

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Για τον υπολογισμό της θερμότητας και του έργου των βιομηχανικών διεργασιών είναι απαραίτητες αριθμητικές τιμές των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων. Είναι εμφανές λοιπόν ότι αυτές πρέπει ότι πρέπει να αναπτυχθούν θεμελιώδεις σχέσεις που να συνδέουν τις θερμοδυναμικές ιδιότητες και να επιτρέπουν τον υπολογισμό τους ει δυνατόν με δεδομένα PVT.

Για ένα κλειστό σύστημα που περιλαμβάνει n γραμμομόρια ο 1ος νόμος δίνει ότι:

$$d(nU) = dQ + dW$$

Στην ειδική περίπτωση μιας αντιστρεπτής διεργασίας ισχύει ότι:

$$d(nU) = dQ_{\text{rev}} + dW_{\text{rev}} = Td(nS) - Pd(nV) \rightarrow$$

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV)$$

Η ανωτέρω σχέση συνδέει τον 1ο με τον 2ο θερμοδυναμικό νόμο και περιέχει μόνο ιδιότητες του συστήματος. Παρόλο που η σχέση αναπτύχθηκε μόνο για την ειδική περίπτωση των αντιστρεπτών διεργασιών, επειδή εμπεριέχει μόνο ιδιότητες δεν περιορίζεται μόνο στις αντιστρεπτές διεργασίες αλλά μπορεί να εφαρμοστεί για κάθε διεργασία με κάποιους περιορισμούς. Η εξίσωση μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα σύστημα **σταθερής μάζας** και σε οποιαδήποτε διεργασία και έχει σαν αποτέλεσμα μια *διαφορική* μεταβολή από μία κατάσταση ισορροπίας σε μία άλλη. Το σύστημα μπορεί να περιλαμβάνει μόνο μία φάση (ομογενές) ή περισσότερες της μιας φάσεις (ετερογενές). Μπορεί ακόμη να είναι αδρανές χημικά ή να υφίσταται κάποια χημική αντίδραση.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Οι περιορισμοί της εξίσωσης είναι το ότι το σύστημα πρέπει να είναι κλειστό και οι οποιεσδήποτε μεταβολές του να γίνονται ανάμεσα σε καταστάσεις ισορροπίας.

Στην εξίσωση περιλαμβάνονται όλες οι βασικές θερμοδυναμικές ιδιότητες (P, V, T, U, S) και οι υπόλοιπες ιδιότητες ορίζονται με βάση αυτές. Η ενθαλπία ορίζεται ως

$$H = U + PV$$

Η ενέργεια Helmholtz ως

$$A = U - TS$$

Και η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ως

$$G = H - TS$$

Πολλαπλασιάζοντας την εξίσωση της ενθαλπίας με n προκύπτει :

$$H = nU + P(nV) \rightarrow$$

$$dH = d(nU) + Pd(nV) + nVdP$$

Με παρόμοιο τρόπο προκύπτει επίσης για τις ενέργειες Helmholtz και Gibbs ότι:

$$d(nA) = d(nU) - Td(nS) - nSdT$$

$$d(nA) = -Pd(nV) - nSdT$$

$$d(nG) = nVdP - nSdT$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Οι εξισώσεις που εξήχθησαν για την ενθαλπία και τις ενέργειες Helmholtz και Gibbs υπόκεινται στους ίδιους περιορισμούς της εξίσωσης που συνδέει την εσωτερική ενέργεια και την εντροπία (μπορούν να εφαρμοστούν σε ένα σύστημα **σταθερής μάζας** και σε οποιαδήποτε διεργασία και έχει σαν αποτέλεσμα μια *διαφορική* μεταβολή από μία κατάσταση ισορροπίας σε μία άλλη).

Αν οι εξισώσεις εφαρμοστούν για 1 γραμμομόριο ή μια μονάδα μάζας ενός ομογενούς ρευστού σταθερής σύστασης τότε:

$$dU = T dS - P dV$$

$$dH = T dS + V dP$$

$$dA = -P dV - S dT$$

$$dG = V dP - S dT$$

Οι ανωτέρω 4 εξισώσεις είναι οι θεμελιώδεις σχέσεις που συνδέουν τις ιδιότητες ενός ομογενούς ρευστού σταθερής σύστασης. Από τις 4 αυτές εξισώσεις προκύπτει άλλη μια ομάδα σημαντικών εξισώσεων.

