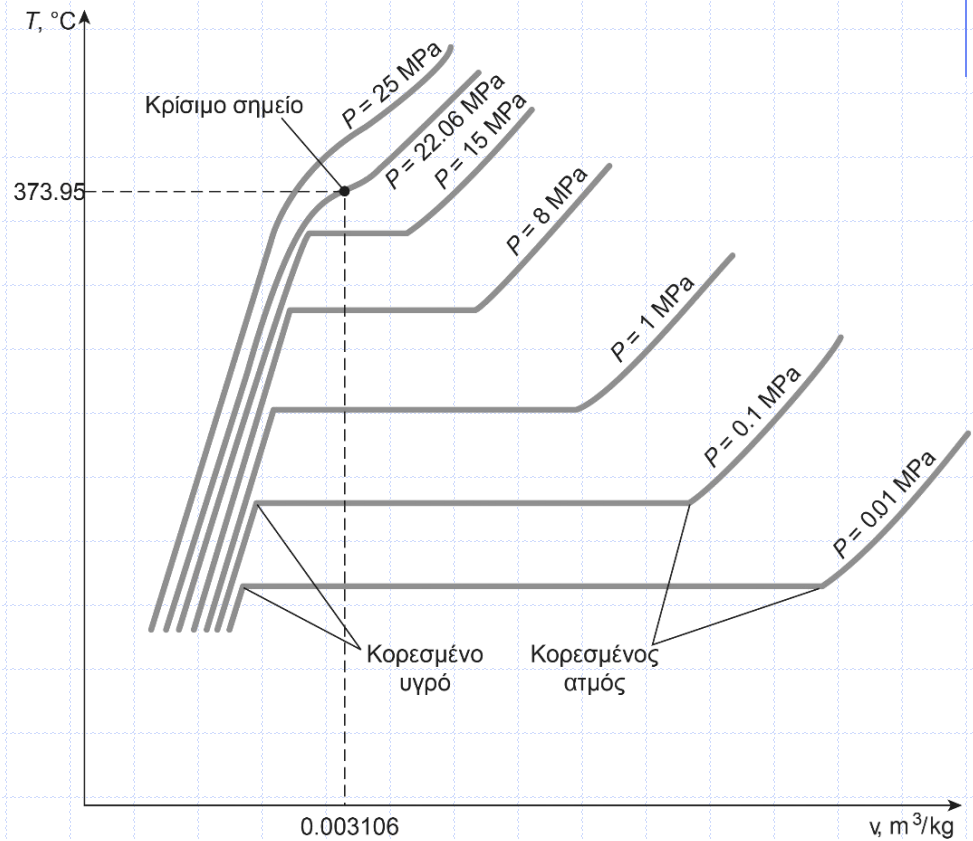
Η γραμμή AB αντιστοιχεί στην συνύπαρξη των τριών φάσεων και στο διάγραμμα PT προβάλλεται σε ένα σημείο – **Τριπλό Σημείο**



Συμπεριφορά PVT μιας καθαρής ουσίας...

Διαγράμματα ιδιοτήτων για διεργασίες αλλαγής φάσης

Οι μεταβολές των ιδιοτήτων κατά τη διάρκεια μεταβολών αλλαγής φάσης είναι ευκολότερα κατανοητές με χρήση διαγραμμάτων, όπως τα $T-v$, $P-v$ και $P-T$ για καθαρές ουσίες

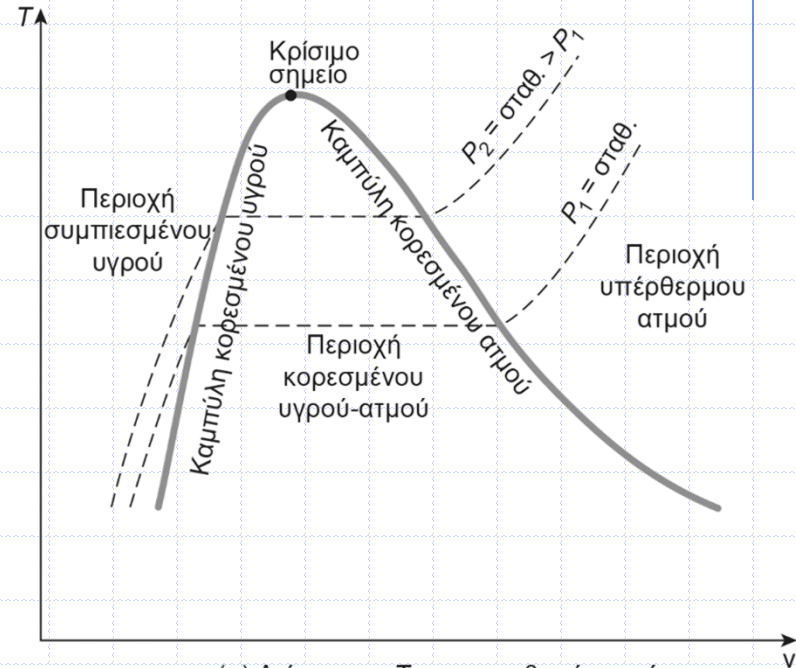


Διάγραμμα $T-v$ για το νερό



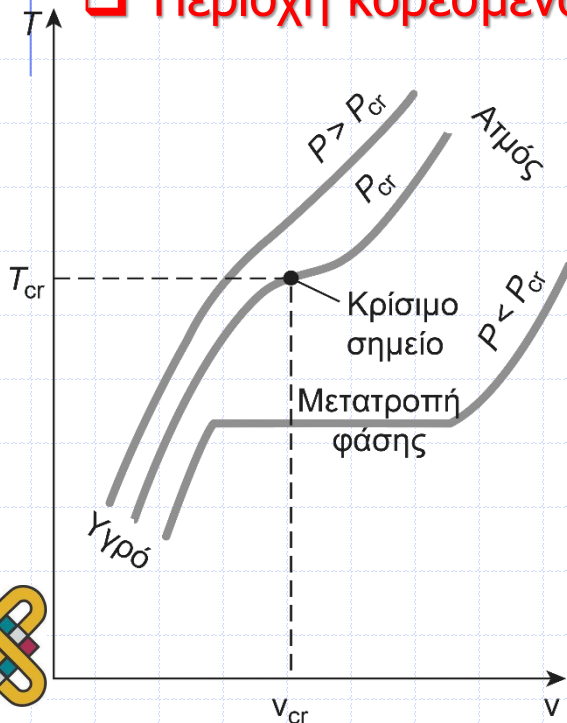
Συμπεριφορά PVT μιας καθαρής ουσίας...

- ❑ Καμπύλη κορεσμένου υγρού
- ❑ Καμπύλη κορεσμένου ατμού
- ❑ Περιοχή υπόψυκτου (συμπιεσμένου) υγρού
- ❑ Περιοχή υπέρθερμου ατμού
- ❑ Περιοχή κορεσμένου υγρού - ατμού



(α) Διάγραμμα T-v μιας καθαρής ουσίας

Διάγραμμα T-u για το νερό

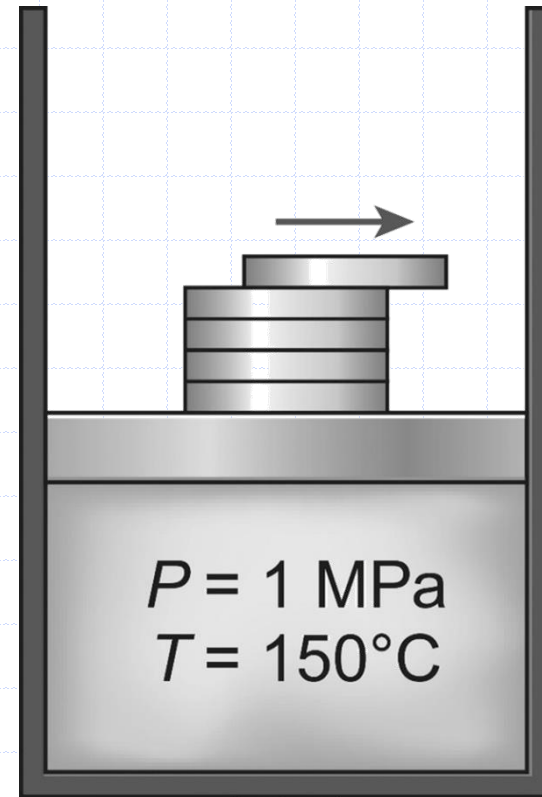
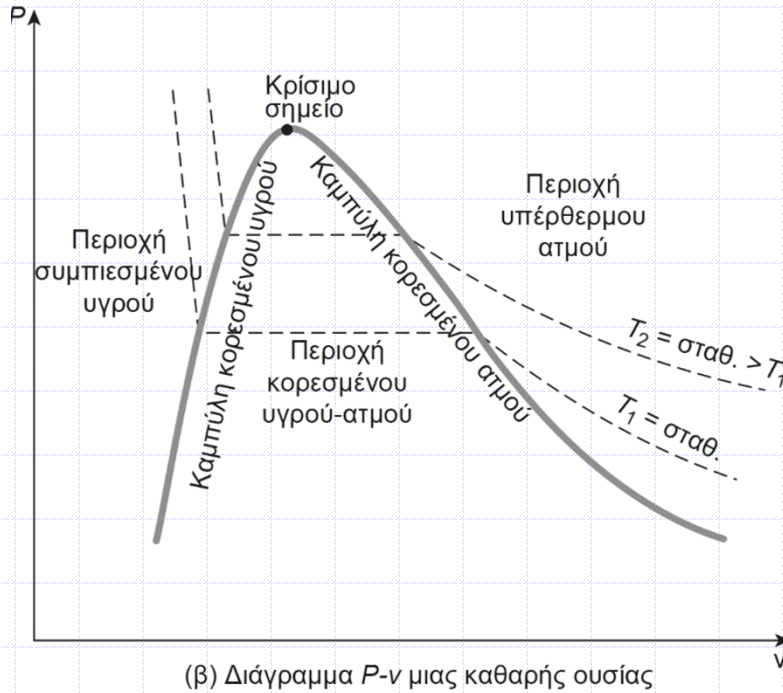


Σε υπερκρίσιμες πιέσεις ($P > P_{cr}$), δεν υπάρχει κάποια ευκρινής διεργασία αλλαγής φάσης

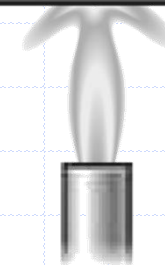
Κρίσιμο σημείο: εκεί όπου ταυτίζονται οι καταστάσεις κορεσμένου υγρού και κορεσμένου ατμού



Συμπεριφορά PVT μιας καθαρής ουσίας...



Σε μια διάταξη κυλίνδρου – εμβόλου, η πίεση μπορεί να ελαττωθεί αφαιρώντας ένα βαριδί από το έμβολο



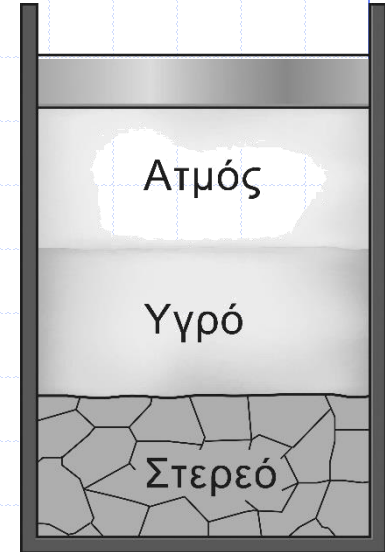
Θερμότητα



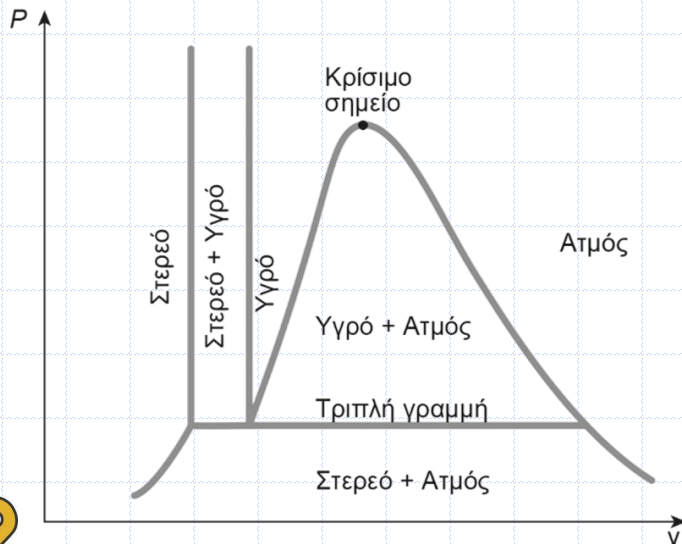
Συμπεριφορά PVT μιας καθαρής ουσίας...

