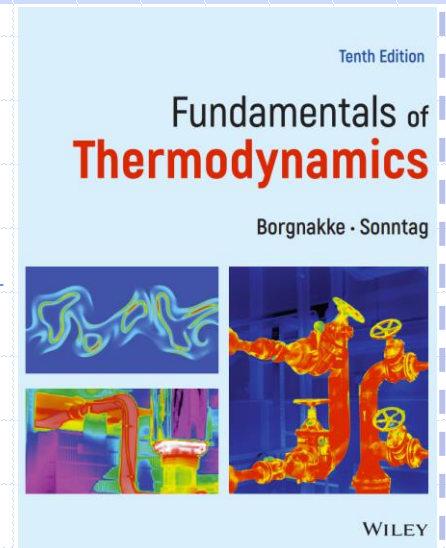


Fundamentals of Thermodynamics
Borgnakke – Sonntag
10^η έκδοση
Εκδόσεις ΚΡΙΤΙΚΗ, 2023



Κεφάλαιο 2ο
Ιδιότητες μιας καθαρής ουσίας

Επιμέλεια παρουσίασης
καθηγητής Γ. Σκόδρας

Περιεχόμενα...

- ✓ Εισαγωγή
- ✓ Η καθαρή ουσία
- ✓ Τα όρια των φάσεων
- ✓ Η επιφάνεια $P - v - T$
- ✓ Πίνακες θερμοδυναμικών ιδιοτήτων
- ✓ Οι διφασικές καταστάσεις
- ✓ Καταστάσεις υγρού και στερεού
- ✓ Καταστάσεις του υπέρθερμου ατμού
- ✓ Οι καταστάσεις του ιδανικού αερίου
- ✓ Ο συντελεστής συμπιεστότητας
- ✓ Καταστατικές εξισώσεις
- ✓ Εφαρμογές μηχανικής

Εισαγωγή...

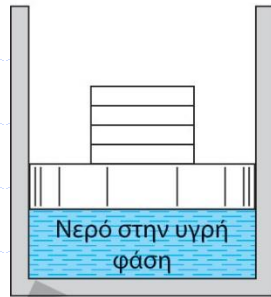
- ❑ Προσδιορίζεται η έννοια της καθαρής ουσίας και οι περιπτώσεις εφαρμογής αυτής
- ❑ Μελετώνται οι καθαρές ουσίες και εξετάζονται οι φάσεις στις οποίες μπορεί να υπάρξει μια καθαρή ουσία, ο αριθμός των ανεξάρτητων ιδιοτήτων που μπορεί να έχει και οι μέθοδοι παρουσίασης των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων
- ❑ Οι ιδιότητες και η συμπεριφορά των ουσιών είναι πολύ σημαντικές για τη μελέτη συσκευών και θερμοδυναμικών συστημάτων
- ❑ Η γνώση των ιδιοτήτων του εργαζόμενου ρευστού (πχ. νερό) είναι σημαντική ώστε να μπορούμε να εκτιμήσουμε κατάλληλα το μέγεθος του εξοπλισμού (πχ. των καυστήρων ή των εναλλακτών θερμότητας, του στροβίλου και της αντλίας) για την επιθυμητή μεταφορά ενέργειας και τη ροή του εργαζόμενου ρευστού

Η καθαρή ουσία...

- ❑ **Καθαρή ουσία** είναι εκείνη που έχει αμετάβλητη και ομοιόμορφη χημική σύσταση σε όλη την μάζα της (πχ. μίγμα υγρού νερού και υδρατμών, μίγμα πάγου και υγρού νερού)
- ❑ Ο αέρας είναι μείγμα διαφόρων αερίων (N_2 , O_2 , CO_2 κλπ.), αλλά θεωρείται ότι είναι καθαρή ουσία, εφόσον δεν συμβαίνει αλλαγή φάσης
- ❑ **Απλές συμπιεστές ουσίες** χαρακτηρίζονται εκείνες των οποίων οι επιφανειακές τάσεις, οι μαγνητικές και οι ηλεκτρικές επιδράσεις δεν είναι σημαντικές, ενώ οι μεταβολές στον όγκο, όπως αυτές που σχετίζονται με τη διαστολή ενός αερίου σε ένα έμβολο, είναι πολύ σημαντικές
- ❑ Ένα σύστημα που αποτελείται από μια απλή συμπιεστή ουσία θα αναφέρεται ως **απλό συμπιεστό σύστημα**

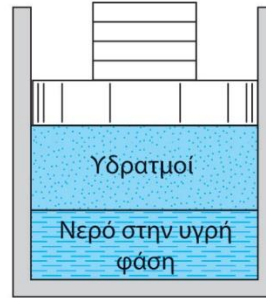
Τα όρια των φάσεων...

Το σύστημα διατηρείται υπό σταθερή πίεση, 1 atm



(α)

Σε συνθήκες περιβάλλοντος (P_0, T_0) το νερό είναι υγρό



(β)

Αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους $\sim 100^\circ\text{C}$ οδηγεί στην εμφάνιση υδρατμών που συνυπάρχουν με το υγρό (κατάσταση βρασμού)



(γ)

Περαιτέρω θέρμανση δημιουργεί συνεχώς υδρατμούς, προκαλεί μεγάλη αύξηση του όγκου, μέχρι την πλήρη εξάτμιση του υγρού

- ❑ Η **Θερμοκρασία Κορεσμού** T_{sat} : είναι η θερμοκρασία αλλαγής φάσης μιας καθαρής ουσίας υπό δεδομένη πίεση
- ❑ Η **Πίεση κορεσμού** P_{sat} : είναι η πίεση αλλαγής φάσης μιας καθαρής ουσίας υπό δεδομένη θερμοκρασία

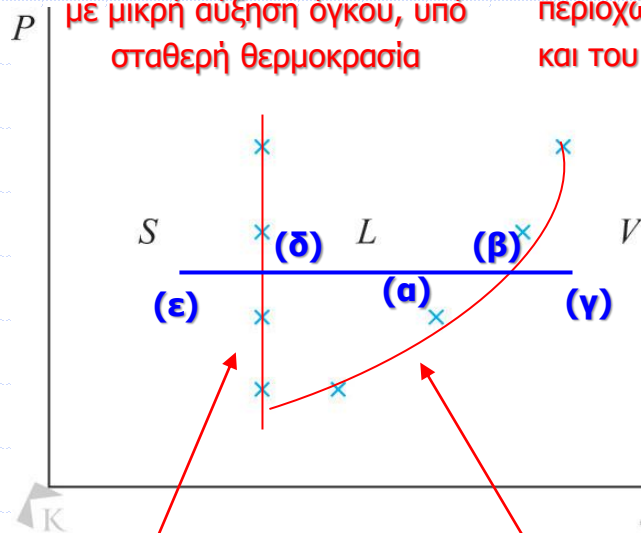
Τα όρια των φάσεων...