Έστω $F = F(x, y)$ μία συνάρτηση 2 μεταβλητών. Το ολικό διαφορικό της συνάρτησης είναι :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy \Rightarrow$$

$$dF = M dx + N dy, M = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y, N = \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Παραγωγίζοντας ξανά προκύπτει:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} dx$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} dx \Rightarrow$$

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

Με τον ίδιο τρόπο μπορούμε να χειριστούμε τις 4 θεμελιώδεις συναρτήσεις και τότε προκύπτει παίρνοντας τα πλήρη διαφορικά:

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

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

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

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

Εξισώσεις Maxwell

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Οι εξισώσεις Maxwell μαζί με τις 4 θεμελιώδεις σχέσεις των θερμοδυναμικών συναρτήσεων αποτελούν το συμπύκνωμα της μαθηματικής θεμελίωσης της Θερμοδυναμικής. Με τη βοήθεια πειραματικών δεδομένων είναι εφικτός ο υπολογισμός τιμών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων από τις μαθηματικές αυτές σχέσεις. Οι πιο χρήσιμες σχέσεις για την ενθαλπία και την εντροπία μίας ομογενούς φάσης προκύπτουν όταν οι ιδιότητες αυτές εκφράζονται συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης. Το ζητούμενο είναι να καθοριστεί η εξάρτηση της ενθαλπίας και της εντροπίας από τη θερμοκρασία και την πίεση και αυτό εμπεριέχεται στις μερικές παραγώγους ως προς αυτές τις μεταβλητές:

1. Ενθαλπία ως προς θερμοκρασία $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p$

2. Εντροπία ως προς θερμοκρασία

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \Rightarrow$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T}$$

3. Εντροπία ως προς πίεση

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

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

4. Ενθαλπία ως προς πίεση

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

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

Οι συναρτήσεις των H και S που επιλέχθηκαν είναι οι ακόλουθες:

$H=H(T,P)$, $S= S(T,P)$ οπότε

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_T dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

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

Αντικαθιστώντας τις μερικές παραγώγους των δύο αυτών σχέσεων με τη βοήθεια των προηγούμενων εξισώσεων λαμβάνουμε :

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

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

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

Αυτές είναι γενικές εξισώσεις που συνδέουν την ενθαλπία και την εντροπία των ομογενών ρευστών καθαρής σύστασης με τη θερμοκρασία και την πίεση.

Οι συντελεστές dT και dP υπολογίζονται από δεδομένα PVT.

Παράδειγμα εφαρμογής των εξισώσεων – Η περίπτωση ενός ιδανικού αερίου.

$$PV^g = RT$$

$$\left(\frac{\partial V^g}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$$

Οπότε αντικαθιστώντας στις σχέσεις ενθαλπίας και εντροπίας έχουμε:

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

$$dH = C_P^{ig} dT + \left[V - T \frac{R}{P} \right] dP = C_P^{ig} dT$$

$$dS = C_P^{ig} \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

Οι εξισώσεις αυτές είναι μία διαφορετική διατύπωση των εξισώσεων των ιδανικών αερίων που αναπτύξαμε σε παρελθόντα μαθήματα.

Η μερική παράγωγος του όγκου ως προς τη θερμοκρασία μπορεί να αντικατασταθεί με τη χρήση του συντελεστή θερμικής διαστολής β . Τότε έχουμε:

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

και

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

Παραγωγίζοντας την εξίσωση $U=H-PV$ προκύπτει η σχέση εξάρτησης της εσωτερικής ενέργειας από την πίεση:

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = (\kappa P - \beta T)V$$

Για να εφαρμοστούν οι εξισώσεις αυτές πρέπει να γνωρίζουμε τις τιμές των β , κ . Οι εξισώσεις εφαρμόζονται συνήθως μόνο στα υγρά. Τα υγρά όταν δεν βρίσκονται κοντά στο κρίσιμο σημείο ο όγκος τους όπως και τα κ , β είναι σχετικά μικρός. Συνεπεία αυτού η πίεση έχει σχετικά μικρή επίδραση στην εσωτερική ενέργεια, την ενθαλπία και την εντροπία των υγρών.

Όταν αντικατασταθεί η μερική παράγωγος του όγκου ως προς τη θερμοκρασία με το β έχουμε:

$$dH = C_p dT + V(1 - \beta T)dP$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \beta V dP$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Τα β και V των υγρών εξαρτώνται ελάχιστα από την πίεση και συνήθως θεωρούνται σταθερά και ίσα με μία μέση τιμή ώστε να γίνεται ευκολότερα η ολοκλήρωση των τελευταίων όρων.