**Επέκταση των
διαγραμμάτων στη στερεά
φάση**

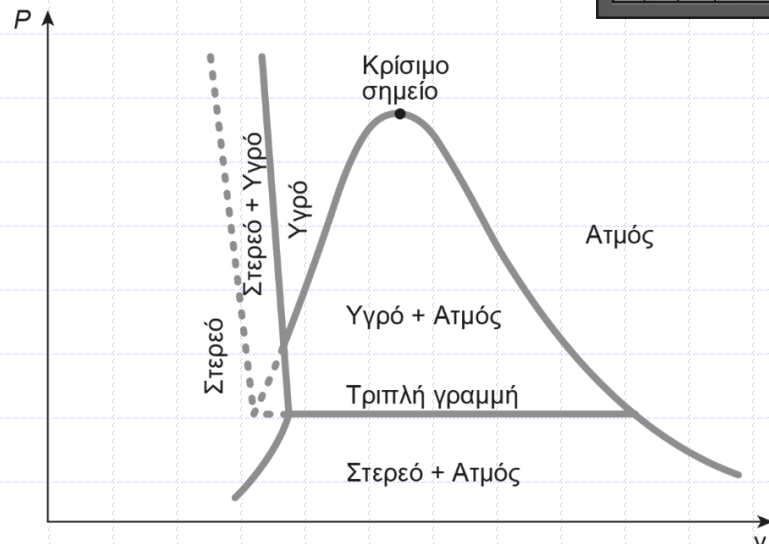
Για το νερό:
 $T_{tp} = 0,01^{\circ}\text{C}$
 $P_{tp} = 0,6117 \text{ kPa}$



Στο τριπλό σημείο, οι τρεις φάσεις
συνυπάρχουν σε ισορροπία



(α) Διάγραμμα P-v μιας ουσίας η οποία συστέλλεται κατά την πήξη



(β) Διάγραμμα P-v μιας ουσίας η οποία διαστέλλεται κατά την πήξη (π.χ. νερό)

Το σημείο **C** είναι το **κρίσιμο σημείο** που παριστάνει την μεγαλύτερη πίεση και την μεγαλύτερη θερμοκρασία στην οποία μπορούν να συνυπάρχουν υγρό και αέριο σε ισορροπία (ρευστή)

Μια ουσία σε συνθήκες πάνω από τις κρίσιμες (T_c, P_c) δεν μπορεί να σταθεροποιηθεί με ελάττωση της θερμοκρασίας, υπό σταθερή πίεση, ούτε με ελάττωση της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία

Η γραμμή υγροποίησης 23 (τήξης) κανονικά έχει θετική κλίση (για ορισμένες ουσίες έχει αρνητική κλίση, πχ. νερό)

Οι συνεχείς γραμμές παριστάνουν όρια φάσεων

Οι γραμμές 12 και 2C παριστάνουν τις πιέσεις ατμών του στερεού και του υγρού

Ένα υγρό μπορεί να εξατμιστεί με μείωση της πίεσης

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις δεν μπορεί να γίνει σαφής διαχωρισμός μεταξύ της υγρής και αέριας φάσης (περιοχή ρευστού)



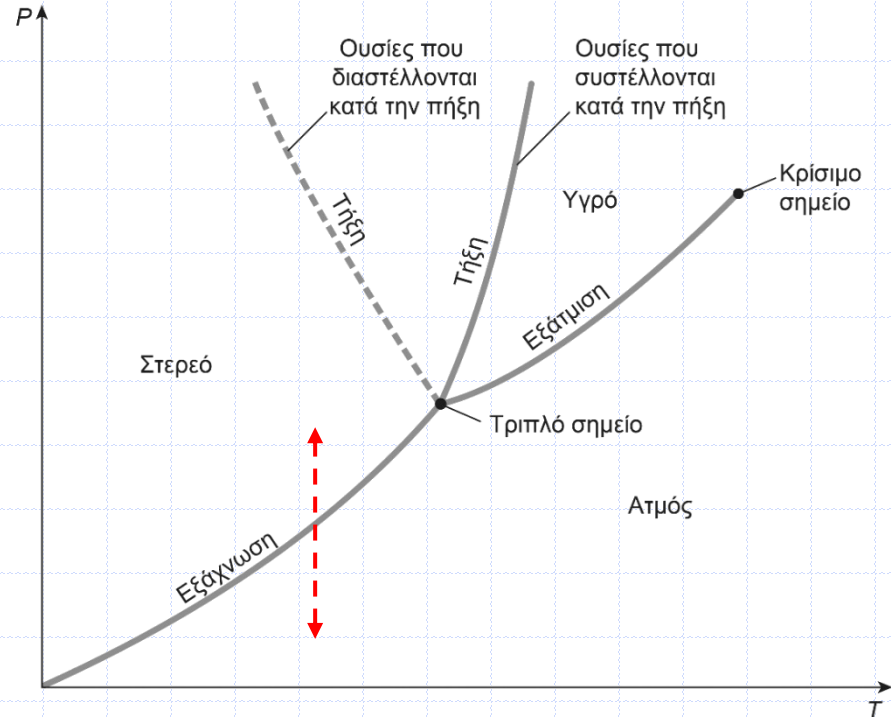
Διάγραμμα PT καθαρής ουσίας

Ένα αέριο μπορεί να υγροποιηθεί με μείωση της θερμοκρασίας με σταθερή πίεση



Συμπεριφορά PVT μιας καθαρής ουσίας...

Διάγραμμα φάσεων



Διάγραμμα $P - T$ καθαρών ουσιών

Εξάχνωση: μετάβαση από τη στερεά φάση κατ' ευθείαν στην αέρια

Υπό χαμηλές πιέσεις (κάτω του τριπλού σημείου), τα στερεά εξαχνώνονται προς την αέρια φάση, χωρίς ενδιάμεσα να τηχθούν



- Μια ουσία που βρίσκεται σε θερμοκρασία και πίεση μεγαλύτερες από τις κρίσιμες (T_c , P_c) ονομάζεται "**ρευοτή**" γιατί δεν μπορεί να σταθεροποιηθεί (υγροποιηθεί) με ελάττωση της θερμοκρασίας σε σταθερή πίεση ούτε να εξατμιστεί με ελάττωση της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία
- "**Ατμός**" είναι ένα αέριο σε θερμοκρασίες κάτω από την T_c και μπορεί επομένως να συμπυκνωθεί είτε με ελάττωση της θερμοκρασίας σε σταθερή πίεση είτε με αύξηση της πίεσης σε σταθερή θερμοκρασία

Κρίσιμο σημείο: εκεί όπου ταυτίζονται οι καταστάσεις κορεσμένου υγρού και κορεσμένου ατμού

Κρίσιμο σημείο
(P_c, V_c)

Η κρίσιμη ισόθερμη, T_c , διέρχεται από το κρίσιμο σημείο

Κατακόρυφες ισόθερμες, επειδή τα υγρά είναι ασυμπιεστά

Σχέση όγκου-πίεσης για κορεσμένο υγρό

Για $T_i > T_c$ οι ισόθερμες διέρχονται πάνω από το T_c

Για $T_i < T_c$ οι ισόθερμες διέρχονται (ως οριζόντιες) κάτω από το T_c

Τα οριζόντια τμήματα των ισόθερμων μειώνονται καθώς η θερμοκρασία τείνει προς την T_c



Ατμός

Υγρό

Ατμός - υγρό
(κορεσμένα) σε ισορροπία

Σχέση όγκου-πίεσης για κορεσμένο ατμό

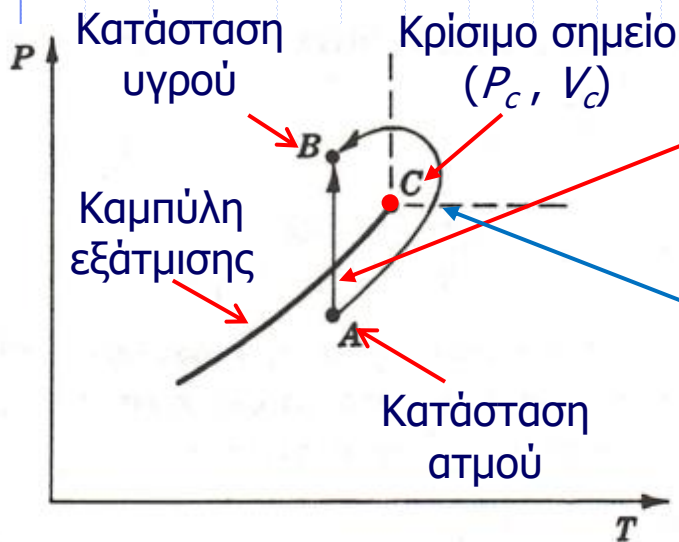


Συμπεριφορά PVT μιας καθαρής ουσίας...

Παράδειγμα 1

Εξηγείστε πως είναι δυνατή η υγροποίηση ενός ατμού χωρίς συμπύκνωση

Όταν ένας ατμός συμπυκνώνεται, ακολουθεί μια απότομη αλλαγή φάσης, που χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη μηνίσκου, γεγονός που μπορεί να συμβεί μόνο όταν τμηθεί η καμπύλη εξάτμισης



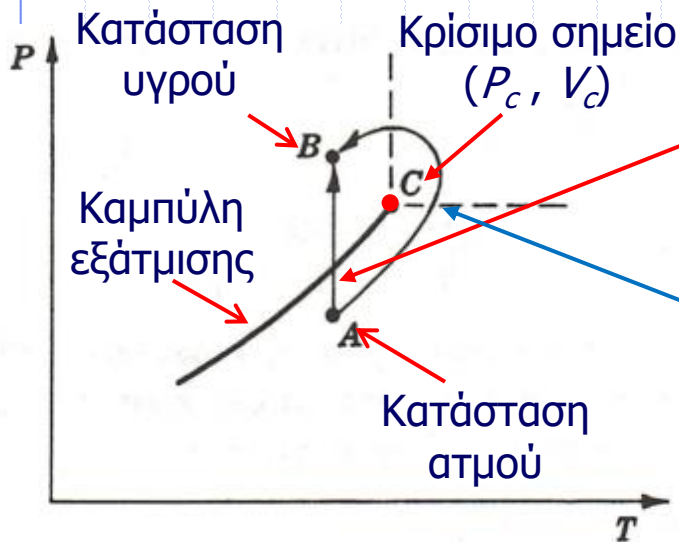
- Αν η πίεση του ατμού αυξηθεί, με σταθερή θερμοκρασία, ακολουθείται η κατακόρυφη γραμμή AB
 - ✓ Στο σημείο που διασταυρώνεται με την καμπύλη εξάτμισης συμβαίνει υγροποίηση, σε σταθερή πίεση
- Εναλλακτικά μπορεί να ακολουθηθεί διαδρομή γύρω από το κρίσιμο σημείο C, χωρίς να διασταυρώνεται με την καμπύλη εξάτμισης
 - ✓ Στην περίπτωση αυτή η μετάβαση από τον ατμό στο υγρό είναι σταδιακή και σε κανένα σημείο δεν παρατηρείται ξαφνική αλλαγή ιδιοτήτων

Συμπεριφορά PVT μιας καθαρής ουσίας...

Παράδειγμα 1

Εξηγείστε πως είναι δυνατή η υγροποίηση ενός ατμού χωρίς συμπύκνωση

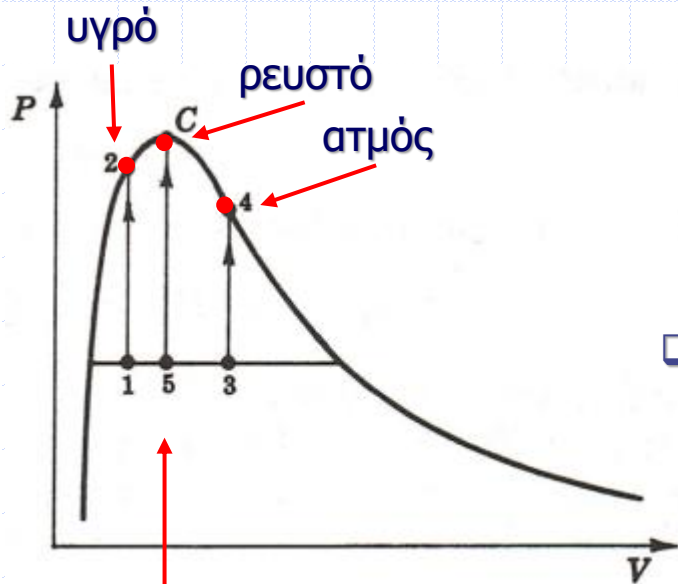
Όταν ένας ατμός συμπυκνώνεται, ακολουθεί μια απότομη αλλαγή φάσης, που χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη μηνίσκου, γεγονός που μπορεί να συμβεί μόνο όταν τμηθεί η καμπύλη εξάτμισης



- Αν η πίεση του ατμού αυξηθεί, με σταθερή θερμοκρασία, ακολουθείται η κατακόρυφη γραμμή AB
 - ✓ Στο σημείο που διασταυρώνεται με την καμπύλη εξάτμισης συμβαίνει υγροποίηση, σε σταθερή πίεση
- Εναλλακτικά μπορεί να ακολουθηθεί διαδρομή γύρω από το κρίσιμο σημείο C , χωρίς να διασταυρώνεται με την καμπύλη εξάτμισης
 - ✓ Στην περίπτωση αυτή η μετάβαση από τον ατμό στο υγρό είναι σταδιακή και σε κανένα σημείο δεν παρατηρείται ξαφνική αλλαγή ιδιοτήτων

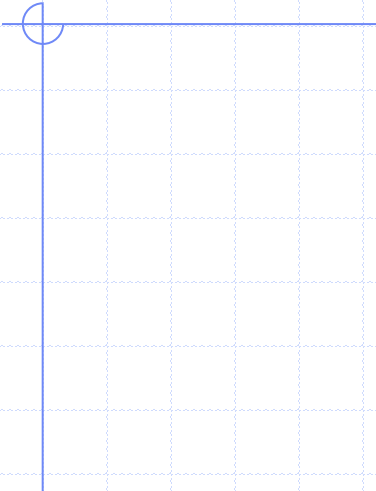
Παράδειγμα 2

Περιγράψτε τι θα παρατηρηθεί, αν μια καθαρή ουσία θερμανθεί σ' ένα κλειστό σωλήνα, όπως φαίνεται στις τρεις διαδρομές του σχήματος