Μείωση της πίεσης οδηγεί σε μείωση τόσο της θερμοκρασίας βρασμού, όσο και του σημείου πήξης

Το σημείο πήξης είναι η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει σχηματισμός στερεού, και είναι το όριο μεταξύ των περιοχών του υγρού (L) και του στερεού (S)

Η ψύξη του νερού οδηγεί στον σχηματισμό πάγου (S), με μικρή αύξηση όγκου, υπό σταθερή θερμοκρασία

Η θερμοκρασία βρασμού είναι το όριο μεταξύ των περιοχών του υγρού (L) και του ατμού (V)



Η θέρμανση του υγρού υπό σταθερή πίεση οδηγεί από το σημείο (α) στο σημείο (β) , όπου η θερμοκρασία παραμένει σταθερή μέχρι την πλήρη εξάτμιση του υγρού. Αντίθετα, η ψύξη υπό σταθερή πίεση οδηγεί στο σημείο (δ) , όπου πάλι η θερμοκρασία παραμένει σταθερή μέχρι την στερεοποίηση του υγρού

Καμπύλη τήξης: το όριο μεταξύ της στερεάς και της υγρής φάσης

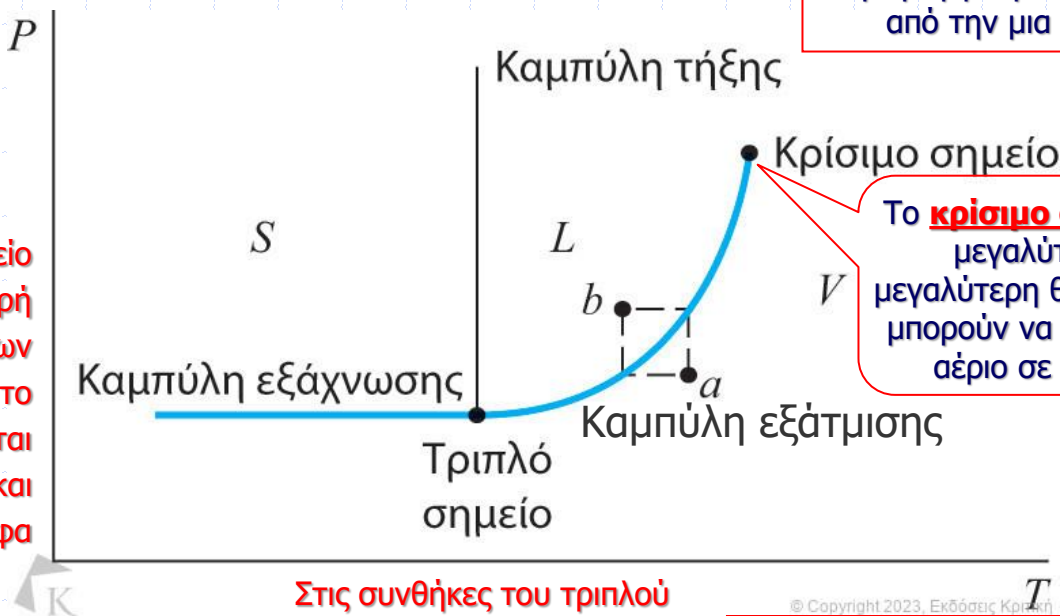
Καμπύλη εξάτμισης: το όριο μεταξύ της αέριας και της υγρής φάσης

Τα όρια των φάσεων...

Διάγραμμα φάσεων: Απεικονίζει τα διακριτά ζεύγη των ιδιοτήτων κορεσμού (T_{sat} , P_{sat}) για τα οποία μπορούν να συνυπάρχουν δύο φάσεις σε ισορροπία

Σε συνθήκες υψηλότερες των κρίσιμων (θερμοκρασίας και πίεσης) δεν μπορεί να γίνει σαφής διαχωρισμός μεταξύ της υγρής και αέριας φάσης (περιοχή ρευστού), και η θέρμανση ενός υγρού προκαλεί την παραγωγή ατμού με ομαλή μετάβαση από την μια φάση στην άλλη

Κάτω από το τριπλό σημείο δεν μπορεί να υπάρξει υγρή φάση, και σε αλλαγή των συνθηκών (P και T) το στερεό μετατρέπεται απευθείας σε ατμό, και αντίστροφα



Στις συνθήκες του τριπλού σημείου (P και T) που συνυπάρχουν οι τρεις φάσεις (στερεό, υγρό, ατμός)

Το **κρίσιμο σημείο** παριστάνει την μεγαλύτερη πίεση και την μεγαλύτερη θερμοκρασία στην οποία μπορούν να συνυπάρχουν υγρό και αέριο σε ισορροπία (ρευστό)

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

Τα όρια των φάσεων...

- ❑ Τα δεδομένα του **τριπλού σημείου** διαφέρουν σημαντικά για κάθε καθαρή ουσία

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1 Δεδομένα του τριπλού σημείου (στερεό-υγρό-ατμός) για ορισμένες ουσίες

	Θερμοκρασία °C	Πίεση kPa
Υδρογόνο (κανονικό)	-259	7,194
Οξυγόνο	-219	0,15
Άζωτο	-210	12,53
Διοξείδιο του άνθρακα	-56,4	520,8
Υδράργυρος	-39	0,00000013
Νερό	0,01	0,6113
Ψευδάργυρος	419	5,066
Άργυρος	961	0,01
Χαλκός	1083	0,000079

Τα όρια των φάσεων...

- ❑ Τα δεδομένα του **κρίσιμου σημείου** διαφέρουν σημαντικά για κάθε καθαρή ουσία

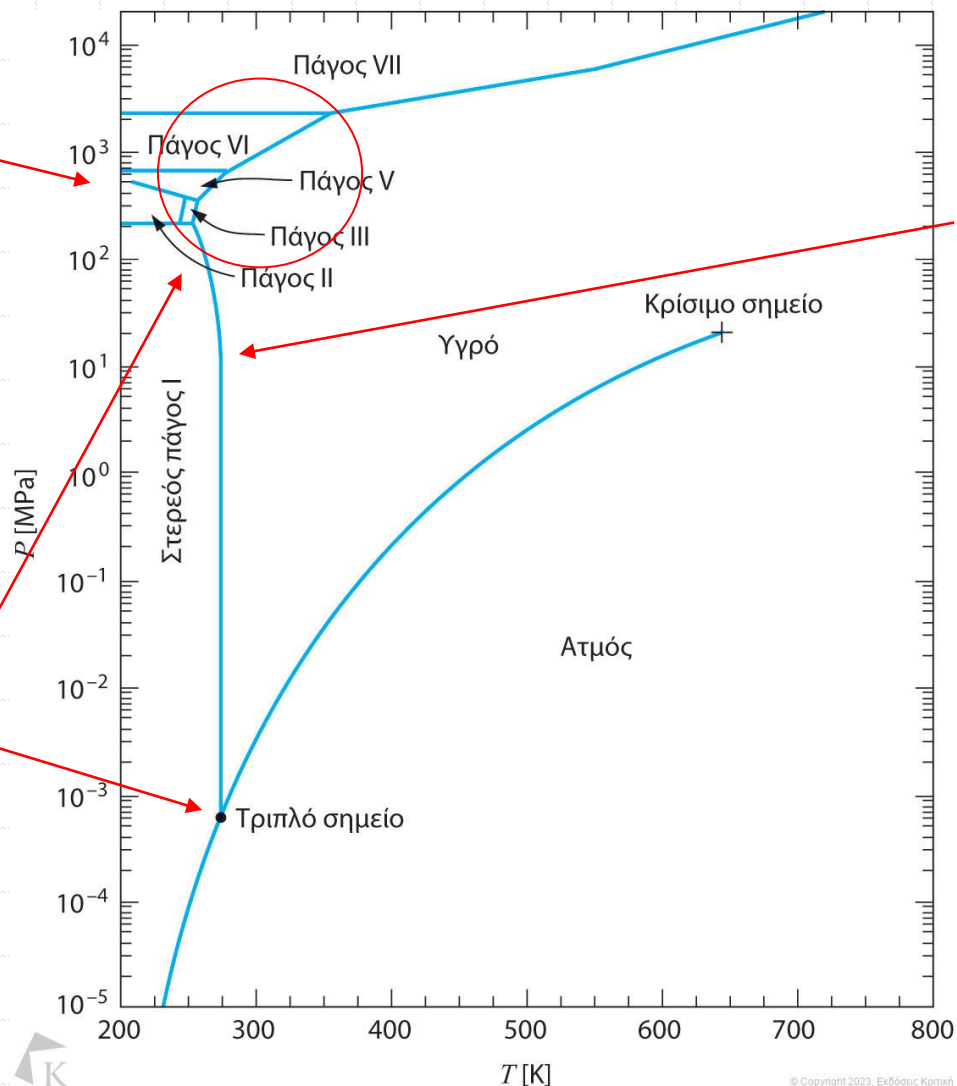
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2 Ορισμένα δεδομένα για το κρίσιμο σημείο

	Κρίσιμη θερμοκρασία °C	Κρίσιμη πίεση MPa	Κρίσιμος όγκος m ³ /kg
Νερό	371,14	22,09	0,003155
Διοξείδιο του άνθρακα	31,05	7,39	0,002143
Οξυγόνο	-118,35	5,08	0,002438
Υδρογόνο	-239,85	1,30	0,032192

Τα όρια των φάσεων...