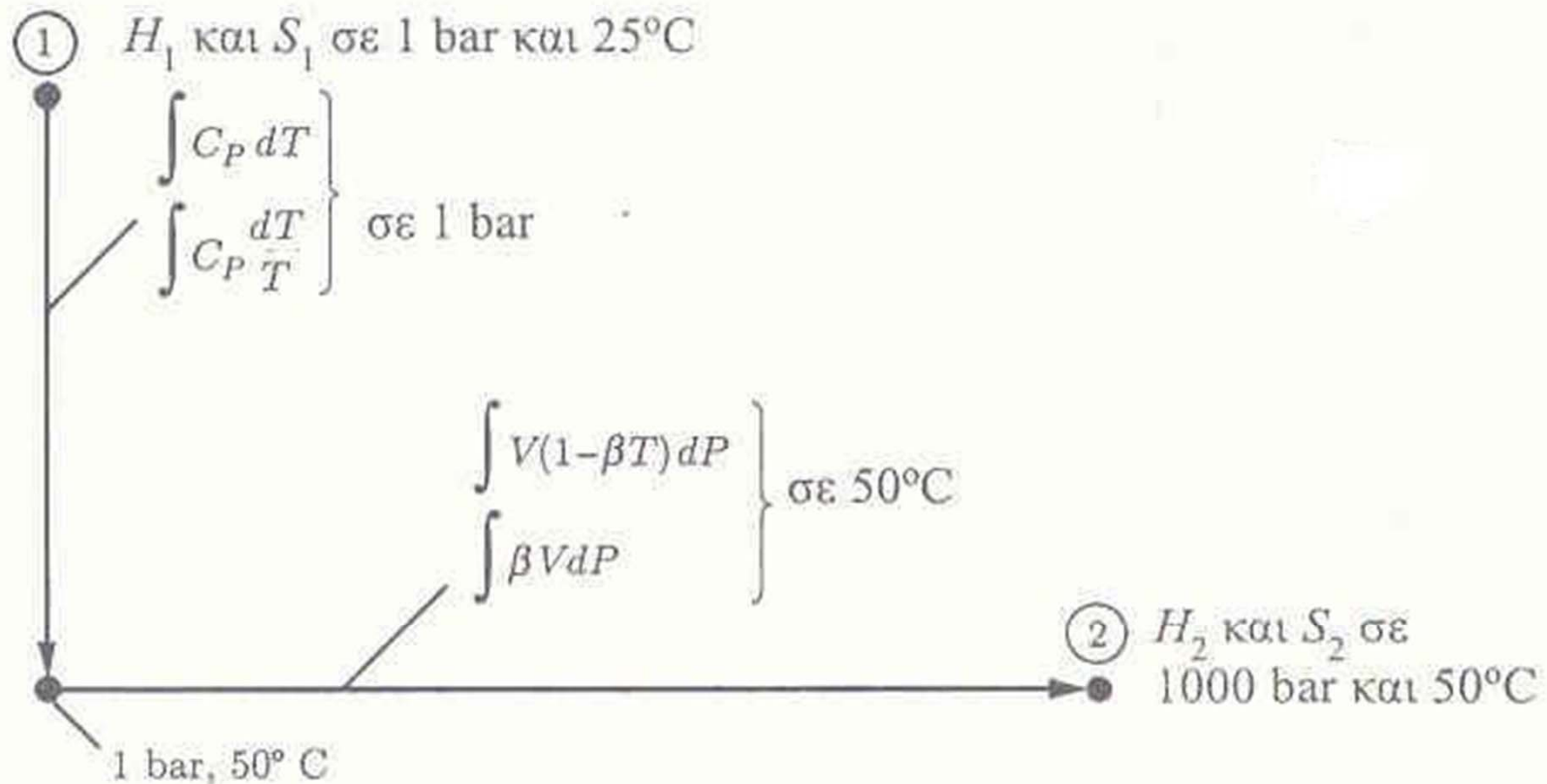
Παράδειγμα:

Να υπολογιστούν οι μεταβολές της ενθαλπίας και της εντροπίας του νερού στην υγρή φάση όταν η κατάστασή του μεταβάλλεται από 1 bar και 25 °C σε 1000bar και 50°C. Δίνονται τα ακόλουθα δεδομένα:

$t/^\circ\text{C}$	P/bar	$C_p/\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$V/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	β/K^{-1}
25	1	75.305	18.071	256×10^{-6}
25	1000	18.012	366×10^{-6}
50	1	75.314	18.234	458×10^{-6}
50	1000	18.174	568×10^{-6}

Θα πρέπει να ολοκληρώσουμε τις εξισώσεις της ενθαλπίας και της εντροπίας για να λύσουμε το πρόβλημα. Επειδή και οι δύο είναι καταστατικές συναρτήσεις η ολοκλήρωση μπορεί να γίνει πάνω σε μία αυθαίρετη καμπύλη. Η καταλληλότερη καμπύλη είναι αυτή που παρουσιάζεται στο σχήμα:

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ



Σχήμα 6.1: Υπολογιστική διαδρομή του Παραδείγματος 6.1.

Από τα δεδομένα φαίνεται ότι η ειδική θερμότητα εξαρτάται σε μικρό βαθμό από τη θερμοκρασία ενώ ο όγκος και το β εξαρτώνται σε μικρό βαθμό από την πίεση. Μπορούμε λοιπόν να ολοκληρώσουμε τις σχέσεις αριθμητικά με ικανοποιητική ακρίβεια και έχουμε:

$$\Delta H = \langle C_p \rangle (T_2 - T_1) - \langle V \rangle (1 - \langle \beta \rangle T_2) (P_2 - P_1), \text{ και } \Delta S = \langle C_p \rangle \ln (T_2 / T_1) - \langle \beta \rangle V (P_2 - P_1)$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Για 1 bar έχουμε

$$\langle C_p \rangle = (75.305 + 75.314) / 2 = 75.310 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Και για $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

$$\langle V \rangle = (18.234 + 18.174) / 2 = 18.204 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$$

$$\langle \beta \rangle = (458 + 568) / 2 \times 10^{-6} = 513 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

Οπότε με αντικατάσταση προκύπτει

$$\Delta H = 3,400 \text{ Jmol}^{-1} \quad \text{και}$$

$$\Delta S = 5.13 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Παράδειγμα: Να αναπτυχθούν οι σχέσεις που αναφέρονται στο ασυμπίεστο ρευστό, ένα πρότυπο ρευστό για το οποίο τα β και κ είναι ίσα με μηδέν. Η παραδοχή των ασυμπίεστων ρευστών είναι πολύ συνηθισμένη σε προβλήματα μηχανικής ρευστών.