1, 2, 3
διαφορετικά
γεμίσματα

- ❑ Θερμαίνοντας με σταθερό όγκο κατά μήκος της γραμμής 1–2 ο μηνίσκος, που χωρίζει την υγρή από την αέρια φάση, αναγκάζεται να ανέβει μέχρι το σημείο 2, που σημαίνει ότι το υγρό έχει ανέβει στην κορυφή του σωλήνα, που είναι γεμάτος με υγρό
 - ✓ Συνεπώς, ξεκινώντας από το σημείο 1 η θέρμανση αναγκάζει το υγρό να εκτονωθεί τόσο ώστε να γεμίσει τον σωλήνα αναγκάζοντας τον ατμό να συμπυκνωθεί
- ❑ Θερμαίνοντας σε σταθερό όγκο κατά μήκος της γραμμής 3–4 ο μηνίσκος αναγκάζεται να πέσει στο σημείο 4, που σημαίνει ότι ο ατμός έφθασε στον πυθμένα του σωλήνα, που είναι γεμάτος με ατμό
 - ✓ Στην διεργασία αυτή το υγρό ατμοποιείται πιο γρήγορα από ότι εκτονώνεται και τελικά ο σωλήνας περιέχει μόνο ατμό
- ❑ Θερμαίνοντας από το ενδιάμεσο σημείο 5 κατά μήκος της γραμμής 5–C προκύπτει διαφορετικό αποτέλεσμα, καθώς το υγρό εκτονώνεται και εξατμίζεται σε ίσα ποσά και ο μηνίσκος δεν κινείται προς καμιά κατεύθυνση, και εξαφανίζεται καθώς προσεγγίζεται το κρίσιμο σημείο
 - ✓ Ο σωλήνας δεν περιέχει ούτε υγρό, ούτε ατμό, αλλά ρευστό

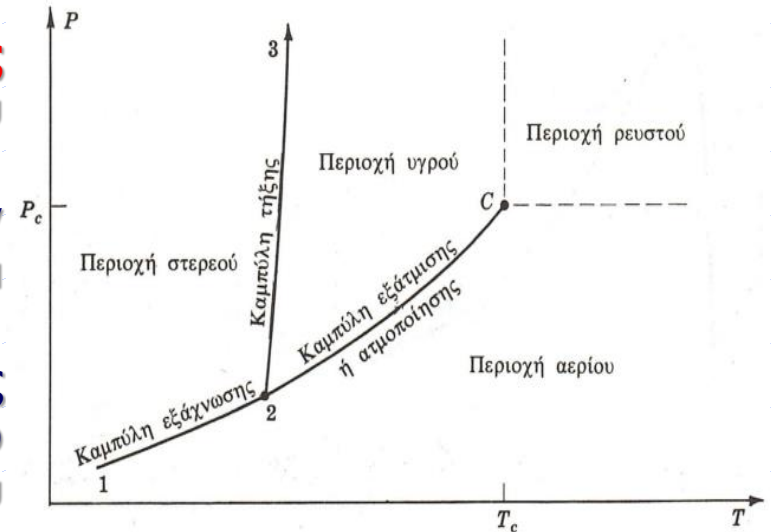


***Αλλαγές φάσεων καθαρών
ουσιών – Εξίσωση Clapeyron...***



Αλλαγές φάσεων καθαρών ουσιών – Εξίσωση Clapeyron...

- ✓ **Αλλαγή ή μετασχηματισμός φάσης** συμβαίνει όταν μια από τις γραμμές του διαγράμματος διασταυρώνεται
- ✓ Οι μεταβολές φάσεων καθαρών ουσιών συμβαίνουν σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση
- ✓ Στις μεταβολές φάσεων, οι εκτατικές ιδιότητες μεταβάλλονται, όποτε ο γραμμομοριακός όγκος του κορεσμένου υγρού είναι εντελώς διαφορετικός από αυτό του κορεσμένου ατμού
- ✓ Διακεκριμένες μεταβολές εσωτερικής ενέργειας, ενθαλπίας και εντροπίας υπάρχουν κατά τον μετασχηματισμό των φάσεων
- ✓ Εξαίρεση είναι η συνάρτηση Gibbs, που δεν μεταβάλλεται κατά την διάρκεια της υγροποίησης, ατμοποίησης, της εξαχνωσης ή μιας αλλοτροπικής μεταβολής που συμβαίνει σε σταθερά T και P
- ✓ Εφόσον μια αλλαγή φάσης είναι ένας μετασχηματισμός μεταξύ δύο φάσεων που συνυπάρχουν σε ισορροπία είναι:



$$(dG^t)_{T,P} = 0$$



Αλλαγές φάσεων καθαρών ουσιών – Εξίσωση Clapeyron...

- ✓ Για μια καθαρή ουσία τα T και P είναι σταθερά, σε ένα κλειστό σύστημα
- ✓ Η ολική συνάρτηση Gibbs για το κλειστό σύστημα είναι σταθερή, αν η γραμμομοριακή συνάρτηση Gibbs είναι ίδια στις δύο φάσεις, $G^{\alpha} = G^{\beta}$
- ✓ Αν τα T και P μεταβληθούν συγχρόνως κατά dT και dP , ώστε να διατηρηθεί η ισορροπία των φάσεων τότε $dG^{\alpha} = dG^{\beta}$
- ✓ Η πίεση είναι πάντα κορεσμένης φάσης
- ✓ Κατά τον μετασχηματισμό φάσης υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση λαμβάνει χώρα ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ του συστήματος (ουσία) και του περιβάλλοντος
- ✓ Όταν η ανταλλαγή θερμότητας γίνεται αντιστρεπτά, η θερμότητα είναι γνωστή ως "**λανθάνουσα θερμότητα**", και είναι ίση με την μεταβολή της ενθαλπίας, $Q = \Delta H^{\alpha\beta}$
- ✓ Εφόσον ο μετασχηματισμός γίνεται με σταθερά T και P , ισχύει:

Εξίσωση
Clapeyron

$$\frac{dP^{\text{κορ}}}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{T\Delta V^{\alpha\beta}}$$

- Ισχύει για κάθε αλλαγή φάσης καθαρής ουσίας
- Συνδέει την κλίση της κατάλληλης συνοριακής γραμμής σε διαγράμματα PT για δοθέντα T και P με την μεταβολή της ενθαλπίας (λανθάνουσα θερμότητα) και τη μεταβολή του όγκου κατά την αλλαγή φάσης στα ίδια T και P



Παράδειγμα 3

Ο συμβολισμός που συνήθως χρησιμοποιείται από τους μηχανικούς είναι αυτός των πινάκων ατμών, που είναι μια εκτεταμένη συλλογή θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του νερού. Αυτός ο συμβολισμός εισάγει κάτω δείκτες αντί για πάνω δείκτες για να δηλώσει τις κορεσμένες φάσεις και διπλούς δείκτες χωρίς το Δ για να δηλώσει αλλαγές φάσεων:

s = κορεσμένο στερεό

f = κορεσμένο υγρό

g = κορεσμένος ατμός ή αέριο

sf = υγροποίηση

fg = ατμοποίηση

sg = εξάχνωση

Αν γραφεί η εξίσωση Clapeyron με τον ανωτέρω συμβολισμό, για κάθε μια από τις τρεις αλλαγές φάσεων

$$\frac{dP^{\text{κορ}}}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{T\Delta V^{\alpha\beta}}$$

Υγροποίηση

$$\frac{dP^{\text{κορ}}}{dT} = \frac{H_{sf}}{TV_{sf}} = \frac{H_f - H_s}{T(V_f - V_s)}$$

Εξάτμιση

$$\frac{dP^{\text{κορ}}}{dT} = \frac{H_{fg}}{TV_{fg}} = \frac{H_g - H_f}{T(V_g - V_f)}$$

Εξάχνωση

$$\frac{dP^{\text{κορ}}}{dT} = \frac{H_{sg}}{TV_{sg}} = \frac{H_g - H_s}{T(V_g - V_s)}$$



Παράδειγμα 4

Για διεργασίες εξαχνωσης και εξάτμισης σε χαμηλές πιέσεις μπορεί κανείς να εισάγει λογικές προσεγγίσεις στην εξίσωση Clapeyron υποθέτοντας ότι ο ατμός είναι ιδανικό αέριο και ο γραμμομοριακός όγκος της συμπυκνωμένης φάσης είναι αμελητέος σε σύγκριση με τον γραμμομοριακό όγκο του ατμού. Ποια είναι η μορφή της εξίσωσης Clapeyron με αυτές τις προσεγγίσεις;

Θεωρείται η περίπτωση της ατμοποίησης, αν $V_g \gg V_f$ τότε $V_g - V_f \cong V_g$ και από τον νόμο των ιδανικών αερίων $V_g = RT / P^{κορ}$, τότε:

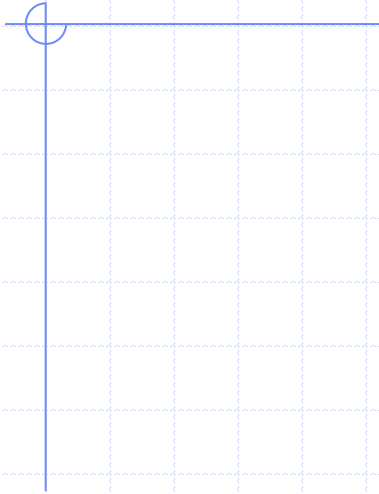
$$\begin{aligned} \frac{dP^{κορ}}{dT} &= \frac{H_{fg}}{RT^2 / P^{κορ}} \\ \text{ή} \quad \frac{dP^{κορ} / P^{κορ}}{dT / T^2} &= \frac{H_{fg}}{R} \\ \text{ή} \quad H_{fg} &= -R \frac{d(\ln P^{κορ})}{d(1/T)} \end{aligned}$$

Η εξίσωση Clapeyron επιτρέπει την προσέγγιση της τιμής της λανθάνουσας θερμότητας από δεδομένα μόνο πίεσης κορεσμού

Η τιμή του H_{fg} (ή του H_{sg}) δίνεται από την κλίση ενός διαγράμματος του $\ln P^{κορ}$ ως συνάρτηση του $1/T$

- Τέτοια διαγράμματα δίνουν γραμμές σχεδόν ευθείες, δηλαδή, η λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, που είναι εσφαλμένο
- Το H_{fg} γίνεται μηδέν στο κρίσιμο σημείο, όπου οι φάσεις ταυτίζονται





***Πιέσεις ατμών και
λανθάνουσες θερμότητες...***



Πιέσεις ατμών και λανθάνουσες θερμότητες...

- Η εξίσωση Clapeyron συνδέει ιδιότητες διαφορετικών φάσεων και εφαρμόζεται στον υπολογισμό της λανθάνουσας θερμότητας ατμοποίησης ή εξάχνωσης από δεδομένα ογκομετρικά και πίεσης ατμών

$$\Delta H^{\alpha\beta} = T\Delta V^{\alpha\beta} \frac{dP^{\text{κορ}}}{dT}$$

- Δοθέντος ότι το διάγραμμα $\ln P^{\text{κορ}}$ ως προς $1/T$ καταλήγει σε μια σχεδόν ευθεία γραμμή, ισχύει:

$$\ln P^{\text{κορ}} = A - \frac{B}{T}$$

όπου A και B σταθερές

- Η εξίσωση Antoine είναι πιο χρήσιμη και εφαρμόζεται ευρύτερα

$$\ln P^{\text{κορ}} = A - \frac{B}{T + C}$$

όπου A, B και C σταθερές

- Όταν είναι γνωστά εκτεταμένα και μεγάλης ακρίβειας δεδομένα πίεσης ατμών, μια εξίσωση που έχει ικανοποιητική μορφή είναι

$$\ln P^{\text{κορ}} = A - \frac{B}{T + C} + DT + E \ln T$$

όπου A, B, C, D και E σταθερές



***Ιδιότητες συστημάτων
δύο φάσεων...***



Ιδιότητες συστημάτων δύο φάσεων...

- Όταν μια αλλαγή φάσης καθαρής ουσίας γίνεται σε σταθερά T και P , οι γραμμομοριακές ιδιότητες των ανεξάρτητων φάσεων δεν μεταβάλλονται
- Εκκινώντας από μια ορισμένη ποσότητα ουσίας στην φάση α , για την οποία οι γραμμομοριακές ιδιότητες είναι $V^\alpha, U^\alpha, H^\alpha, S^\alpha$ κλπ.
- Η σταδιακή αλλαγή, με σταθερά, T και P , οδηγεί στην φάση β με γραμμομοριακές ιδιότητες $V^\beta, U^\beta, H^\beta, S^\beta$ κλπ.
- Στις ενδιάμεσες καταστάσεις υπάρχουν και οι δύο φάσεις α και β σε διάφορες ποσότητες, αλλά η κάθε φάση θα έχει το ίδιο σύνολο ιδιοτήτων, γραμμομοριακών, ή ανά μονάδα μάζας
- Μια μέση γραμμομοριακή (ή ανά μονάδα μάζας) ιδιότητα υπολογίζεται ως σταθμισμένο άθροισμα των ιδιοτήτων

$$V = (1 - x)V^\alpha + xV^\beta \quad U = (1 - x)U^\alpha + xU^\beta$$

$$H = (1 - x)H^\alpha + xH^\beta \quad S = (1 - x)S^\alpha + xS^\beta$$

- Και γενικά

$$M = (1 - x)M^\alpha + xM^\beta \quad \text{ή} \quad M = M^\alpha + x\Delta M^{\alpha\beta}$$



Ιδιότητες συστημάτων δύο φάσεων...