Όλες οι πολλαπλές στερεές φάσεις είναι πάγος, διαφορετικής κρυσταλλικής δομής

Μπορεί να υπάρχουν πολλά τριπλά σημεία, όμως μόνο σε ένα συνυπάρχουν οι φάσεις στερεού, υγρού και ατμού



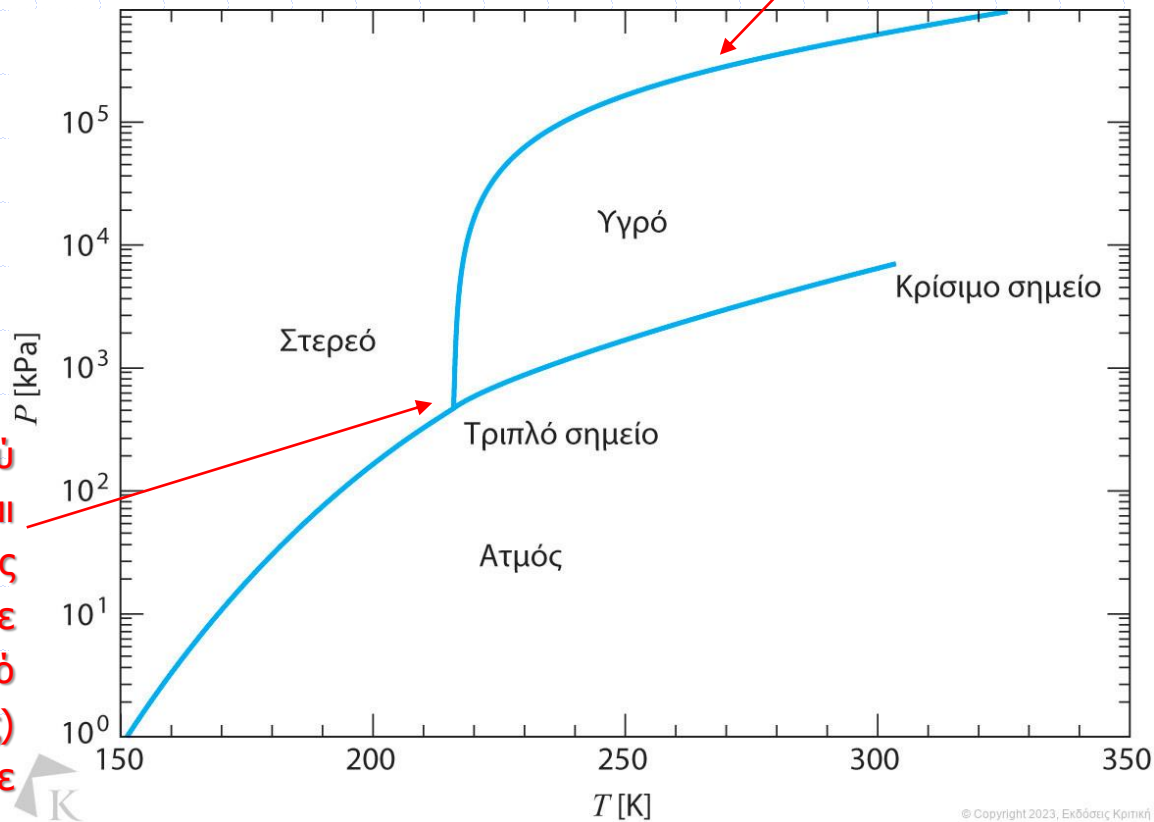
Η καμπύλη τήξης του νερού έχει αρνητική κλίση που υποδηλώνει ότι, βασικά, ο όγκος του στερεού αυξάνει με την στερεοποίηση

Διάγραμμα φάσεων του νερού

Τα όρια των φάσεων...

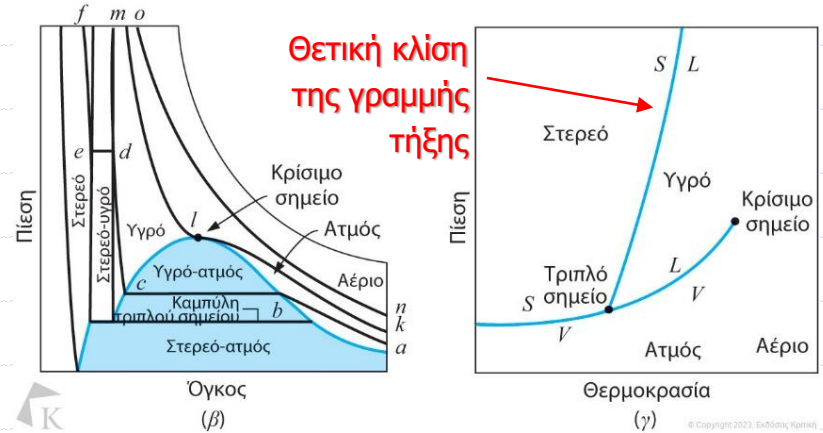
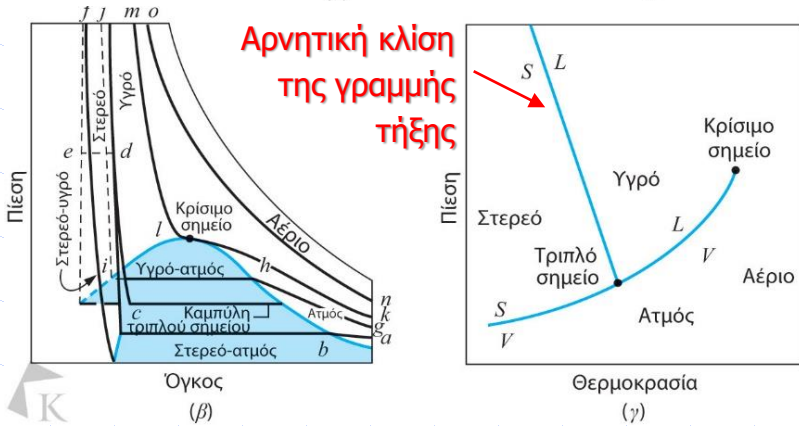
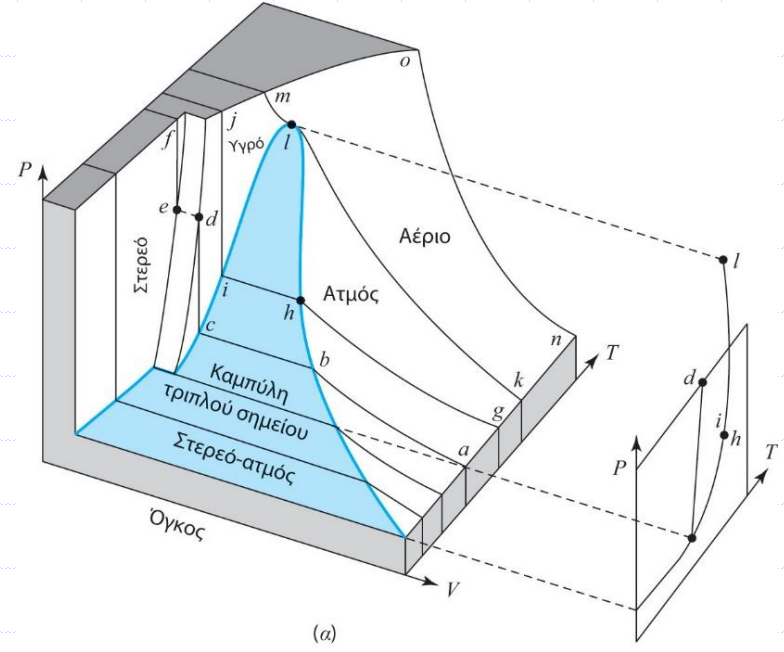
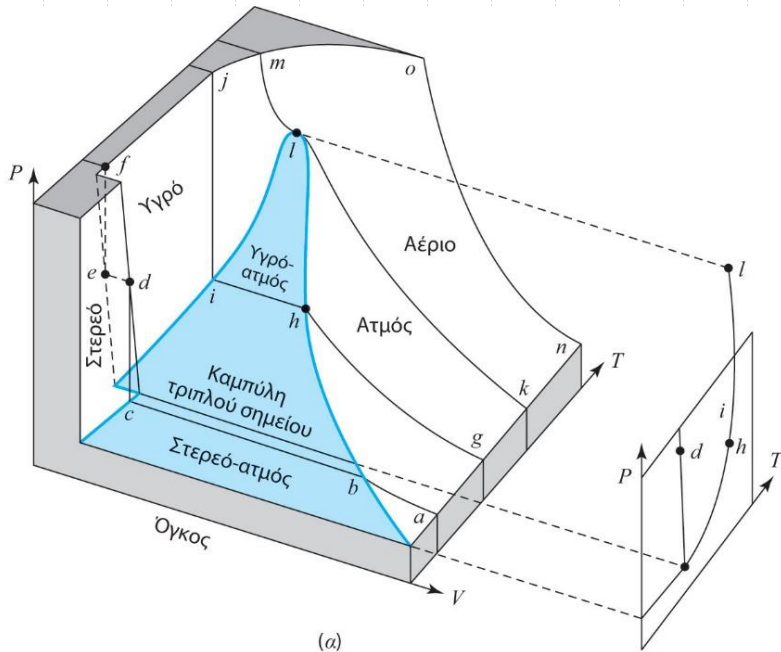
Η καμπύλη τήξης του CO_2 έχει θετική κλίση, αντίθετα από αυτή του νερού