Για ένα ασυμπίεστο ρευστό οι εξισώσεις γράφονται

$$dH=C_p dT+VdP$$

$$dS=C_p dT/T$$

Η ενθαλπία ενός ασυμπίεστου ρευστού είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης ενώ η εντροπία εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και όχι από την πίεση. Προκύπτει επίσης ότι:

$$dU=C_v dT$$

Εφαρμόζοντας τις σχέσεις για τα τέλεια διαφορικά στην ενθαλπία έχουμε:

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

Ξέρουμε όμως ότι η παράγωγος στο δεξί σκέλος ισούται με βV , και άρα για το ασυμπίεστο ρευστό αυτό θα είναι μηδέν. Συνάγεται λοιπόν ότι και το C_p εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και όχι από την πίεση.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης η σχέση μεταξύ των δύο ειδικών θερμοτήτων C_v και C_p .

Για την εξαγωγή μιας τέτοιας σχέσης πρέπει να χρησιμοποιήσουμε την εντροπία σε συνάρτηση της θερμοκρασίας και του όγκου.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Οπότε έχουμε:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$
$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}$$

Η μερική παράγωγος της εντροπίας ως προς τον όγκο δίνεται από την εξίσωση:

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

Όμως ξέρουμε ότι $dV/V = \beta dT - \kappa dP$ και αν η εξίσωση εφαρμοστεί σε μία καταστατική μεταβολή υπό σταθερό όγκο τότε έχουμε ότι:

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

Οπότε με συνδυασμό των ανωτέρω προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\beta}{\kappa} dV$$

Για μία δεδομένη καταστατική μεταβολή οι δύο εξισώσεις που δίνουν την εντροπία θα πρέπει να είναι ίσες:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\beta}{\kappa} dV = C_P \frac{dT}{T} - \beta V dP \rightarrow$$

$$(C_P - C_V) dT = \beta T V dP + \frac{\beta T}{\kappa} dV$$

Περιορίζοντας δε την εξίσωση αυτή για σταθερό όγκο προκύπτει:

$$C_P - C_V = \beta T V \frac{\partial P}{\partial T} = \beta T V \frac{\beta}{\kappa}$$

Όμως το β είναι ίσο με μηδέν και αν ο λόγος β/κ έχει πεπερασμένη τιμή τότε προκύπτει ότι :

$$C_p = C_v = C$$

Ο λόγος β/κ για πραγματικά ρευστά έχει πεπερασμένη τιμή άρα θα πρέπει να έχει πεπερασμένη τιμή και για ένα πρότυπο ρευστό. Έτσι από τον ορισμό του ασυμπίεστου ρευστού ο λόγος β/κ έχει πεπερασμένη τιμή και άρα οι ειδικές θερμότητες ταυτίζονται.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Από τις θεμελιώδεις σχέσεις των ασυμπίεστων ρευστών φαίνεται ότι κάθε μία από τις θερμοδυναμικές ιδιότητες συνδέεται με ένα συγκεκριμένο ζεύγος μεταβλητών. Η ελεύθερη ενέργεια του Gibbs είναι συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας. Το γεγονός ότι αυτές οι δύο μεταβλητές μπορούν να μετρηθούν άμεσα και να ελεγχθούν κάνει την ενέργεια Gibbs μία πολύ χρήσιμη θερμοδυναμική ιδιότητα.

$$dG = VdP - SdT \leftrightarrow$$

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) \equiv \frac{1}{RT} dG - \frac{G}{RT^2} dT \Rightarrow$$

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT} dP - \frac{H}{RT^2} dT$$

Το πλεονέκτημα της τελευταίας εξίσωσης είναι ότι όλοι οι όροι είναι αδιάστατοι και επιπλέον στο δεξί μέρος εμφανίζεται η ενθαλπία και όχι η εντροπία.