Παράδειγμα 5

Ξαναγράψτε τις εξισώσεις για τις μέσες ιδιότητες διφασικού μίγματος με τον συμβολισμό των πινάκων ατμών για την περίπτωση του όγκου διφασικού συστήματος υγρού και ατμού

Στην περίπτωση αυτή το M γίνεται V και οι δείκτες α και β γίνονται f και g

$$V = (1 - x)V_f + xV_g \quad \text{και} \quad V = V_f + xV_{fg}$$

Φυσική ερμηνεία: Το μίγμα έχει τουλάχιστον τον όγκο του κορεσμένου υγρού αλλά επιπρόσθετα και τον όγκο που δημιουργείται από την ατμοποίηση ενός κλάσματος x του συστήματος. Για συστήματα υγρού-ατμού το κλάσμα μάζας x ονομάζεται **ποιότητα**

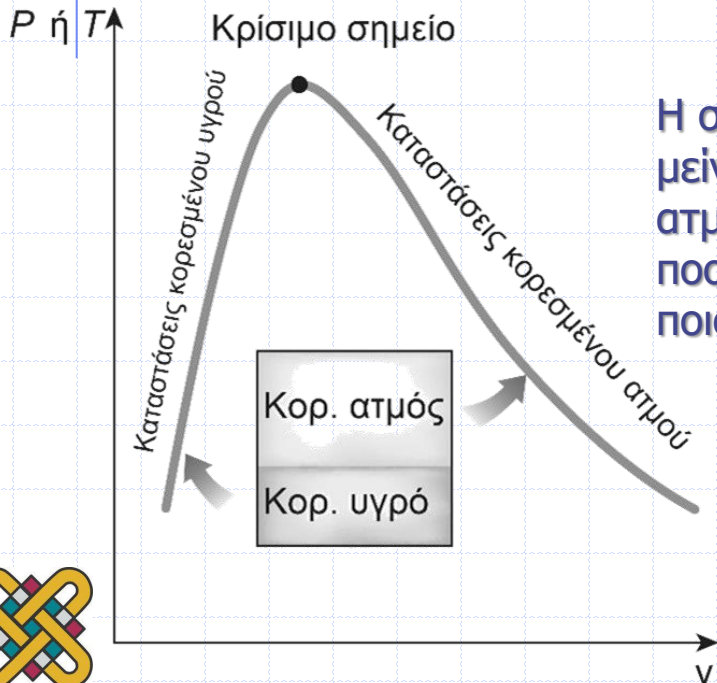


Ιδιότητες συστημάτων δύο φάσεων...

Ποιότητα, x : Ο λόγος της μάζας του ατμού προς την ολική μάζα του δ/φ μείγματος.
Λαμβάνει τιμές μεταξύ 0 και 1 → **0: κορεσμένο υγρό, 1: κορεσμένος ατμός**
 Οι ιδιότητες του κορεσμένου υγρού παραμένουν ίδιες, άσχετα αν το υγρό είναι μεμονωμένο ή αν είναι σε δ/φ μείγμα με κορεσμένο ατμό.

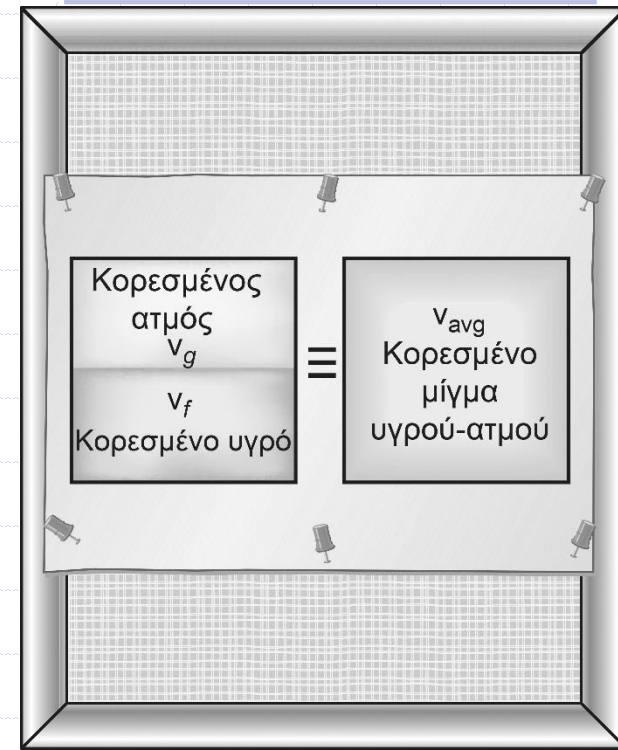
$$x = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{total}}} \quad m_{\text{total}} = m_{\text{liquid}} + m_{\text{vapor}} = m_f + m_g$$

Η θερμοκρασία κι η πίεση ενός δ/φ μείγματος είναι εξαρτημένα μεγέθη



Η σύσταση του δ/φ μείγματος σε κορεσμένο ατμό και κορεσμένο υγρό ποσοτικοποιείται από την ποιότητα

Για λόγους ευχρηστίας, ένα δ/φ μείγμα μπορεί να θεωρείται ομογενές



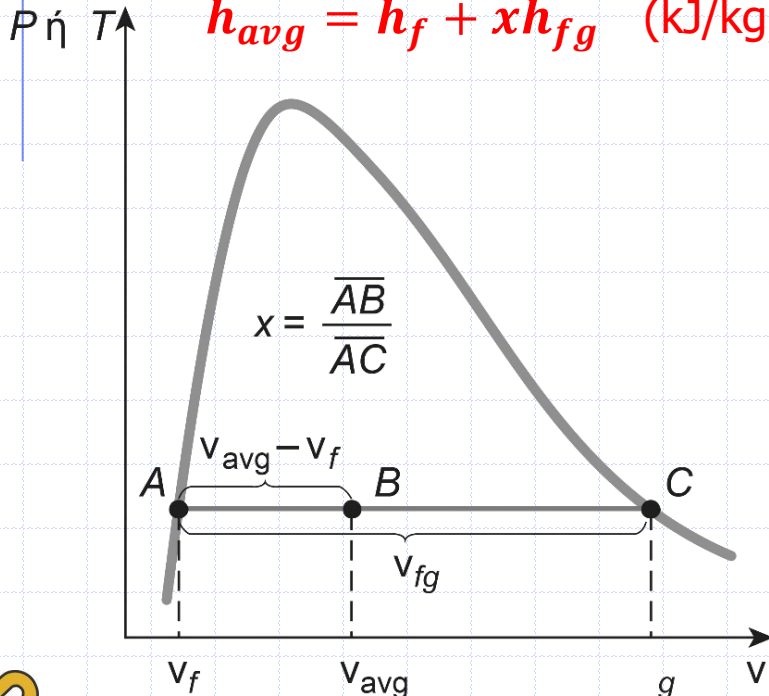
Ιδιότητες συστημάτων δύο φάσεων...

$$x = m_g/m_t \quad x = \frac{v_{avg} - v_f}{v_{fg}}$$

$$v_{avg} = v_f + xv_{fg} \quad (\text{m}^3/\text{kg})$$

$$u_{avg} = u_f + xu_{fg} \quad (\text{kJ}/\text{kg})$$

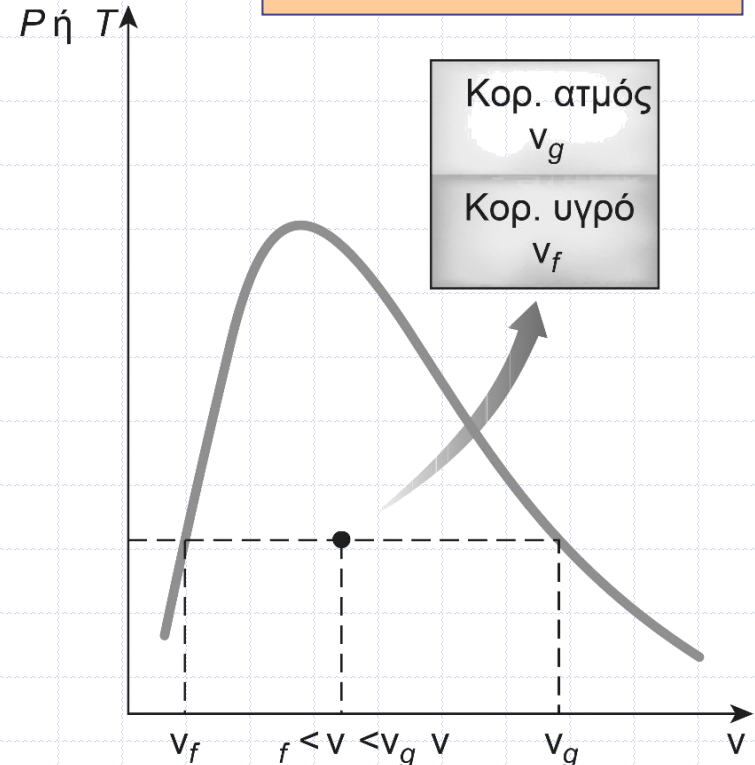
$$h_{avg} = h_f + xh_{fg} \quad (\text{kJ}/\text{kg})$$



$$y \rightarrow v, u \text{ ή } h$$

$$y_{avg} = y_f + xy_{fg}$$

$$y_f \leq y_{avg} \leq y_g$$

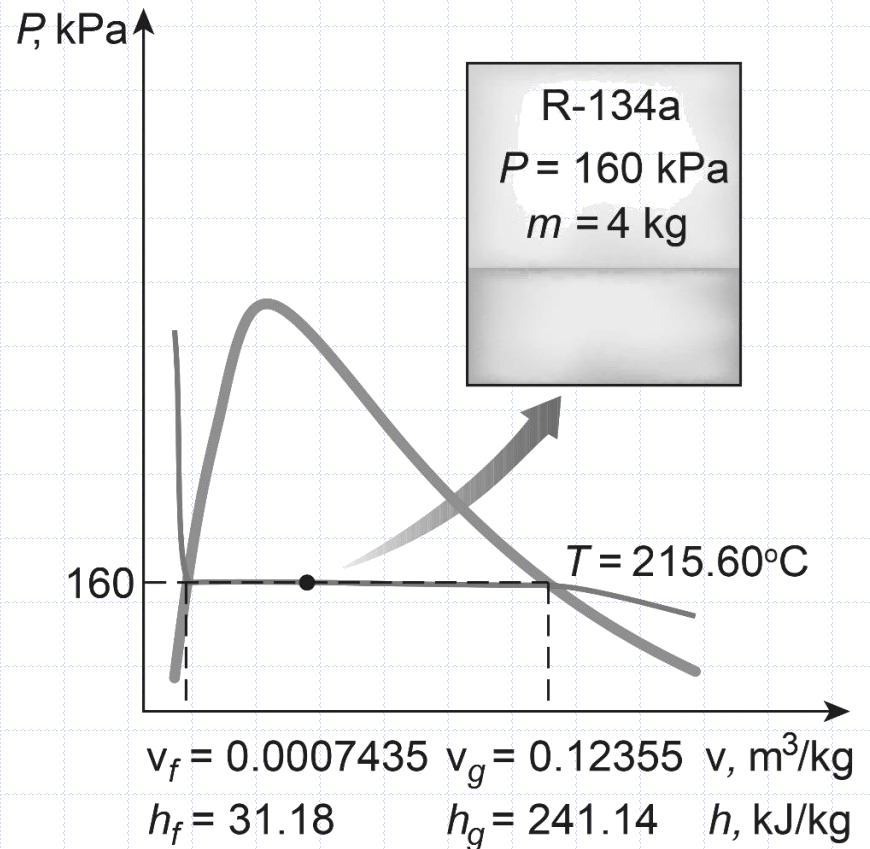
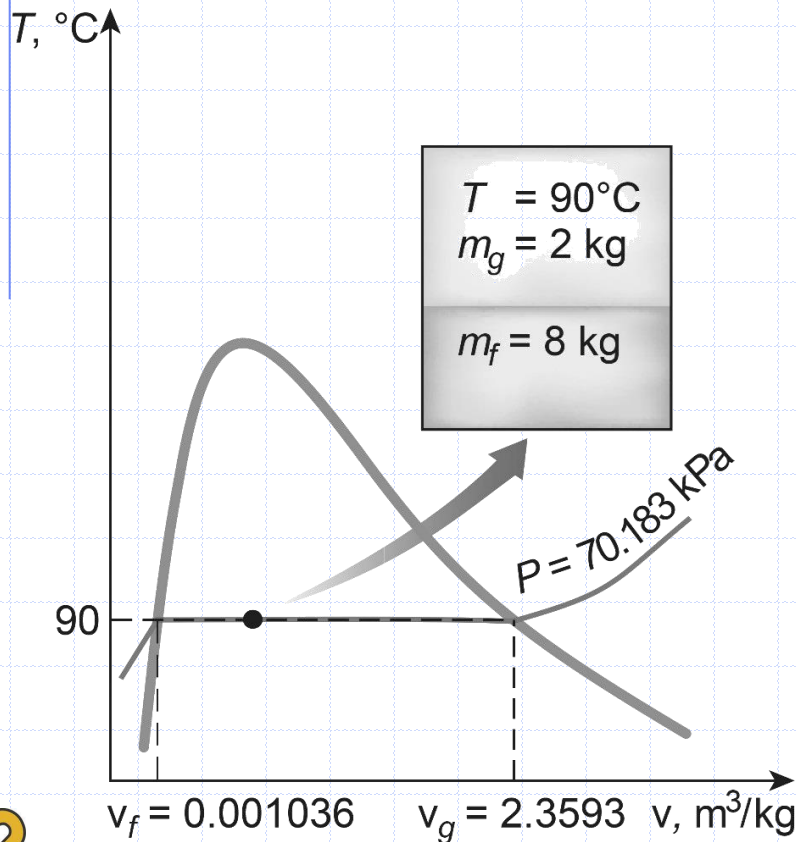


Η ποιότητα σχετίζεται με τα οριζόντια μήκη στα διαγράμματα $P-v$ και $T-v$

Η ποιότητα σχετίζεται με τα οριζόντια μήκη στα διαγράμματα $P-v$ και $T-v$

Ιδιότητες συστημάτων δύο φάσεων...