Η πίεση του τριπλού σημείου είναι μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής, με συνέπεια, το στερεό CO_2 (ξηρός πάγος) εξαχνούται, σε ατμοσφαιρική πίεση



Διάγραμμα φάσεων του CO_2

Η επιφάνεια $P-v-T$...



Διάγραμμα $P-v-T$ για ουσία διαστελλόμενη κατά την ψύξη

Διάγραμμα $P-v-T$ για ουσία διαστελλόμενη κατά την ψύξη

Πίνακες θερμοδυναμικών ιδιοτήτων...

- Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες παρουσιάζονται υπό μορφή πινάκων (Παράρτημα Β)

Θερμ. (°C)	Πίεση (kPa)	Ειδικός όγκος, m ³ /kg		
		Κορ. πγρό v_f	Εξάτμ. v_{fg}	Κορ. ατμός v_g
0,01	0,6113	0,00100	206,131	206,132
5	0,8721	0,00100	147,117	147,118
10	1,2276	0,00100	106,376	106,377
15	1,705	0,001001	77,924	77,925
20	2,339	0,001002	57,7887	57,7897
25	3,169	0,001003	43,3583	43,3593
30	4,246	0,001004	32,8922	32,8932
35	5,628	0,001006	25,2148	25,2158

v_f = ειδικός όγκος κορεσμένου υγρού

v_g = ειδικός όγκος κορεσμένου ατμού

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

↑
Ειδική
θερμοκρασία

↑
Πίεση
κορεσμού

↑
Ειδικός όγκος
κορεσμένου
υγρού

↑
Διαφορά
μεταξύ v_g
και v_f

↑
Ειδικός όγκος
κορεσμένου
ατμού

Πίνακες θερμοδυναμικών ιδιοτήτων...

- Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες παρουσιάζονται υπό μορφή πινάκων (Παράρτημα Β)

Θερμ. (°C)	Πίεση (kPa)	Ενθαλπία, kJ/kg		
		Κορ. πγρό h_f	Εξάτμ. h_{fg}	Κορ. ατμός h_g
0,01	0,6113	0	2501,35	2501,35
5	0,8721	20,98	2489,57	2510,54
10	1,2276	41,99	2477,75	2519,74
15	1,705	62,98	2465,93	2528,91
20	2,339	83,94	2454,12	2538,06
25	3,169	104,87	2442,30	2547,17
30	4,246	125,77	2430,48	2556,25
35	5,628	146,66	2418,62	2565,28

↑
Ειδική
θερμοκρασία

↑
Ενθαλπία
κορεσμένου
υγρού

↑
Πίεση
κορεσμού

↑
Ενθαλπία
κορεσμένου
ατμού

↑
Ενθαλπία
αλλαγής
φάσης

h_f = ενθαλπία κορεσμένου υγρού

h_g = ενθαλπία κορεσμένου ατμού

h_{fg} = ενθαλπία αλλαγής φάσης

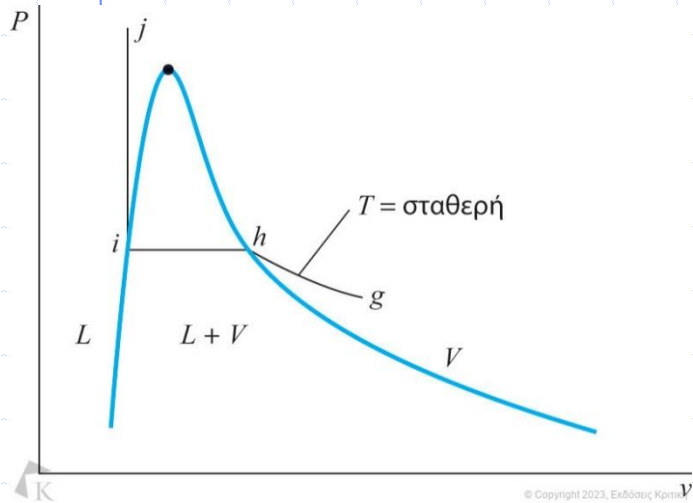
Ενθαλπία αλλαγής φάσης, h_{fg}

(Λανθάνουσα θερμότητα

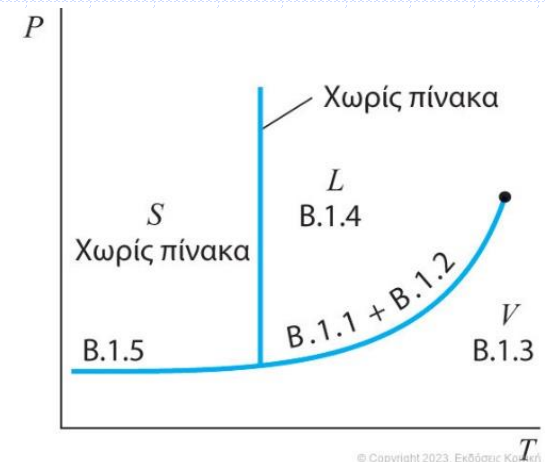
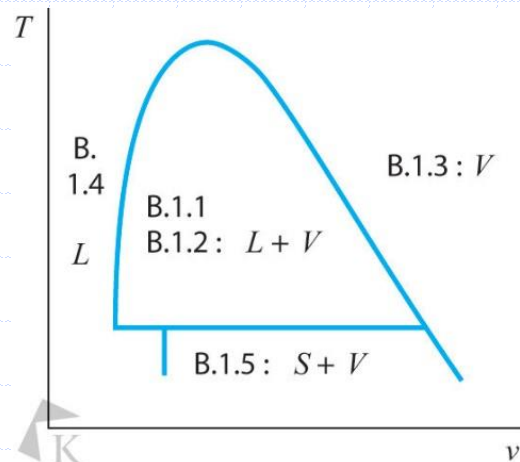
εξάτμισης): είναι η ποσότητα της ενέργειας που απαιτείται για την μετατροπή σε κορεσμένο ατμό μιας μονάδας μάζας κορεσμένου υγρού υπό δεδομένη θερμοκρασία ή πίεση

Πίνακες θερμοδυναμικών ιδιοτήτων...