Οι εξισώσεις που αναπτύχθηκαν είναι πολύ γενικές και δεν μπορούν να εφαρμοστούν άμεσα παρά μόνο σε περιορισμένη μορφή. Από την τελευταία εξίσωση έχουμε:

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

$$\frac{V}{RT} = \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial P} \right]_T$$
$$\frac{H}{RT} = -T \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial T} \right]_P$$

Όταν είναι γνωστή η σχέση που συνδέει το G/RT με τα T και P , τα V/RT και H/RT μπορούν υπολογιστούν με μία απλή παραγωγή. Οι υπόλοιπες ιδιότητες δίνονται από τις εξισώσεις ορισμού και συγκεκριμένα :

$$\frac{S}{R} = \frac{H}{RT} - \frac{G}{RT}$$
$$\frac{U}{RT} = \frac{H}{RT} - \frac{PV}{RT}$$

Έτσι όταν είναι γνωστή η σχέση ανάμεσα στο G/RT (ή το G) και τα T και P μπορούν να υπολογιστούν όλες οι άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες με απλές μαθηματικές πράξεις. Επομένως η ενέργεια Gibbs αποτελεί μία συνάρτηση από την οποία προέρχονται οι άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Δυστυχώς δεν υπάρχει απλή πειραματική μέθοδος για τον υπολογισμό των τιμών του G ή του G/RT . Ωστόσο επειδή από το G μπορούν να υπολογιστούν άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες μπορούμε να ορίσουμε μία συγγενική ιδιότητα της οποίας οι τιμές υπολογίζονται εύκολα, την υπολειπόμενη ενέργεια του Gibbs:

$$G^R \equiv G - G^{ig}$$

Όπου G η πραγματική ενέργεια Gibbs και G^{ig} η ενέργεια Gibbs του ιδανικού αερίου στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Με ανάλογο τρόπο μπορούμε να ορίσουμε και άλλες υπολειπόμενες ιδιότητες όπως ο όγκος :

$$V^R \equiv V - V^{ig}$$

$$V^R = V - RT/P$$

Όμως ξέρουμε ότι $V = ZRT/P$ οπότε τότε έχουμε:

$$V^R = (RT/P)(Z - 1)$$

Στην περίπτωση ενός ιδανικού αερίου έχουμε ότι:

$$d\left(\frac{G^{ig}}{RT}\right) = \frac{V^{ig}}{RT} dP - \frac{H^{ig}}{RT^2} dT \rightarrow$$

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT} dP - \frac{H^R}{RT^2} dT$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Στην περίπτωση των υπολειπόμενων ιδιοτήτων η θεμελιώδης σχέση των ιδιοτήτων εφαρμόζεται σε ρευστά σταθερής σύστασης. Ισχύει τότε

$$\frac{V^R}{RT} = \left[\frac{\partial \left(\frac{G^R}{RT} \right)}{\partial P} \right]_T$$
$$\frac{H^R}{RT} = -T \left[\frac{\partial \left(\frac{G^R}{RT} \right)}{\partial T} \right]_P$$

Για την εντροπία έχουμε από την σχέση G και S

$$\frac{S^R}{R} = \frac{H^R}{RT} - \frac{G^R}{RT}$$

Στην περίπτωση των υπολειπόμενων ιδιοτήτων υπάρχει μία συσχέτιση με τις πειραματικές μετρήσεις που εκφράζεται ως εξής:

$$d \left(\frac{G^R}{RT} \right) = \frac{V^R}{RT} dP \quad \text{για σταθερή } T_a$$

Με ολοκλήρωση από το μηδέν έως μία αυθαίρετη πίεση προκύπτει ότι:

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P \frac{V^R}{RT} dP \quad \text{για σταθερή } T$$

Όπου στο κατώτατο όριο η ποσότητα G^R/RT έχει τεθεί ως μηδέν γιατί σε μηδενική πίεση το αέριο είναι ιδανικό. Οπότε προκύπτει

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}$$

Κατ' αναλογία για την ενθαλπία

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}$$

Και για την εντροπία

$$\frac{S^R}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} - \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Ο παράγοντας συμπιεστότητας Z υπολογίζεται από δεδομένα PVT, ενώ τα δύο ολοκληρώματα υπολογίζονται με αριθμητικές ή γραφικές μεθόδους. Όταν το Z εκφράζεται με καταστατική εξίσωση τότε τα δύο ολοκληρώματα μπορούν να υπολογιστούν αναλυτικά. Έτσι από τα δεδομένα PVT μπορούν να υπολογιστούν οι υπολειπόμενες ενθαλπία και εντροπία και κατά συνέπεια και οι άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες. Αυτή η άμεση σύνδεση με τα πειραματικά δεδομένα κάνει τις υπολειπόμενες ιδιότητες εξαιρετικά σημαντικές στις πρακτικές εφαρμογές της Θερμοδυναμικής.

Η εντροπία και η ενθαλπία γράφονται:

$$H=H^{ig} + H^R$$

$$S=S^{ig} + S^R$$

Είναι προφανές ότι η εντροπία και η ενθαλπία μπορούν να υπολογιστούν με μία απλή πρόσθεση από τις αντίστοιχες ιδιότητες ιδανικού αερίου και τις υπολειπόμενες ιδιότητες με μία απλή πρόσθεση. Για την εντροπία και την ενθαλπία ιδανικών αερίων ξέρουμε ότι

$$H^{ig} = H_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_p^{ig} dT$$

$$S^{ig} = S_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_p^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0}$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Οπότε συνολικά έχουμε:

$$H = H_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_p^{ig} dT + H^R$$

$$S = S_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_p^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0} + S^R$$

Και για την ειδική θερμότητα ακολουθείται η εμπειρική εξίσωση που έχουμε ήδη συζητήσει.