Παραδείγματα: Διφασικά μείγματα στα διαγράμματα $T-v$ και $P-v$



Ιδιότητες συστημάτων δύο φάσεων...

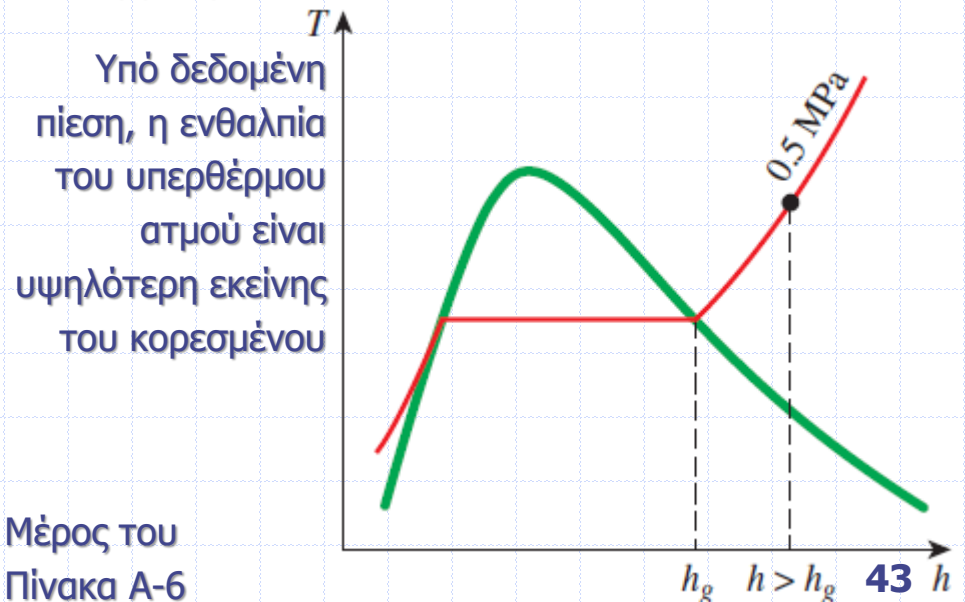
Υπέρθερμος ατμός

Δεξιά της καμπύλης του κορεσμένου ατμού και σε θερμοκρασίες υψηλότερες της κρίσιμης, μια ουσία υφίσταται ως κορεσμένος ατμός.

Εκεί, η θερμοκρασία κι η πίεση είναι ανεξάρτητες ποσότητες

	v	u	h
$T, ^\circ\text{C}$	m^3/kg	kJ/kg	kJ/kg
$P = 0.1 \text{ MPa} (99.61^\circ\text{C})$			
Sat.	1.6941	2505.6	2675.0
100	1.6959	2506.2	2675.8
150	1.9367	2582.9	2776.6
⋮	⋮	⋮	⋮
1300	7.2605	4687.2	5413.3
$P = 0.5 \text{ MPa} (151.83^\circ\text{C})$			
Sat.	0.37483	2560.7	2748.1
200	0.42503	2643.3	2855.8
250	0.47443	2723.8	2961.0

- Σε σχέση με τον κορεσμένο, ο **υπέρθερμος ατμός** χαρακτηρίζεται από:
 - ✓ Χαμηλότερες πιέσεις σε δεδομένη θερμοκρασία
 - ✓ Υψηλότερες θερμοκρασίες σε δεδομένη πίεση
 - ✓ Υψηλότερους ειδικούς όγκους σε δεδομένη πίεση ή θερμοκρασία
 - ✓ Υψηλότερες εσωτερικές ενέργειες σε δεδομένη πίεση ή θερμοκρασία
 - ✓ Υψηλότερες ενθαλπίες σε δεδομένη πίεση ή θερμοκρασία



Ιδιότητες συστημάτων δύο φάσεων...

Υπόψυκτο υγρό

Οι ιδιότητες του υπόψυκτου υγρού εξαρτώνται πολύ εντονότερα από τη θερμοκρασία απ' ότι από την πίεση

$$y \approx y_{f@T} \quad y \rightarrow v, u, \text{ or } h$$

Ακριβέστερη σχέση για την h :

$$h \approx h_{f@T} + v_{f@T}(P - P_{sat@T})$$

$$v \approx v_{f@T}$$

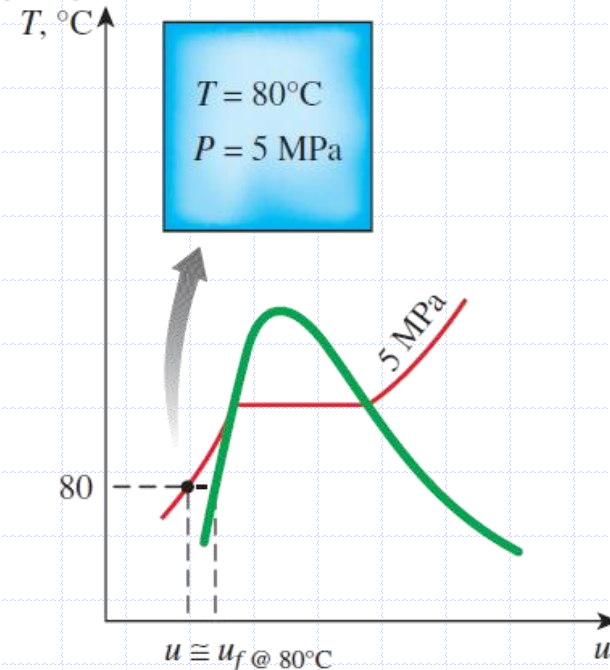
$$u \approx u_{f@T}$$

$$h \approx h_{f@T}$$

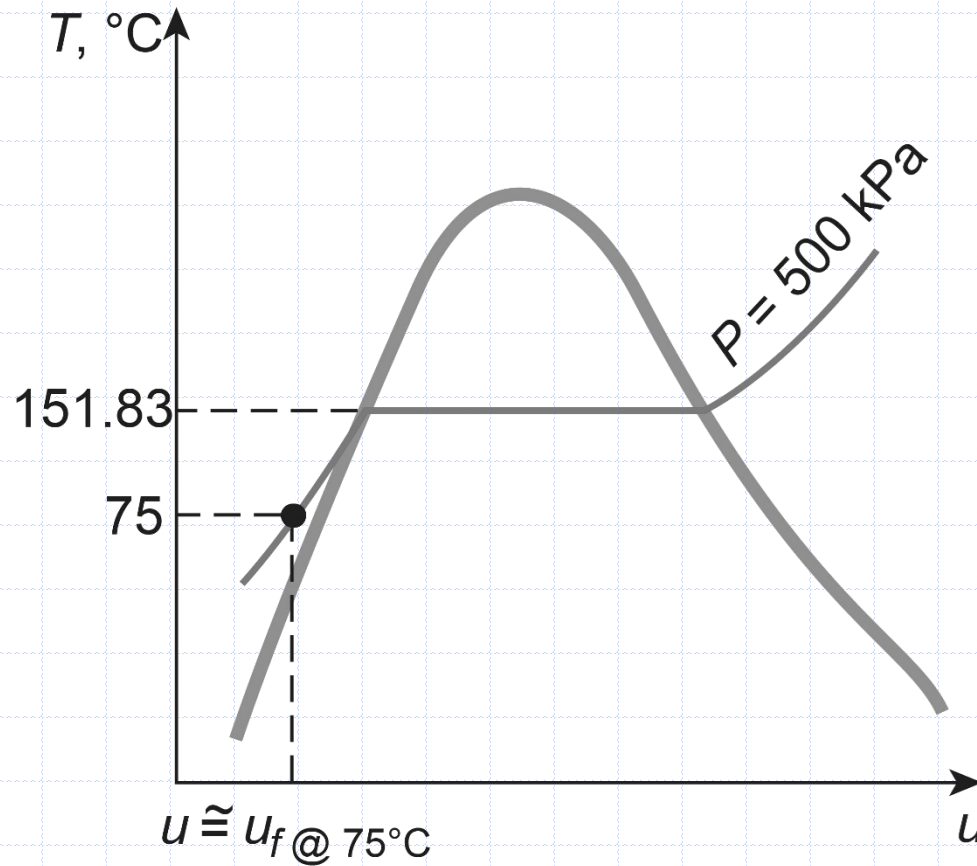
Το υπόψυκτο υγρό μπορεί να προσεγγιστεί ως κορεσμένο της αυτής θερμοκρασίας

Σε σχέση με το κορεσμένο υγρό, το υπόψυκτο χαρακτηρίζεται από:

- ❑ Υψηλότερες πιέσεις σε δεδομένη θερμοκρασία
- ❑ Χαμηλότερες θερμοκρασίες σε δεδομένη πίεση
- ❑ Χαμηλότερους ειδικούς όγκους σε δεδομένη πίεση ή θερμοκρασία
- ❑ Χαμηλότερες εσωτερικές ενέργειες σε δεδομένη πίεση ή θερμοκρασία
- ❑ Χαμηλότερες ενθαλπίες σε δεδομένη πίεση ή θερμοκρασία



Ιδιότητες συστημάτων δύο φάσεων...



Ιδιότητες συστημάτων δύο φάσεων...

Κατάσταση αναφοράς & Τιμές αναφορές

- ❑ Οι τιμές των u , h και s δεν μπορούν να μετρηθούν άμεσα, επομένως υπολογίζονται με βάση μετρήσιμες ιδιότητες και σύμφωνα με τις μεταξύ τους σχέσεις
- ❑ Ωστόσο, οι σχέσεις αυτές παρέχουν τις **μεταβολές των ιδιοτήτων** κι όχι τις τιμές τους υπό συγκεκριμένες καταστάσεις
- ❑ Επομένως, θα πρέπει να εκλέξουμε μια εύχρηστη **κατάσταση αναφοράς** και να αντιστοιχίσουμε σε αυτήν το **μηδέν** για μια εύχρηστη μετρήσιμη τιμή
- ❑ Η κατάσταση αναφοράς στους πίνακες για το νερό 0°C είναι και για το R-134a είναι -40°C
- ❑ Κάποιες ιδιότητες μπορεί να έχουν αρνητική τιμή, συνεπεία της επιλογείας κατάστασης αναφοράς
- ❑ Καμιά φορά, διαφορετικοί πίνακες μπορεί να δίνουν διαφορετικές τιμές κάποιων ιδιοτήτων στην ίδια κατάσταση, επειδή έχουν συνταχθεί με βάση άλλη κατάσταση αναφοράς
- ❑ Πάντως, στη θερμοδυναμική εργαζόμαστε πολύ με τις **μεταβολές των ιδιοτήτων**, συνεπώς η κατάσταση αναφοράς που επιλέγεται κάθε φορά δεν επηρεάζει τους υπολογισμούς

Saturated refrigerant-134a—Temperature table

Temp., T °C	Sat. press., P_{sat} kPa	Specific volume, m^3/kg		Internal energy, kJ/kg			Enthalpy, kJ/kg			Entropy, $\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$		
		Sat. liquid, v_f	Sat. vapor, v_g	Sat. liquid, u_f	Evap., u_{fg}	Sat. vapor, u_g	Sat. liquid, h_f	Evap., h_{fg}	Sat. vapor, h_g	Sat. liquid, s_f	Evap., s_{fg}	Sat. vapor, s_g
-40	51.25	0.0007054	0.36081	-0.036	207.40	207.37	0.000	225.86	225.86	0.00000	0.96866	0.96866



***Καταστατική εξίσωση
ιδανικών αερίων...***



Καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων...