- Οι πίνακες ατμού (Παράρτημα Β) παρατίθενται ανάλογα με την περιοχή που βρίσκεται (σύμφωνα με τις ιδιότητες P , T και v) στο διάγραμμα $P-v$



Διάγραμμα $P-v$ για το νερό



Κατάλογος πινάκων για τον ατμό

- Στις περιοχές δύο φάσεων (διφασικές) οι ιδιότητες P και T δεν είναι ανεξάρτητες

Πίνακες θερμοδυναμικών ιδιοτήτων...

Παράδειγμα 2.1

Οι διαφορικές καταστάσεις...

- Περιγράφουν την συνύπαρξη δύο φάσεων, υγρού και ατμού (σύμβολα f : υγρό, g : ατμός)
- Ο συνολικός όγκος είναι το άθροισμα του όγκου του υγρού και του όγκου του ατμού και είναι:

$$V = V_{liq} + V_{vap} = m_{liq} v_f + m_g v_g$$

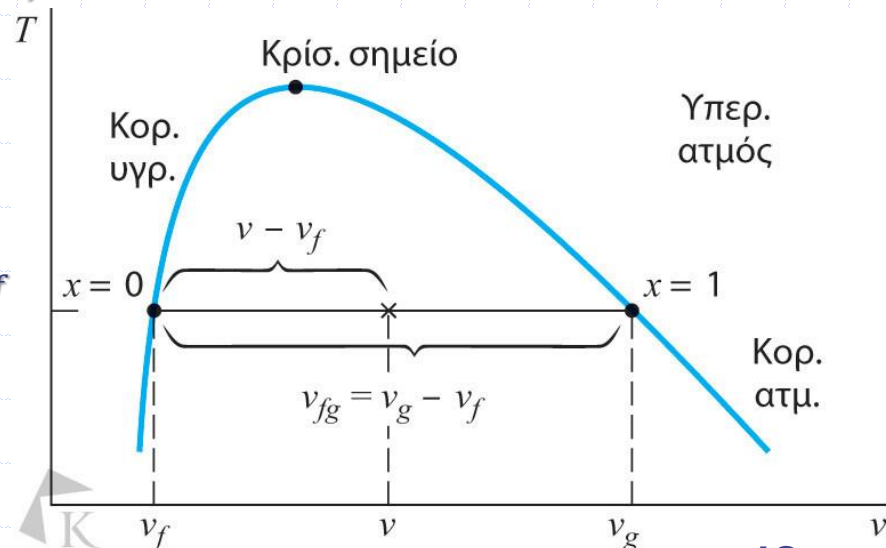
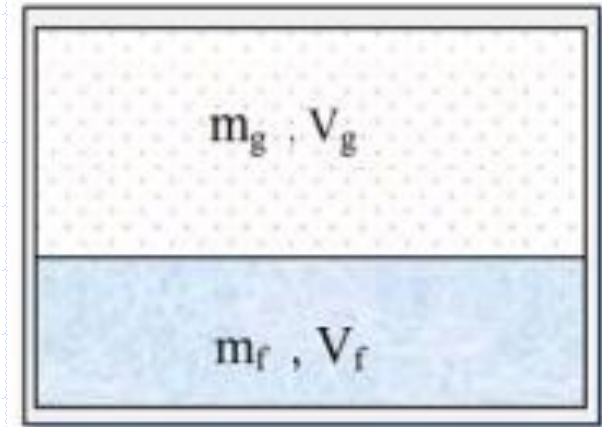
- Ο μέσος ειδικός όγκος του συστήματος v είναι:

$$v = \frac{V}{m} = \frac{m_{liq}}{m} v_f + \frac{m_g}{m} v_g$$

$$= (1 - x) v_f + x v_g$$

όπου $x \equiv \frac{m_{vap}}{m}$ και $v_{fg} \equiv v_g - v_f$

οπότε $v = v_g + x v_{fg}$



Οι διαφορικές καταστάσεις...

Παραδείγματα 2.2, 2.2M

Καταστάσεις υγρού και στερεού...

- Βασικό χαρακτηριστικό των καταστάσεων υγρού και του στερεού είναι η περιορισμένη εξάρτηση του ειδικού όγκου v από την θερμοκρασία