Οι υπολειπόμενες ενθαλπία και εντροπία υπολογίζονται επίσης από τις εξισώσεις που αναπτύξαμε πρότερα.

Εφόσον απόλυτες τιμές εντροπίας και ενθαλπίας δεν είναι εφικτό να υπολογιστούν από τις θερμοδυναμικές εξισώσεις που προκύπτουν από τους δύο θερμοδυναμικούς νόμους και στην πράξη χρησιμοποιούνται μόνο οι σχετικές τιμές επιλέγουμε τις τιμές αναφοράς T_0 και P_0 έτσι ώστε να διευκολύνουν τους υπολογισμούς, ενώ στα H_0^{ig} S_0^{ig} θα πρέπει να δοθούν αυθαίρετες τιμές. Το μόνο που χρειάζεται είναι οι τιμές των ειδικών θερμοτήτων ιδανικού αερίου και δεδομένα PVT. Αν είναι γνωστές οι τιμές των V , H , και S σε δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας τότε μπορούν να υπολογιστούν οι άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες από τις εξισώσεις ορισμού.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Τιμές του παράγοντα συμπιεστότητας για το ισοβουτάνιο

P/bar	340K	350K	360K	370K	380K
0.1	0.99700	0.99719	0.99737	0.99753	0.99767
0.5	0.98745	0.98830	0.98907	0.98977	0.99040
2	0.95895	0.96206	0.96483	0.96730	0.96953
4	0.92422	0.93069	0.93635	0.94132	0.94574
6	0.88742	0.89816	0.90734	0.91529	0.92223
8	0.84575	0.86218	0.87586	0.88745	0.89743
10	0.79659	0.82117	0.84077	0.85695	0.87061
12	0.77310	0.80103	0.82315	0.84134
14	0.75506	0.78531	0.80923
15.41	0.71727		

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Παράδειγμα:

Να υπολογιστεί η ενθαλπία και η εντροπία των κορεσμένων ατμών του ισοβουτανίου στους 360K με βάση τα ακόλουθα δεδομένα:

1. Οι τιμές του παράγοντα συμπιεστότητας των ατμών του προηγούμενου πίνακα
2. Η τάση ατμών στους 360K είναι 15.41 bar
3. Για την κατάσταση αναφοράς του ιδανικού αερίου σε θερμοκρασία 300K πίεση 1 bar ισχύει $H_o^{ig} = 18115 \text{ J/mol}$ $S_o^{ig} = 295.976 \text{ J/(mol K)}$
4. Η ειδική θερμότητα ιδανικού αερίου των ατμών στη θερμοκρασιακή περιοχή που εξετάζουμε είναι:

$$C_p^{ig} / R = 1.7765 + 33.037 \times 10^{-3} T \text{ (T/K)}$$

Λύση.

Αρχικά πρέπει να υπολογιστούν οι υπολειπόμενες ενθαλπία και εντροπία στους 360K και στα 15.41 bar οπότε πρέπει να υπολογίσουμε τα ακόλουθα ολοκληρώματα:

$$\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}, \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Για να υπολογιστούν τα ολοκληρώματα θα πρέπει να υπάρχουν οι γραφικές παραστάσεις των $(\partial Z/\partial T)/P$ και $(Z-1)/P$ ως προς P . Οι τιμές του $(Z-1)/P$ υπολογίζονται άμεσα από τα δεδομένα του παράγοντα συμπιεστότητας στους 360K. Για να υπολογιστεί η ποσότητα $(\partial Z/\partial T)/P$ θα πρέπει πρώτα να υπολογιστεί η μερική παράγωγος $(\partial Z/\partial T)$ η οποία παριστάνει την κλίση της καμπύλης του Z ως προς T υπό σταθερή πίεση. Για το σκοπό αυτό σχεδιάζονται οι γραφικές παραστάσεις του Z ως προς T για κάθε πίεση στην οποία υπάρχουν δεδομένα του παράγοντα συμπιεστότητας και στη συνέχεια υπολογίζεται η κλίση κάθε καμπύλης στους 360K (σχεδιάζοντας την εφαπτομένη που αντιστοιχεί σε $T=360K$). Για το σχεδιασμό των γραφικών παραστάσεων χρησιμοποιούνται τα κάτωθι δεδομένα (τα σε παρένθεση από προεκβολή):

P/bar	$(\partial Z/\partial T)/P \times 10^{-4}/\text{K bar}$	$[-(Z-1)/P] \times 10^2/\text{bar}$
0	(1.780)	(2.590)
0.1	1.700	2.470
0.5	1.514	2.186
2	1.293	1.759
4	1.290	1.591
6	1.560	1.544
8	1.395	1.552
10	1.777	1.592
12	2.073	1.658
14	2.432	1.750
15.41	(2.720)	(1.835)

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Οι τιμές των ολοκληρωμάτων είναι:

$$\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} = 26.37 \times 10^{-4} K^{-1}$$