- **Καταστατική εξίσωση:** είναι κάθε εξίσωση που συνδέει την πίεση, τη θερμοκρασία και τον ειδικό όγκο μιας ουσίας
- Η απλούστερη και γνωστότερη καταστατική εξίσωση για την αέρια φάση είναι η κ.ε. του ιδανικού αερίου. Αυτή η εξίσωση προβλέπει με ικανοποιητική ακρίβεια τη συμπεριφορά ενός πραγματικού αερίου σε ένα σωστά επιλεγμένο εύρος τιμών

$$P = R \left(\frac{T}{v} \right) \quad Pv = RT \quad \text{Καταστατική εξίσωση του τελείου αερίου}$$

$$R = \frac{R_u}{M} \quad (\text{kJ/kg}\cdot\text{K})$$

R: σταθερά αερίου

M: μοριακό βάρος (kg/kmol)

R_u: παγκόσμια σταθερά αερίων

$$R_u = \begin{cases} 8.31447 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K} \\ 8.31447 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K} \\ 0.0831447 \text{ bar} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K} \\ 1.98588 \text{ Btu/lbmol} \cdot \text{R} \\ 10.7316 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbmol} \cdot \text{R} \\ 1545.37 \text{ ft} \cdot \text{lbf/lbmol} \cdot \text{R} \end{cases}$$

Ουσία	R, kJ/kg·K
Αέρας	0.2870
Ήλιο	2.0769
Αργό	0.2081
Άζωτο	0.2968

Διαφορετικές ουσίες έχουν διαφορετικές σταθερές αερίου

Καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων...

$$[\text{Μάζα}] = [\text{Μοριακό βάρος}] \times [\text{Αριθμός mole}]$$

$$m = MN \quad (\text{kg})$$

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

Εξίσωση ενός ιδανικού
αερίου για δύο
καταστάσεις ίδιας μάζας

Άλλες εκφράσεις της κ.ε. του ιδανικού αερίου

$$V = mv \rightarrow PV = mRT$$

$$mR = (MN)R = NR_u \rightarrow PV = MR_u T$$

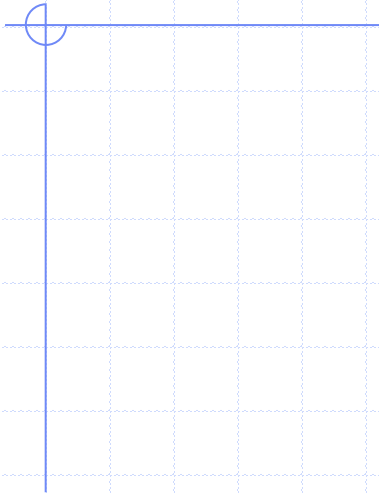
$$V = N\bar{v} \rightarrow P\bar{v} = R_u T$$

Ανά μονάδα μάζας	Ανά μονάδα mole
$v, \text{m}^3/\text{kg}$	$\bar{v}, \text{m}^3/\text{kmol}$
$u, \text{kJ}/\text{kg}$	$\bar{u}, \text{kJ}/\text{kmol}$
$h, \text{kJ}/\text{kg}$	$\bar{h}, \text{kJ}/\text{kmol}$

Οι γραμμομοριακές ιδιότητες φέρουν μια παύλα πάνω από το σύμβολό τους



Τα πραγματικά αέρια συμπεριφέρονται ως ιδανικά υπό χαμηλές πυκνότητες (δηλαδή, υπό χαμηλή πίεση ή και υψηλή θερμοκρασία)



***Παράγοντας
συμπιεστότητας...***



Παράγοντας συμπιεστότητας...

Παράγοντας συμπιεστότητας,

Z: είναι ένας συντελεστής που ποσοτικοποιεί την απόκλιση των πραγματικών αερίων από τα ιδανικά υπό δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (μέτρο της απόκλισης από την ιδανική συμπεριφορά)

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad Pv = ZRT$$

- Όσο ο Z αποκλίνει από τη μονάδα, τόσο περισσότερο η συμπεριφορά του μελετούμενου αερίου αποκλίνει από τη συμπεριφορά του ιδανικού αερίου.
- *Τα αέρια συμπεριφέρονται ως ιδανικά υπό χαμηλές πυκνότητες (δηλαδή, υπό χαμηλή πίεση ή και υψηλή θερμοκρασία).*
- **Ερώτηση**: Ποιο είναι το κριτήριο για να χαρακτηριστεί μια πίεση ως χαμηλή και μια θερμοκρασία ως υψηλή;
- **Απάντηση**: Να είναι χαμηλότερη ή ψηλότερη από την αντίστοιχη κρίσιμη τιμή



Παράγοντας συμπίεσης...

Ανηγμένη
πίεση

$$P_R = \frac{P}{P_{cr}}$$

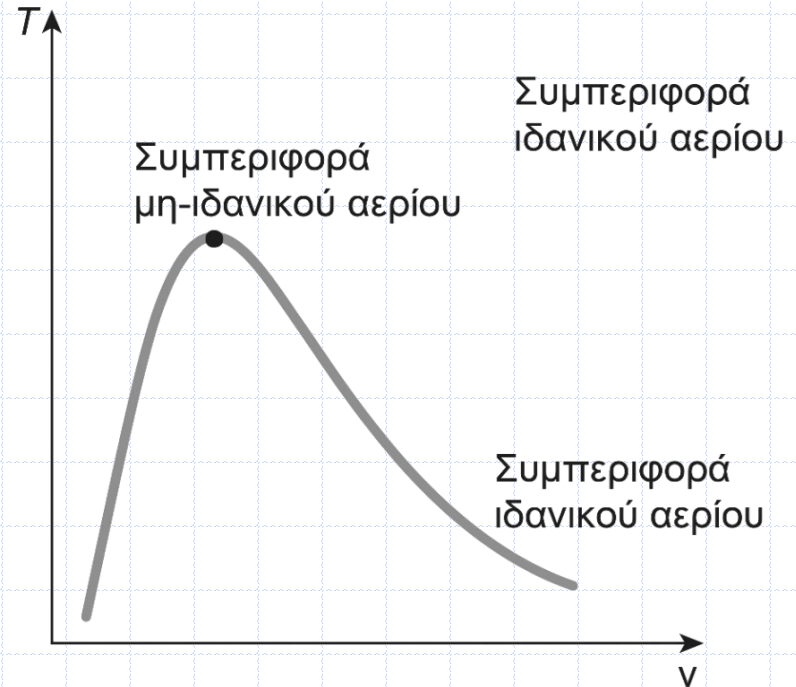
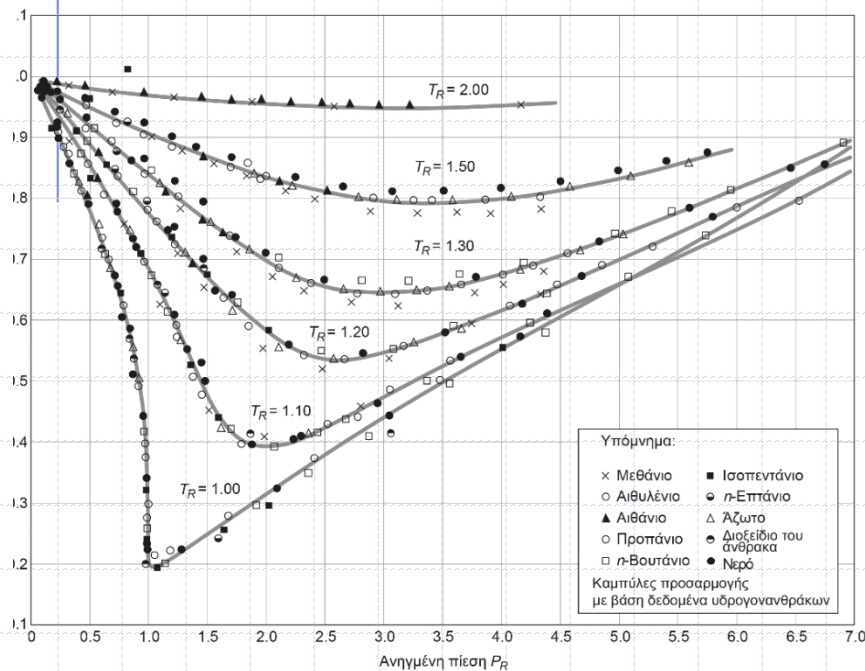
Ανηγμένη
θερμοκρασία

$$T_R = \frac{T}{T_{cr}}$$

Ψευδοανηγμένος
ειδικός όγκος

$$v_R = \frac{v_{actual}}{RT_{cr}/P_{cr}}$$

Κρισιμες συνθήκες



Σύγκριση των τιμών του Z για
διάφορα αέρια

Η μέγιστη απόκλιση των πραγματικών αερίων από
τη συμπεριφορά των ιδανικών αερίων
παρατηρείται περίξ του κρίσιμου σημείου 53



***Άλλες καταστατικές
εξισώσεις...***



Άλλες καταστατικές εξισώσεις

van der Waals
Berthelet
Redlich-Kwang
Beattie-Bridgeman
Benedict-Webb-Rubin
Strobridge
Virial

Για την περιγραφή της συμπεριφοράς των πραγματικών αερίων σε εκτενέστερες περιοχές και χωρίς περιορισμούς, έχουν προταθεί διάφορες άλλες καταστατικές εξισώσεις

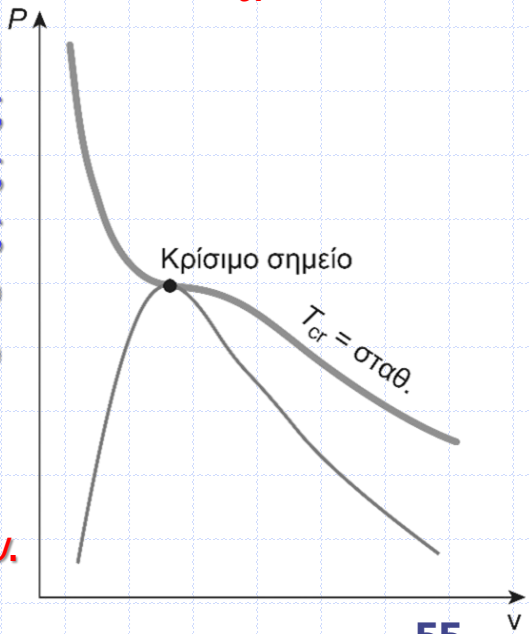
κ.ε. Van der Waals

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_{cr}=const} = 0 \quad \left(\frac{\partial P^2}{\partial v^2}\right)_{T=T_{cr}=const} = 0$$

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

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

Η ισοθερμοκρασιακή καμπύλη της κρίσιμης θερμοκρασίας μιας καθαρής ουσίας παρουσιάζει ένα σημείο καμψής στο κρίσιμο σημείο



Στο μοντέλο αυτό έχουν ενσωματωθεί δύο φαινόμενα που δε χαρακτηρίζουν ένα ιδανικό αέριο: *οι ελκτικές ενδομοριακές δυνάμεις και ο όγκος που καταλαμβάνουν τα μόρια του αερίου.*

Η ακρίβεια της κ.ε. Van der Waals είναι συχνά ανεπαρκής



Άλλες καταστατικές εξισώσεις...

Καταστατική εξίσωση Redlich–Kwong

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T} V_m (V_m + b)}$$

$$a = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2} - 1)} \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c} = 0,42748 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c}$$

$$b = \frac{\sqrt[3]{2} - 1}{3} \frac{RT_c}{P_c} = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

Καταστατική εξίσωση Berthelot

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

$$P = \frac{RT}{V_m} \left[1 + \frac{9}{128} \frac{P}{P_c} \frac{T}{T_c} \left(1 - \frac{6}{\frac{T}{T_c}} \right) \right]$$



Άλλες καταστατικές εξισώσεις...

Καταστατική εξίσωση Beattie – Bridgeman

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

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

Καταστατική εξίσωση Benedict–Webb–Rubin model

$$P = RTd + d^2 \left(RT(B + bd) - (A + ad - aa'd^4) - \frac{1}{T^2} [C - cd(1 + \gamma d^2) \exp(-\gamma d^2)] \right)$$

Καταστατική εξίσωση Virial

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



Άλλες καταστατικές εξισώσεις...

van der Waals: 2 σταθερές.
Ακριβείς για περιορισμένες αποστάσεις.

Beattie-Bridgeman: 5 σταθερές.
Ακρίβης για $r \leq 0.8r_{cr}$.

Benedict-Webb-Rubin: 8 σταθερές.
Ακρίβης για $r \leq 2.5r_{cr}$.

Strobridge: 16 σταθερές.
Καταλληλότερη για αριθμητικούς
υπολογισμούς

Virial: Κυμαινόμενο πλήθος σταθερών.
Ακρίβεια εξαρτώμενη από το
πλήθος των όρων που
χρησιμοποιούνται



***ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΚΥΒΙΚΗΣ ΔΙΑΣΤΟΛΗΣ
ΚΑΙ ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑ
ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΙ ΥΓΡΩΝ...***



Συντελεστές κυβικής διαστολής και ισόθερμη συμπίεστικότητα στερεών και υγρών...

- Ο συντελεστής κυβικής διαστολής β και ισόθερμης συμπίεστικότητας α (δίνονται σε πίνακες) ορίζονται ως εξής:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

- Για στερεά και υγρά μια τέτοια σχέση παίρνει την θέση καταστατικής εξίσωσης, όταν χρησιμοποιηθεί μαζί με την:

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \alpha dP$$

- Το β και το α είναι γενικά θετικοί αριθμοί, όμως το β μπορεί να πάρει και αρνητικές τιμές (νερό μεταξύ 0°C και 4°C)
- Το β και το α είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας και της πίεσης, της οποίας η επίδραση είναι αρκετά μικρή
- Γενικά η αύξηση της πίεσης μειώνει το β και το α , αλλά όχι πάντοτε



Συντελεστές κυβικής διαστολής και ισόθερμη συμπίεστικότητα στερεών και υγρών...