Στερεό: $v = v(T) = v_i$

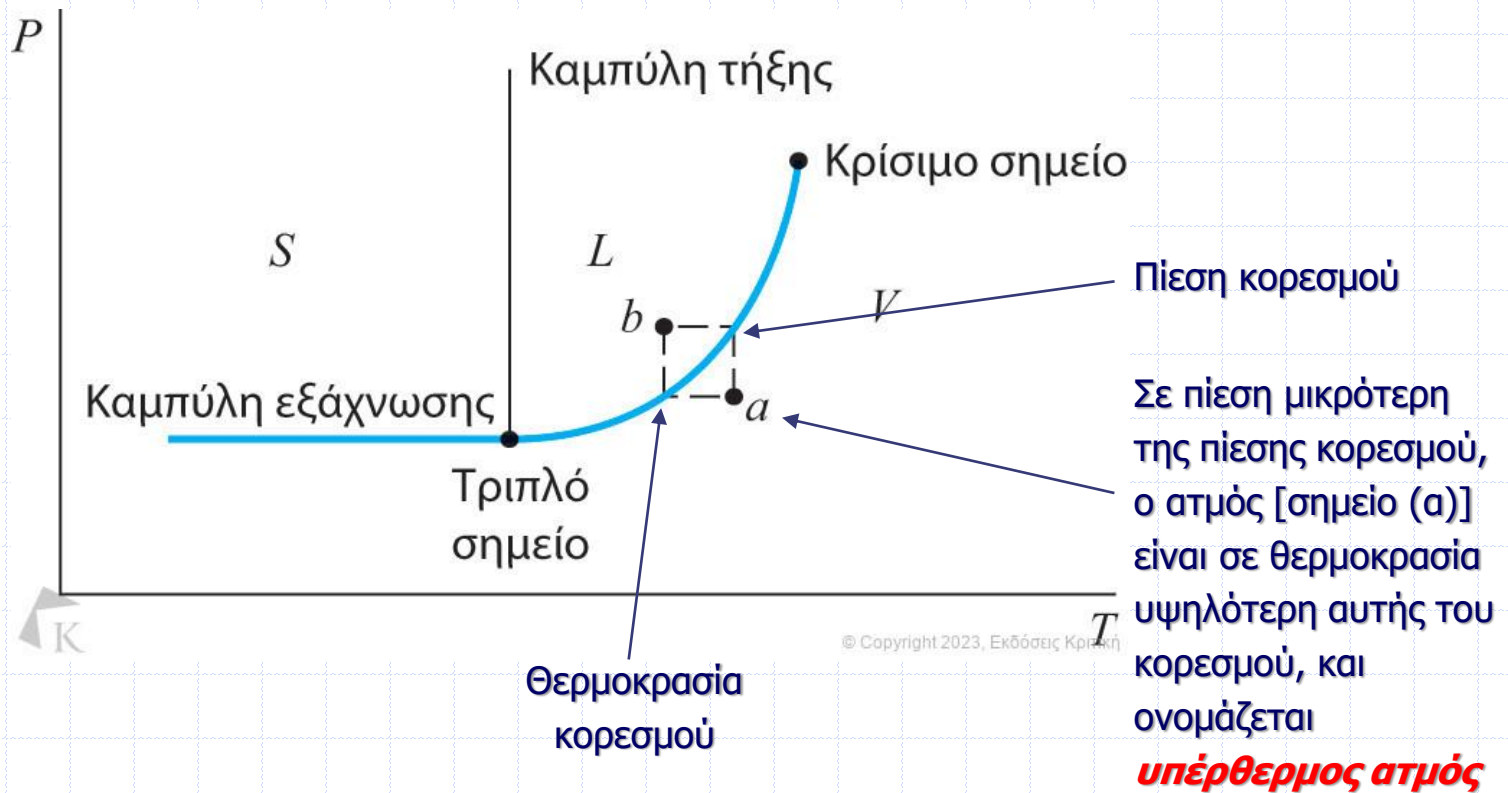
Υγρό: $v = v(T) = v_f$

Εάν $P > P_{sat}$ συμπιεσμένο στερεό

Εάν $P > P_{sat}$ συμπιεσμένο υγρό

- Οι ειδικοί όγκοι του στερεού v_i και του υγρού v_f δίνονται σε πίνακες
- Το αντίστροφο του ειδικού όγκου ($1/v$) αναφέρεται ως πυκνότητα

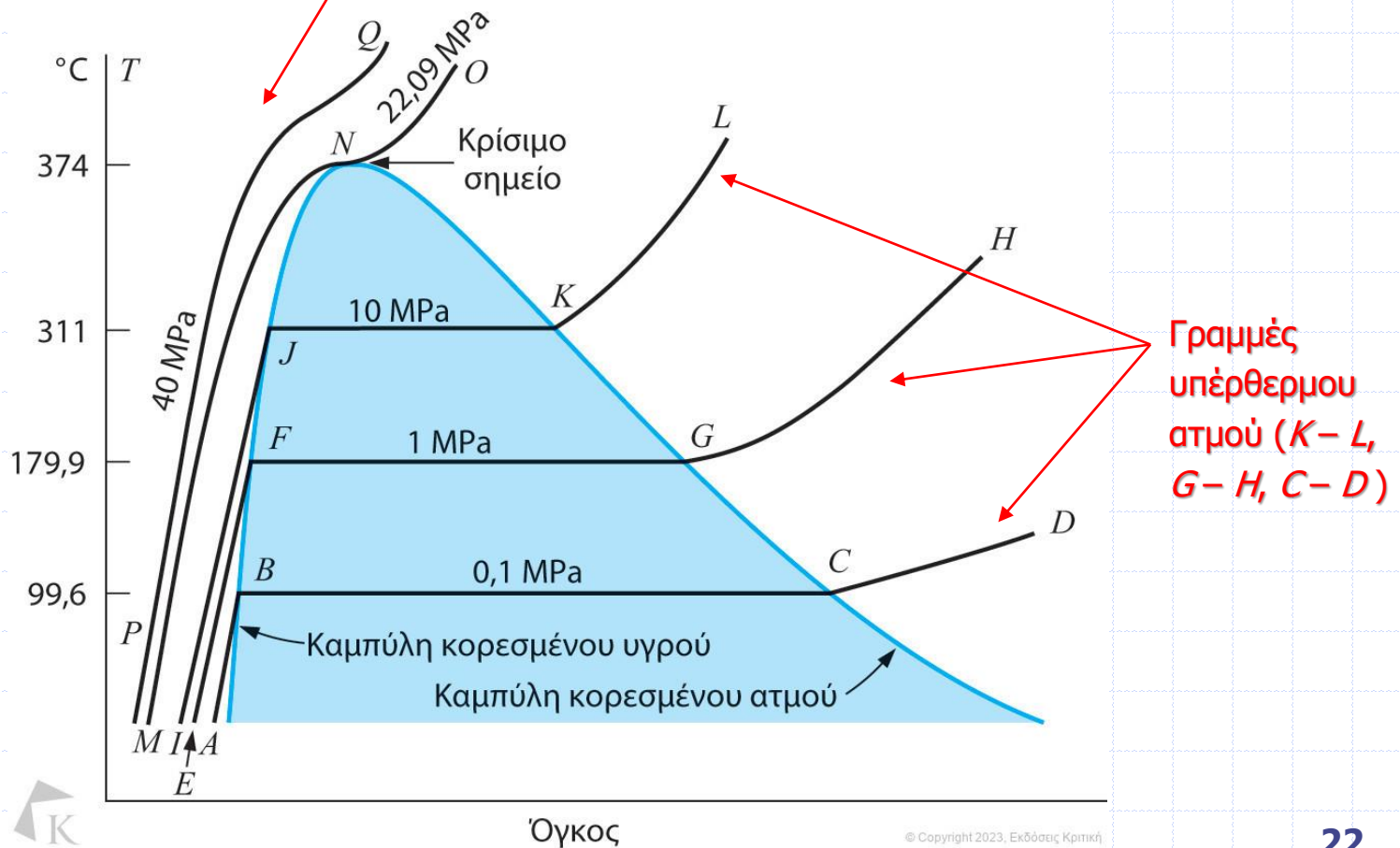
Καταστάσεις του υπέρθερμου ατμού...



- Οι ιδιότητες του **υπέρθερμου ατμού** δίνονται σε πίνακες

Καταστάσεις του υπέρθερμου ατμού...

Αν η πίεση είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη (γραμμή P-Q) δεν αναφέρεται η θερμοκρασία

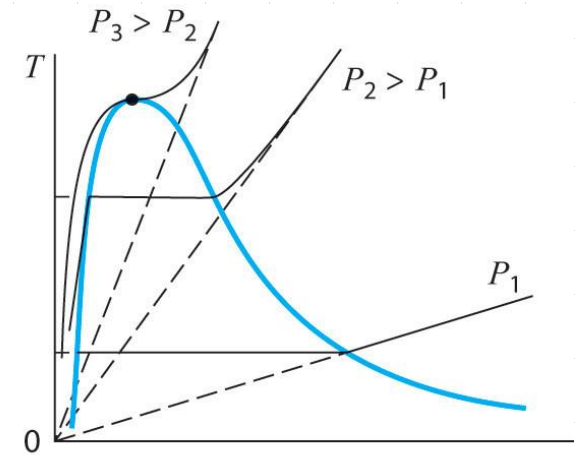
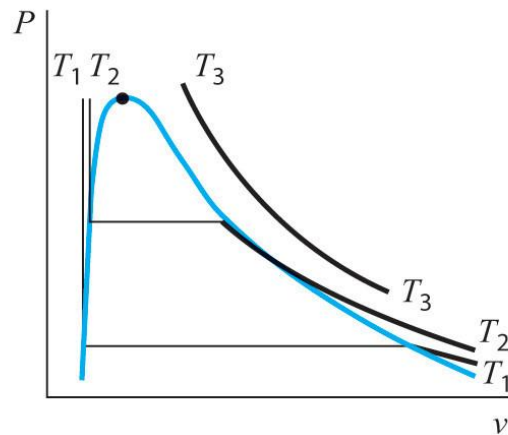
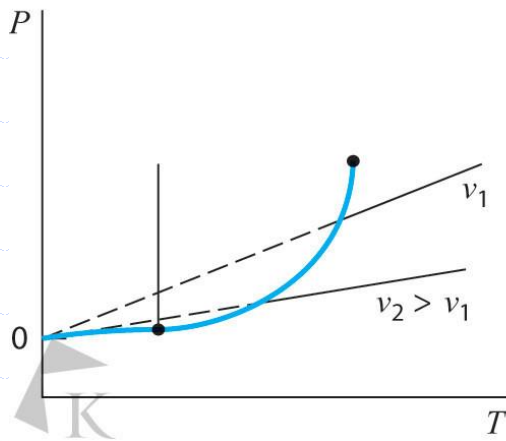


Καταστάσεις του υπέρθερμου ατμού...

Παραδείγματα 2.3 – 2.5

Καταστάσεις του ιδανικού αερίου...

- Μακριά από την καμπύλη κορεσμού και σε χαμηλές πιέσεις, οι ιδιότητες περιγράφονται από την εξίσωση των ιδανικών αερίων



© Copyright 2023, Εκδόσεις ΚριμαΨ

$$P v = R T$$

Σταθερά των
ιδανικών αερίων

Απόλυτη
θερμοκρασία σε
βαθμούς kelvin
ή rankine

$$R = \frac{\bar{R}}{M}$$

Κανονικοποιημένη
σταθερά των
ιδανικών αερίων

Μοριακή
μάζα

Παγκόσμια σταθερά
των ιδανικών
αερίων

$$\bar{R} = 8,3145 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}}$$

$$= 1545 \frac{\text{ft lbf}}{\text{lbmol R}}$$

Καταστάσεις του ιδανικού αερίου...

- Κανονικοποιημένη εξίσωση των ιδανικών αερίων:

$$P v = m R T = n \bar{R} T$$

Μάζα του
αερίου

Αριθμός
γραμμομορίων

- Για μια δεδομένη κατάσταση (P, T) , ένα mole κάθε μιας ουσίας καταλαμβάνει τον ίδιο όγκο, ανεξάρτητα από την μοριακή της μάζα
- Η ροή ιδανικού αερίου, σε μια κατάσταση (P, T) , περιγράφεται από την:

$$P \dot{v} = \dot{m} R T = \dot{n} \bar{R} T$$

Καταστάσεις του ιδανικού αερίου...

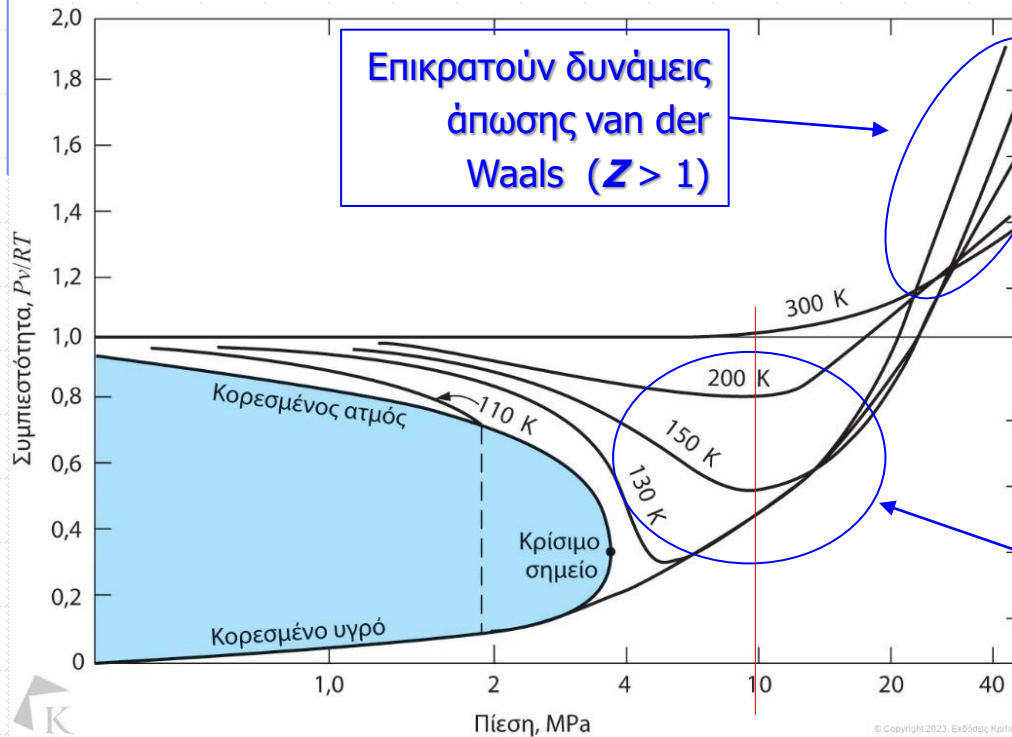
Παραδείγματα 2.6 – 2.8

Ο Συντελεστής Συμπιεστότητας...

- Ο Συντελεστής Συμπιεστότητας, Z , περιγράφει ποσοτικά την προσέγγιση της συμπεριφοράς ενός ιδανικού αερίου:

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

- ✓ Για ιδανικό αέριο $Z = 1$
- ✓ Η απόκλιση του Z από την μονάδα είναι το μέτρο της απόκλισης από την ιδανικότητα



Επικρατούν δυνάμεις άπωσης van der Waals ($Z > 1$)

Επικρατούν δυνάμεις διπόλου-διπόλου van der Waals ($Z < 1$)

- ✓ $\forall T$, όταν $P \rightarrow 0$, τότε $Z \rightarrow 1$
- ✓ Όταν $T \geq 300 \text{ K}$ και $P \leq 10 \text{ atm}$, τότε $Z \cong 1$
- ✓ Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ($T \ll 300 \text{ K}$) ή και υψηλές πιέσεις ($P \gg 10 \text{ atm}$), το Z αποκλίνει σημαντικά από την μονάδα (1)

Διάγραμμα συμπιεστότητας του N_2

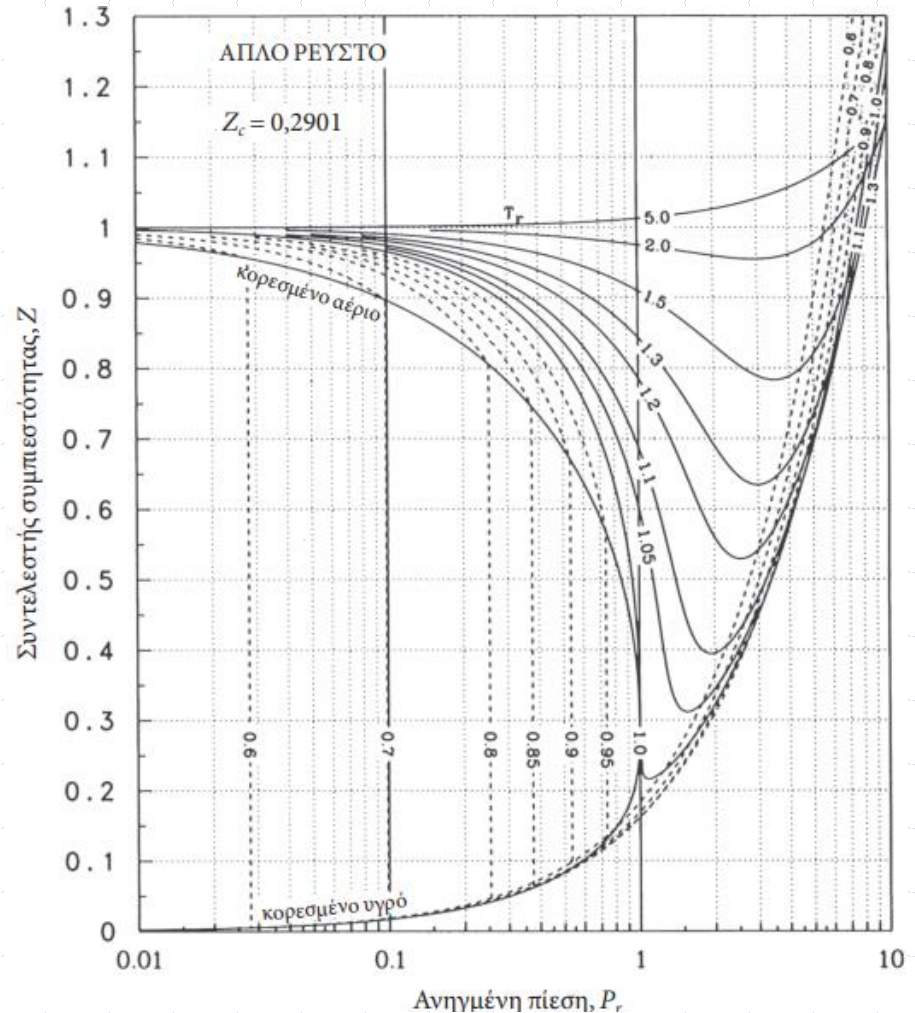
Ο Συντελεστής Συμπιεστότητας...