- Όταν τα β και α μεταβάλλονται λίγο με τα T και P ή όταν οι μεταβολές των T και P είναι σχετικά μικρές, το β και το α μπορούν να θεωρηθούν σταθερά, οπότε είναι

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta(T_2 - T_1) - \alpha(P_2 - P_1)$$

- Όταν τα α και β δεν μπορούν να θεωρηθούν σταθερά, τότε η γενική ολοκλήρωση δίνει:

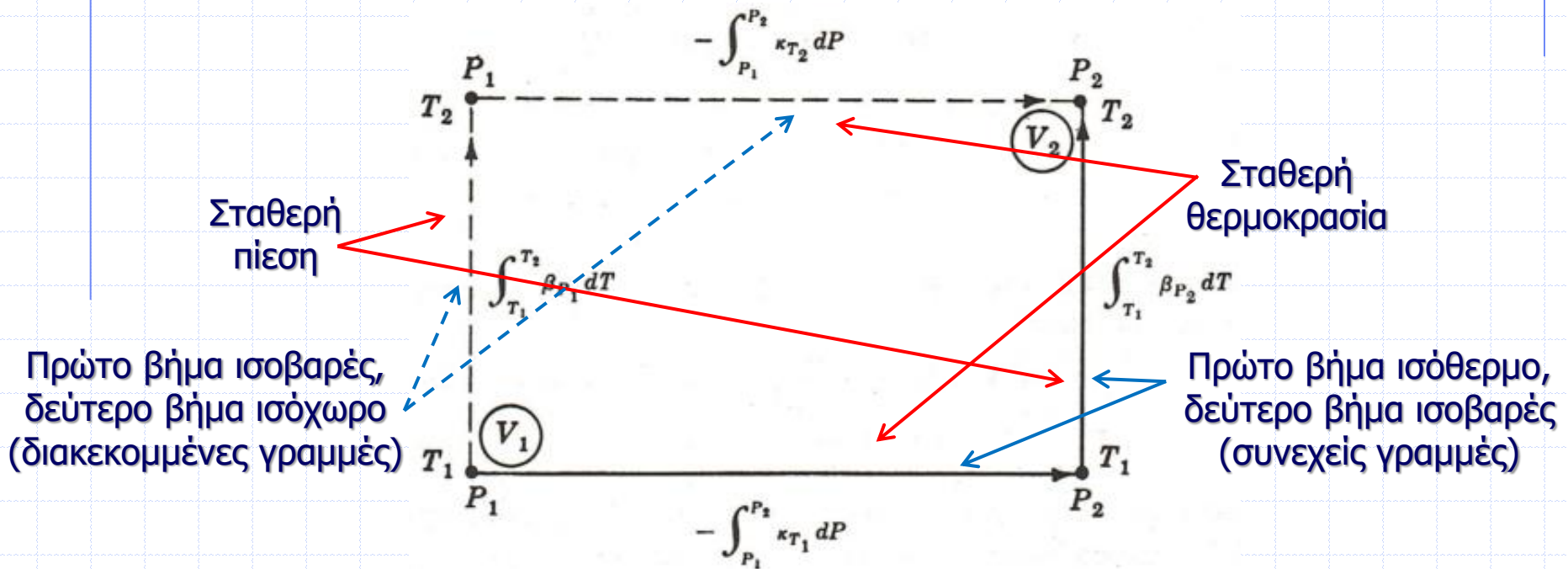
$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \int_{T_1}^{T_2} \beta dT - \int_{P_1}^{P_2} \alpha dP$$

- Εφόσον το V είναι καταστατική συνάρτηση, η τιμή του $\ln(V_2 / V_1)$ πρέπει να είναι ανεξάρτητη από την διαδρομή ολοκλήρωσης για δεδομένες καταστάσεις 1 και 2. Συνεπώς, μπορεί να επιλεγεί οποιαδήποτε διαδρομή
- Διαφορετικές διαδρομές δίνουν διαφορετικές τιμές για κάθε ολοκλήρωμα, όμως η διαφορά των ολοκληρωμάτων παραμένει σταθερή (πάντα η ίδια)



- ❑ Οι πιο προφανείς διαδρομές φαίνονται στο σχήμα, όπου κάθε μια αποτελείται από δύο βήματα: ένα σε σταθερή θερμοκρασία και ένα σε σταθερή πίεση
- ❑ Μόνο ο ένας όρος της εξίσωσης χρησιμοποιείται σε κάθε βήμα

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \int_{T_1}^{T_2} \beta dT - \int_{P_1}^{P_2} \alpha dP$$



- ❑ Τα δύο ολοκληρώματα απαιτούν δεδομένα για το β ως συνάρτηση του T στην πίεση P_1 και δεδομένα για το α ως συνάρτηση του P στην θερμοκρασία T_2
- ❑ Η διαδρομή με την συνεχή γραμμή ακολουθεί την αντίστροφη πορεία και απαιτεί διαφορετικά δεδομένα για τα β και α

Παράδειγμα 6

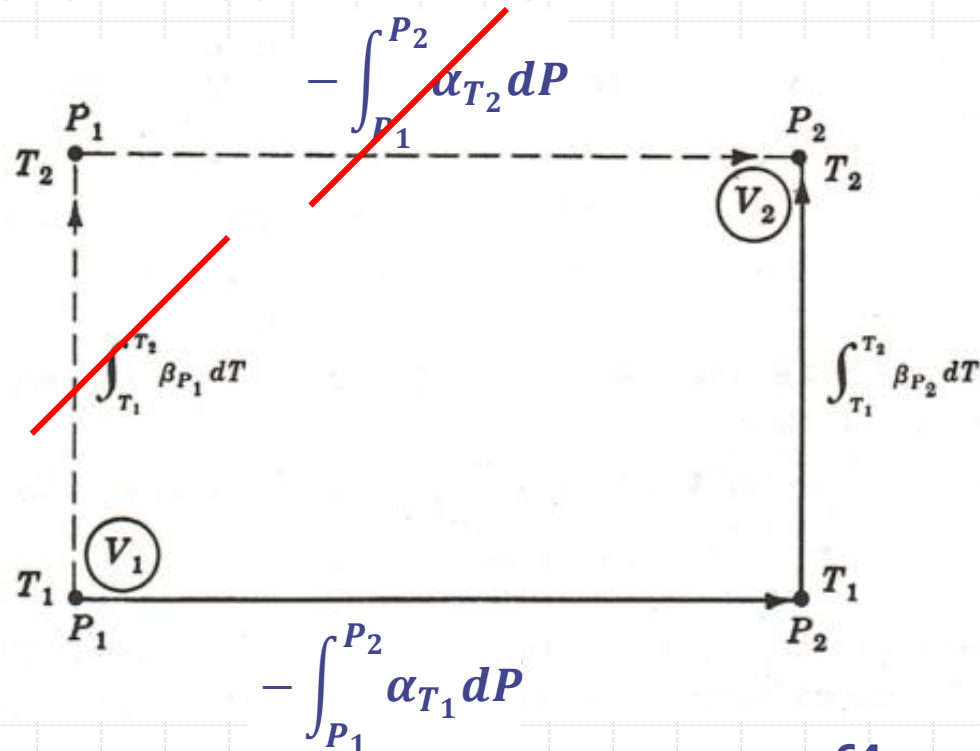
Δίνονται οι παρακάτω τιμές των β και α για το νερό:

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{P \times 10^{-5}}{\text{Pa}}$	$\beta \times 10^6 \text{ K}$	$\alpha \times 10^{12} \text{ Pa}$
293	1	208	458
293	1000	—	348
303	1	304	446
303	1000	—	338

Το νερό υφίσταται αλλαγή κατάστασης από του 293 K και 100 MPa στους 300 K και 100 MPa. Υπολογίστε την ποσοστιαία μεταβολή του ειδικού όγκου του νερού που προκαλείται από αυτή την αλλαγή κατάστασης

- Διατίθενται δεδομένα για το β μόνο υπό σταθερή πίεση (100 kPa), η συνεχής γραμμή είναι η μόνη διαδρομή.
- Για την διαδρομή αυτή ισχύει:

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \int_{T_1}^{T_2} \beta_{P_1} dT - \int_{P_1}^{P_2} \alpha_{T_2} dP$$



Παράδειγμα 6

- Καθώς δεν διατίθενται δεδομένα για τα β και a , σε ενδιάμεσες τιμές, θεωρούνται σταθερά και χρησιμοποιούνται οι μέσες τιμές. Οπότε είναι:

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta_{P_1}^{\mu\epsilon\sigma\sigma} (T_2 - T_1) - a_{T_2}^{\mu\epsilon\sigma\sigma} (P_2 - P_1)$$

- Για $P_1 = 100 \text{ kPa}$ $\beta_{P_1}^{\mu\epsilon\sigma\sigma} = \frac{(208+304)}{2} 10^{-6} = 256 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

- Για $T_2 = 303 \text{ K}$ $a_{P_1}^{\mu\epsilon\sigma\sigma} = \frac{(446+338)}{2} 10^{-12} = 392 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$

- Οπότε: $\ln \frac{V_2}{V_1} = 256 10^{-6} 10 392 10^{-12} 99900 10^3 = -0,0366$

και/ή $\frac{V_2}{V_1} = 0,964$



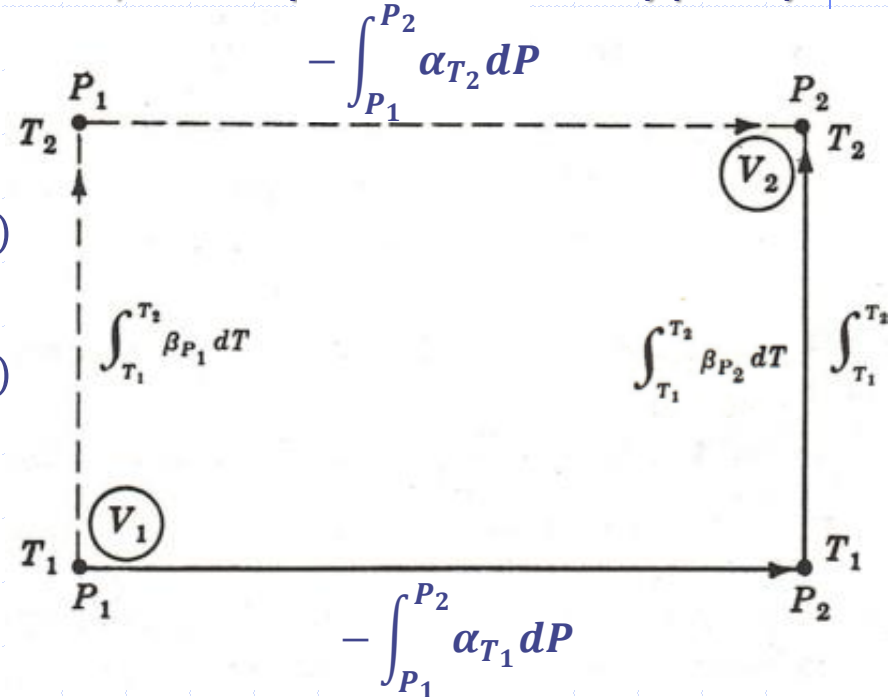
Παράδειγμα 7

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του προηγούμενου παραδείγματος υπολογίστε την μέση τιμή του β σε 100 και μεταξύ των θερμοκρασιών 293 και 303 K

- Το σχήμα δείχνει τις δύο διαδρομές 1 και 2, οπότε χρησιμοποιώντας μέσες τιμές για τα β και α προκύπτουν:

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta_{P_1}^{\mu\epsilon\sigma\sigma} (T_2 - T_1) - \alpha_{T_2}^{\mu\epsilon\sigma\sigma} (P_2 - P_1)$$

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta_{P_2}^{\mu\epsilon\sigma\sigma} (T_2 - T_1) - \alpha_{T_1}^{\mu\epsilon\sigma\sigma} (P_2 - P_1)$$



- Εφόσον οι δύο σχέσεις πρέπει να δίνουν το ίδιο αποτέλεσμα είναι:

$$\left(\beta_{P_1}^{\mu\epsilon\sigma\sigma} - \beta_{P_2}^{\mu\epsilon\sigma\sigma} \right) (T_2 - T_1) = \left(\alpha_{T_2}^{\mu\epsilon\sigma\sigma} - \alpha_{T_1}^{\mu\epsilon\sigma\sigma} \right) (P_2 - P_1)$$

- όπου $\beta_{P_1}^{\mu\epsilon\sigma\sigma} = 256 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_{T_2}^{\mu\epsilon\sigma\sigma} = 392 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$

Παράδειγμα 7

□ Για $T = 293 \text{ K}$ $\alpha_{P_1}^{\mu\epsilon\sigma\sigma} = \frac{(458+348)}{2} 10^{-12} = 403 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$

□ Άρα $(256 10^{-6} - \beta_{P_2}^{\mu\epsilon\sigma\sigma}) 10 = (392 - 403) 10^{-12} 99900 10^3$

και λύνοντας προκύπτει: $\beta_{P_1}^{\mu\epsilon\sigma\sigma} = 366 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

□ Η διαδικασία που ακολουθήθηκε δείχνει για τα ολοκληρώματα την σχέση αμοιβαιότητας του ολικού διαφορικού



***Θερμοχωρητικότητες
στερεών και υγρών...***



Θερμοχωρητικότητες στερεών και υγρών...

- Γενικά, οι θερμοχωρητικότητες καλό είναι να υπολογίζονται πειραματικά
- Τα δεδομένα για τα υγρά και τα στερεά συνήθως λαμβάνονται σε ατμοσφαιρική πίεση και αναφέρονται ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας, με σχέσεις της μορφής:

$$C_P = a + b T + c T^2$$

$$C_P = a + b T + c T^{-2}$$

όπου οι σταθερές a , b και c είναι γνωστές

- Οι θερμοχωρητικότητες συνήθως αυξάνουν με την θερμοκρασία, ενώ η επίδραση της πίεσης είναι μικρή, εκτός αν η πίεση είναι πολύ μεγάλη
- Η διαφορά των θερμοχωρητικοτήτων ($C_p - C_v$) μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει των β και κ :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\beta \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\alpha}$$

οπότε

$$C_P - C_V = \frac{T V \beta^{\alpha}}{\alpha}$$

Σχέση Mayer

- Αυτή η διαφορά είναι συνήθως σημαντική, με εξαίρεση τις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες



Παράδειγμα 8

Για τον μεταλλικό χαλκό στους 300 K είναι γνωστές οι εξής τιμές: $c_p = 24,5$ J/mol.K, $\beta = 50,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\kappa = 7,78 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}$, $V = 7,06 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Υπολογίστε το C_V

□ Αντικαθιστώντας απευθείας στην σχέση:
$$C_P - C_V = \frac{T V \beta^2}{\kappa}$$

$$C_P - C_V = \frac{300 \cdot 7,06 \cdot 10^{-6} (50,4 \cdot 10^{-6})^2}{7,78 \cdot 10^{-12}}$$

$$= 0,692 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$C_V = 24,5 - 0,69 = 23,8 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$



Παράδειγμα 9

Η θερμοχωρητικότητα του χαλαζία (SiO_2) στα 100 kPa και μεταξύ των θερμοκρασιών 298 και 848 K δίνεται από την σχέση: $c_p \text{ (J/mol.K)} = 46,98 + 34,33 \cdot 10^{-3} (T) [\text{K}] - 11,3 \cdot 10^{-5} (T)^2 [\text{K}]$.