- Ο Συντελεστής Συμπιεστότητας, **Z**, μπορεί να παρασταθεί στο γενικευμένο διάγραμμα ως προς τις ανηγμένες ιδιότητες, που είναι:

Ανηγμένη πίεση $P_r = \frac{P}{P_c}$ ← Κρίσιμη πίεση

Ανηγμένη θερμοκρασία $T_r = \frac{T}{T_c}$ ← Κρίσιμη θερμοκρασία

- Η χρήση του γενικευμένου διαγράμματος του Συντελεστή Συμπιεστότητας, **Z**, προϋποθέτει την γνώση των κρίσιμων ιδιοτήτων



Διάγραμμα συμπιεστότητας, ως προς τις ανηγμένες ιδιότητες (P_r , T_r) με βάση την καταστατική εξίσωση Kessler

Ο Συντελεστής Συμπιεστότητας...

Παραδείγματα 2.9 – 2.11

Καταστατικές εξισώσεις...

- Η συμπεριφορά μιας ουσίας που αποκλίνει από την ιδανικότητα, περιγράφεται από πολύπλοκες εξισώσεις, όπως οι λεγόμενες **κυβικές καταστατικές εξισώσεις**

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

← Όταν όλες οι παράμετροι είναι μηδέν, η εξίσωση απλοποιείται στο μοντέλο του ιδανικού αερίου

- Οι παράμετροι a , b , c και d που προσδιορίζονται από τις σχέσεις που ακολουθούν, τον πίνακα Δ.1 και τον ακεντρικό παράγοντα ω (acentric factor)

$$a = a_0 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = b_0 \frac{RT_c}{P_c}$$

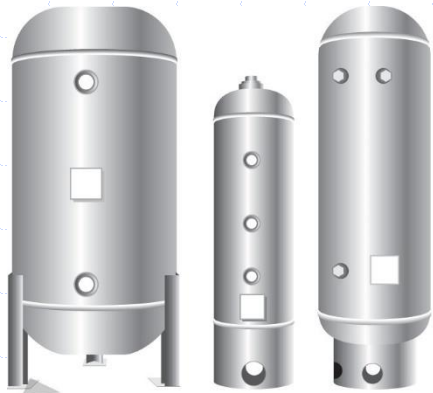
$$\omega = -\frac{\ln P_r^{sat}}{\ln 10} - 1$$

← Η πίεση κορεσμού υπολογίζεται σε $T_r = 0,7$

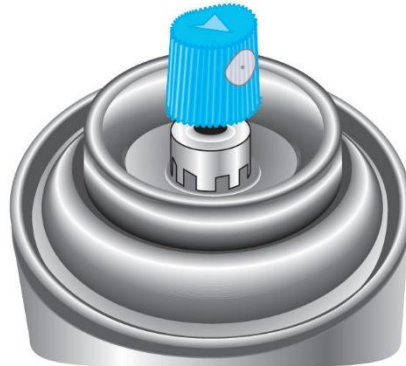
ΠΙΝΑΚΑΣ Δ.1 Καταστατικές εξισώσεις

Μοντέλο	c	d	b_0	a_0
Ιδανικό αέριο	0	0	0	0
van der Waals	0	0	1/8	27/64
Redlich-Kwong	1	0	0,08664	$0,42748 T_r^{-1/2}$
Soave	1	0	0,08664	$0,42748[1 + f(1 - T_r^{1/2})]^2$
Peng-Robinson	2	-1	0,0778	$0,45724[1 + f(1 - T_r^{1/2})]^2$

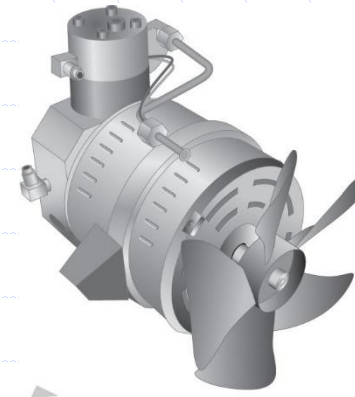
Εφαρμογές μηχανικής...



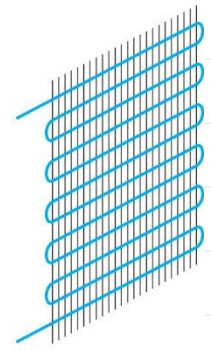
(α) Ανοξείδωτες δεξαμενές



(β) Επάνω μέρος δοχείου αερολύματος



(α) Συμπιεστής



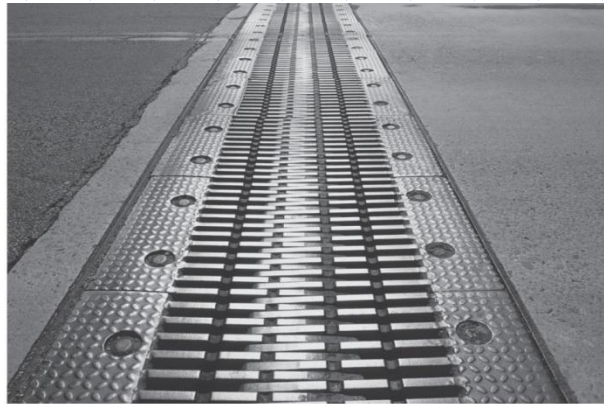
(β) Συμπυκνωτής



Εφαρμογές μηχανικής...



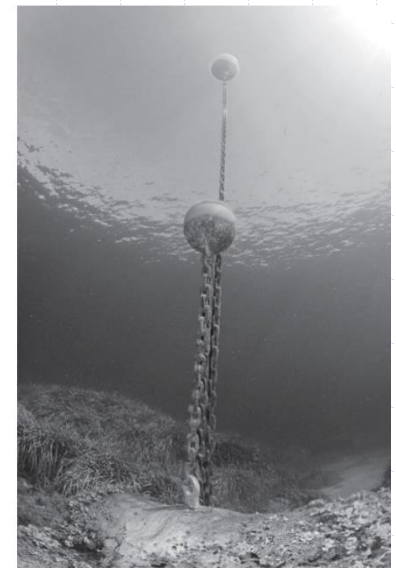
(α) Σιδηροδρομικές γραμμές



(β) Αρμός διαστολής γέφυρας



(α)Κ



(β)

© Copyright 2023, Εκδόσεις Κρητική

Θερμοδυναμική

ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΟΧΗ ΣΑΣ!