Πόση θερμότητα απαιτείται για τη θέρμανση χαλαζία από τους 300 K στους 700 K με πίεση 100 kPa

- Για διεργασία σταθερής πίεσης είναι $\Delta H = Q$ και, επιπλέον, $dH = C_p dT$, οπότε είναι:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

- Αντικαθιστώντας το C_p και ολοκληρώνοντας προκύπτει:

$$Q = 46,98 (T_2 - T_1) + \frac{34,33 \cdot 10^{-2}}{2} (T_2^2 - T_1^2) - 11,3 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

- Και αντικαθιστώντας τις τιμές των θερμοκρασιών, είναι: $Q = 23.506 \text{ J / mol}$
- Δοθέντος ότι $MW_{\text{SiO}_2} = 0,060 \text{ kg/mol} \Rightarrow Q = 391.767 \text{ J/kg}$, και η ολική θερμότητα είναι:

$$Q^t = 391 \cdot 10^6 \text{ J} = 391 \text{ MJ}$$



Παράδειγμα 10

Εισάγοντας τον ορισμό του β $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_P$

στην

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

παίρνουμε την γενική εξίσωση $dH = C_p dT + V(1 - \beta T) dP$

Υπολογίστε την μεταβολή της ενθαλπίας του υδραργύρου για μια αλλαγή κατάστασης από 0,1013 MPa και 373 K σε 101,3 MPa και 273 K.

Για τον υδράργυρο είναι γνωστά:

T (K)	P 10^{-5} (Pa)	V 10^6 (m^3/mol)	β 10^6 K	C_p (J/mol.K)
273	1,013	14,72	181	28,01
273	1013	14,67	174	28,01
373	1,013	-	-	27,51

- Η ενθαλπία είναι μια καταστατική συνάρτηση και οι μεταβολές της είναι ανεξάρτητες από την διαδρομή. Συνεπώς, μπορεί επιλεγεί η κατάλληλη διαδρομή που να διευκολύνει τους υπολογισμούς, όπως έγινε στα προηγούμενα παραδείγματα. Από την ολοκλήρωση της εξίσωσης dH προκύπτει:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{P_1}^{P_2} V(1 - \beta T) dP$$

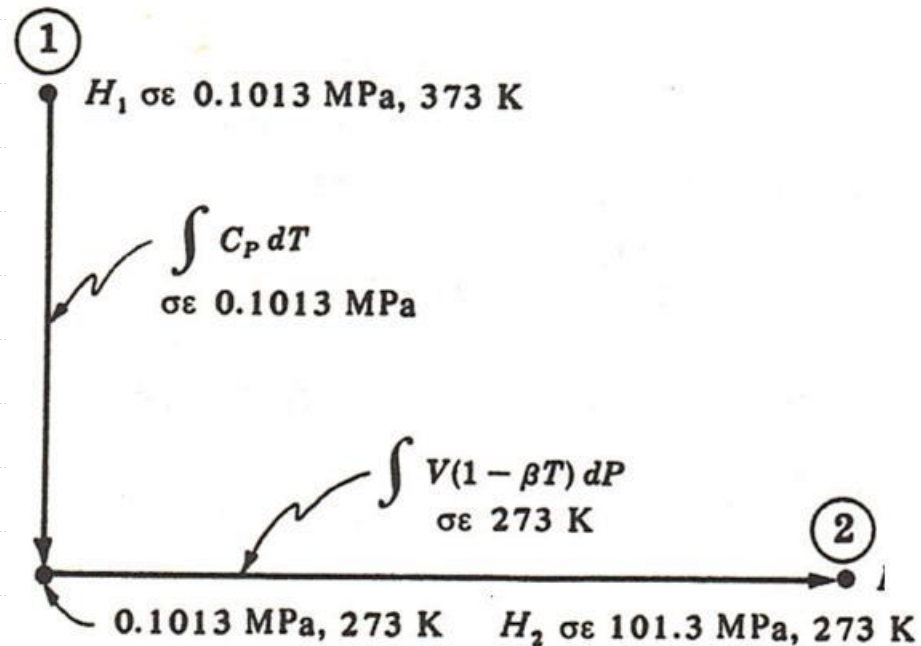


Παράδειγμα 10

□ Με τα υπάρχοντα δεδομένα, η διαδρομή που ακολουθείται δίνεται στο σχήμα:

□ Από τα δεδομένα του πίνακα προκύπτει ότι τα C_p , V και β έχουν μικρή εξάρτηση από την θερμοκρασία T και συνεπώς, μπορούν, με αρκετή ακρίβεια, να χρησιμοποιηθούν οι μέσες τιμές.

□ Οπότε η εξίσωση για το ΔH γίνεται:



$$\Delta H = \underbrace{C_P^{\text{μέσο}}(T_2 - T_1)}_{\text{για } P = 0.1013 \text{ MPa}} + \underbrace{V^{\text{μέσο}}(1 - \beta^{\text{μέσο}}T)(P_2 - P_1)}_{\text{για } T = 273 \text{ K}}$$

$$C_P^{\text{μέσο}} = \frac{(28.01 + 27.51)}{2} = 27.76 \text{ J/mol K}$$

$$V^{\text{μέσο}} = \frac{(14.72 + 14.67)}{2} \times 10^{-6} = 14.695 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\beta^{\text{μέσο}} = \frac{181 + 174}{2} \times 10^{-6} = 177.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

και τελικά $\Delta H = -1.361 \text{ J/mol}$

Θερμοχωρητικότητες αερίων...



Θερμοχωρητικότητες αερίων...

- ❑ Οι θερμοχωρητικότητες των αερίων παριστάνονται και πάλι με εμπειρικές συναρτήσεις της θερμοκρασίας (συνήθως της ίδιας μορφής με τις προηγούμενες), και εξαρτώνται και από την πίεση
- ❑ Όμως, η επίδραση της πίεσης στις θερμοδυναμικές ιδιότητες των αερίων υπολογίζεται με τρόπο που δεν απαιτεί γνώση της εξάρτησης της θερμοχωρητικότητας από την πίεση
- ❑ Χρησιμοποιούνται οι θερμοχωρητικότητες των ιδανικών αερίων που συμβολίζονται με C'_p και C'_v και συνδέονται πάντα με την σχέση

$$C'_p - C'_v = R$$

- ❑ Η εξάρτηση του C'_p από τη θερμοκρασία εκφράζεται συνήθως με εξισώσεις που έχουν μια από τις μορφές

$$C'_p = a + bT + cT^2 \quad C'_p = a + bT + cT^{-2}$$

όπου οι σταθερές a , b και c υπολογίζονται σε κάθε ουσία

- ❑ Εφόσον τα αέρια σε χαμηλές πιέσεις είναι σχεδόν ιδανικά, οι θερμοχωρητικότητες των ιδανικών αερίων είναι κατάλληλες για όλους σχεδόν τους υπολογισμούς των πραγματικών αερίων



Παράδειγμα 11

Ένα γραμμομόριο αζώτου βρίσκεται σε δοχείο σταθερού όγκου σε χαμηλή πίεση. Υποθέτοντας ότι το άζωτο είναι ιδανικό αέριο, υπολογίστε το ποσό της θερμότητας που απαιτείται για να ανεβάσει τη θερμοκρασία του αζώτου από τους 300 K στους 1000 K. για το άζωτο είναι:

$$C'_P/(J/mol\ K) = 27.336 + 5.233 \times 10^{-3} \times (T/K)$$

- Στην ισόχωρη διεργασία το έργο ογκομεταβολής είναι μηδέν, οπότε το 1^ο Θερμοδυναμικό αξίωμα γίνεται: $\Delta U = Q$ και με την παραδοχή ότι το N_2 είναι ιδανικό αέριο προκύπτει:

$$Q = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C'_V dT \quad \text{και επίσης} \quad C'_P - C'_V = R,$$

Οπότε $Q = \int_{T_1}^{T_2} (C'_P - R) dT$

[$R = 8,314\ J/(mol.K)$] $Q = \int_{300}^{1000} (19.022 + 5.223 \times 10^{-3} \times T) dT$

$$Q = 19.022 \times 700 + \frac{5.223 \times 10^{-3}}{2} \times 91 \times 10^4 = 15\ 696\ J$$



***Υπολογισμός
θερμοδυναμικών ιδιοτήτων
για συστήματα PVT...***



Υπολογισμός θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για συστήματα PVΤ...

- Μια γενική μέθοδος υπολογισμού των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων αερίων ή ατμών χρησιμοποιεί τις συναρτήσεις υπολοίπων, που ορίζονται ως:

$$\Delta M' = M' - M$$

όπου τα M μπορούν να παριστάνουν οποιαδήποτε θερμοδυναμική ιδιότητα

- Η **συνάρτηση υπολοίπων $\Delta M'$** είναι η διαφορά μεταξύ του **M'** που είναι η ιδιότητα του ιδανικού αερίου, και του **M** που παριστάνει την πραγματική ιδιότητα, στην ίδια θερμοκρασία και πίεση
- Η κατάσταση ιδανικού αερίου σε θερμοκρασία T και πίεση P για ένα δεδομένο αέριο είναι η κατάσταση που θα μπορούσε να φθάσει το αέριο, αν από θερμοκρασία T και πίεση κοντά στο μηδέν, όπου $P V = R T$, παρέμενε ιδανικό αέριο όταν συμπιεζόταν ισόθερμα μέχρι την πίεση P
- Η κατάσταση αυτή δεν υπάρχει, αλλά χρησιμοποιείται πολύ στην πράξη
- Υπολογισμοί μεταβολών ιδιοτήτων μπορούν να γίνουν κατά μήκος οποιασδήποτε αυθαίρετης διαδρομής και οι υποθετικές καταστάσεις είναι εξίσου δεκτές με τις πραγματικές
- Οι μεταβολές των ιδιοτήτων για τα ιδανικά αέρια δίνονται από πολύ απλές σχέσεις και με χρήση των συναρτήσεων υπολοίπων γίνεται η μετάβαση από τα πραγματικά στα ιδανικά αέρια και αντίστροφα



Υπολογισμός θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για συστήματα PVT...

Υπόλοιπα ενθαλπίας, εντροπίας και όγκου

□ Ενθαλπία

$$\Delta H' = H' - H$$

Παραγωγίζοντας ως προς P με σταθερό T:

$$\left(\frac{\partial \Delta H'}{\partial P}\right)_T = \cancel{\left(\frac{\partial H'}{\partial P}\right)_T} - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

0

Επίσης έχει αποδειχθεί

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

Οπότε

$$\left(\frac{\partial \Delta H'}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V$$

$$d(\Delta H') = \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] dP \quad (\text{σταθερή } T)$$

$$\Delta H' = \int_0^P \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] dP$$



Υπολογισμός θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για συστήματα PVT...

□ Εντροπία

$$\Delta S' = S' - S$$

$$\Delta S' = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{P} \right] dP$$

□ Όγκος

$$\Delta V' = V' - V = (RT/P) - V$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial V'}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \Delta V'}{\partial T} \right)_P \quad V' = RT/P$$

$$\left(\frac{\partial V'}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} = \frac{V'}{T}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} - \left(\frac{\partial \Delta V'}{\partial T} \right)_P = \frac{V'}{T} - \left(\frac{\partial \Delta V'}{\partial T} \right)_P$$



Υπολογισμός θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για συστήματα PVT...

$$\Delta H' = \int_0^P \left[\Delta V' - T \left(\frac{\partial \Delta V'}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (\text{σταθερή } T)$$

$$\Delta S' = - \int_0^P \left(\frac{\partial \Delta V'}{\partial T} \right)_P dP \quad (\text{σταθερή } T)$$



Υπολογισμός θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για συστήματα PVT...

□ Υπολογισμοί ιδιοτήτων από συναρτήσεις υπολοίπων

$$H' - H'_0 = \int_{T_0}^T C'_P dT \quad \text{και} \quad S' - S'_0 = \int_{T_0}^T C'_P \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0}$$

$$H = H'_0 + \int_{T_0}^T C'_P dT - \Delta H'$$

$$S = S'_0 + \int_{T_0}^T C'_P \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0} - \Delta S'$$

□ Εξίσωση Clapeyron

$$H_g - H_f = H_{fg} = TV_{fg} \frac{dP^{\text{κορ}}}{dT}$$

$$S_g - S_f = S_{fg} = \frac{H_{fg}}{T}$$



Υπολογισμός θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για συστήματα PVT...

- Με ολοκλήρωση από την πίεση κορεσμού μέχρι οποιαδήποτε μεγαλύτερη, υπό σταθερή θερμοκρασία T , προκύπτει:

$$H - H_f = \int_{P_{\text{κορ}}}^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$S - S_f = - \int_{P_{\text{κορ}}}^P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$



Θερμοδυναμική Ι

ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΟΧΗ ΣΑΣ!