Και

$$\int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} = -0.2596$$

Έτσι έχουμε ότι

$$H^R/RT = -(360)(26.37 \times 10^{-4}) = -0.9493$$

$$S^R/RT = -0.9493 - (-0.2596) = -0.6897$$

Έχουμε ότι $R = 8.315 \text{ J/(mol K)}$

$$H^R = -2841.3 \text{ J/mol}$$

$$S^R = -5734 \text{ J/(mol K)}$$

Οι τιμές των ολοκληρωμάτων τώρα για το ιδανικό αέριο είναι 6324.8 J/mol και 19.174 J/(mol K) για την ενθαλπία και εντροπία αντίστοιχα. Οπότε τελικά

$$H = 18115 + 6324.8 - 2841.3 = 21598.5 \text{ J/mol}$$

$$S = 295.976 + 19.174 - 8.314 \ln 15.41 - 5.734 = 286.676 \text{ J/(mol K)}$$

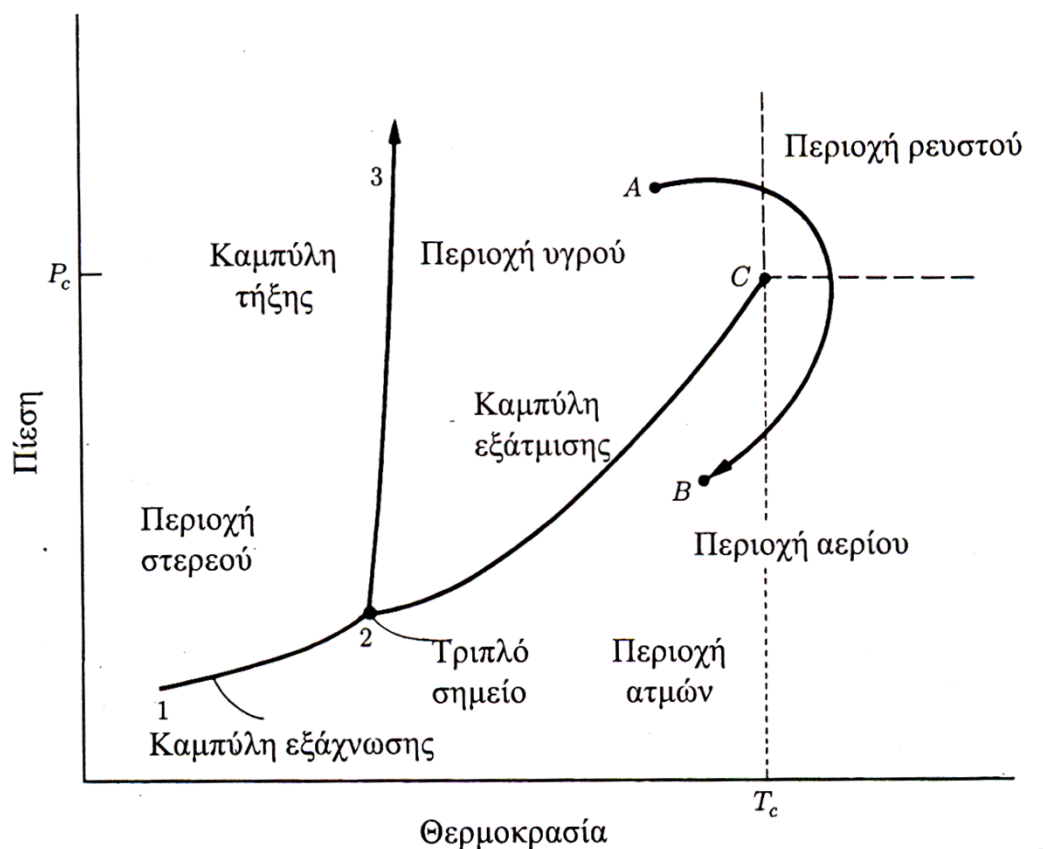
ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Αν και οι υπολογισμοί αναφέρονται σε μία κατάσταση μόνο, οι ενθαλπίες και οι εντροπίες μπορούν να υπολογιστούν για οποιεσδήποτε καταστάσεις αρκεί να υπάρχουν αρκετά δεδομένα.

Ο ακριβής υπολογισμός των τιμών των τιμών των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή πινάκων ή διαγραμμάτων είναι μία εργασία που απαιτεί μεγάλη προσοχή και σπάνια γίνεται από μηχανικούς. Οι μηχανικοί όμως χρησιμοποιούν κατά κόρον τις θερμοδυναμικές ιδιότητες. Αν παρατηρήσει κανείς τον τρόπο υπολογισμού των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων μπορεί να διαπιστώσει ότι οι τιμές έχουν αναπόφευκτα μία αβεβαιότητα και αυτό συμβαίνει για δύο λόγους. Ο πρώτος σχετίζεται με την ακρίβεια των πειραματικών μετρήσεων. Ο δεύτερος σχετίζεται με το γεγονός ότι κάποιες τιμές υπολογίζονται αναγκαστικά με παρεμβολή ή προέκταση, γεγονός που επηρεάζει αρνητικά την ακρίβειά τους.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Όπως έχουμε δει μία καθαρή ουσία μπορεί να βρίσκεται σε διαφορετικές φάσεις. Η μετάβαση από τη μία φάση στην άλλη πραγματοποιείται υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία κάθε φορά που τέμνεται μία από τις καμπύλες ισορροπίας. Αποτέλεσμα αυτής της μετάβασης είναι η απότομη μεταβολή των γραμμομοριακών ή ειδικών εκτατικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων. Συνεπεία αυτού ο γραμμομοριακός όγκος ενός κορεσμένου υγρού διαφέρει πολύ από τον αντίστοιχο όγκο των κορεσμένων ατμών στην ίδια θερμοκρασία και πίεση, και το ίδιο συμβαίνει και με την εσωτερική ενέργεια, την ενθαλπία και την εντροπία. Εξαίρεση αποτελεί η γραμμομοριακή/ειδική ενέργεια Gibbs, η οποία δε μεταβάλλεται όταν μια καθαρή ουσία αλλάζει φάση.



ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Έστω ένα καθαρό υγρό σε ισορροπία με τους ατμούς του μέσα σε μία διάταξη κυλίνδρου-εμβόλου σε θερμοκρασία T και στην αντίστοιχη τάση ατμών P^{sat} . Όταν εξατμίζεται μία απειροελάχιστη ποσότητα υγρού υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση τότε :

$$d(nG)=(nV) dP - (nS) dT = 0$$

Επειδή όμως ο αριθμός των γραμμομορίων είναι σταθερός προκύπτει ότι $dG=0$, και ως εκ τούτου αυτό σημαίνει ότι η ενέργεια Gibbs των ατμών θα πρέπει να είναι ίση με αυτή του υγρού. Γενικά όταν δύο φάσεις α και β μιας καθαρής ουσίας συνυπάρχουν σε ισορροπία τότε ισχύει ότι :

$$G^{\alpha} = G^{\beta}$$

Η γνωστή μας εξίσωση του Clapeyron προέρχεται από αυτήν ακριβώς την ισότητα. Αν τώρα μεταβάλλουμε τη θερμοκρασία στο σύστημα των δύο φάσεων, τότε θα μεταβληθεί ταυτόχρονα και η πίεση (ΓΙΑΤΙ ;) σύμφωνα με τη σχέση που συνδέει αυτές τις δύο μεταβλητές. Η εξίσωση της ισότητας των ενεργειών Gibbs ισχύει καθ' όλη τη διάρκεια της μεταβολής:

$$d G^{\alpha} = d G^{\beta}$$

Αν τώρα αντικαταστήσουμε με την αναλυτική έκφραση για την ενέργεια Gibbs τότε έχουμε:

$$V^{\alpha} dP^{\text{sat}} - S^{\alpha} dT = V^{\beta} dP^{\text{sat}} - S^{\beta} dT$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Ανακατανέμοντας τους όρους :

$$dP^{sat} / dT = (S^{\beta} - S^{\alpha}) / (V^{\beta} - V^{\alpha}) = \Delta S^{\alpha\beta} / \Delta V^{\alpha\beta}$$

Η λανθάνουσα θερμότητα μετάβασης από τη μία φάση στην άλλη προκύπτει ολοκληρώνοντας τη σχέση της ενθαλπίας (και με σταθερή πίεση/θερμοκρασία):

$$\Delta H^{\alpha\beta} = T \Delta S^{\alpha\beta}$$

Οπότε τώρα αντικαθιστώντας την εντροπία με την ενθαλπία στην εξίσωση προκύπτει:

$$dP^{sat} / dT = \Delta H^{\alpha\beta} / T \Delta V^{\alpha\beta}$$

Η παραπάνω σχέση είναι η εξίσωση Clayperon. Στην περίπτωση της πολύ σημαντικής μετάβασης από την υγρή φάση στην φάση ατμών (εξάτμιση) η εξίσωση Clayperon γράφεται:

$$dP^{sat} / dT = \Delta H^{lv} / T \Delta V^{lv}$$

Παράδειγμα:

Η εξίσωση Clayperon μπορεί να δώσει προσεγγιστικά , πλην όμως λογικά, αποτελέσματα στην περίπτωση της εξάτμισης σε χαμηλές πιέσεις με την παραδοχή ότι οι ατμοί συμπεριφέρονται ως ιδανικό αέριο και ότι ο γραμμομοριακός όγκος του υγρού είναι αμελητέος σε σύγκριση με το γραμμομοριακό όγκο των ατμών. Πως τροποποιείται η εξίσωση Clayperon με βάση τις παραδοχές αυτές;

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Οι παραδοχές που έγιναν εκφράζονται από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων:

$$T \Delta V^{lv} = V^v = RT / P^{sat}$$

Οπότε έχουμε:

$$dP^{sat} / dT = \Delta H^{lv} / (RT^2 / P^{sat}) \rightarrow$$

$$(dP^{sat} / P^{sat}) / (dT / T^2) = \Delta H^{lv} / R \rightarrow$$

$$\Delta H^{lv} = - R (d \ln P^{sat}) / d (1/T)$$

Η προσεγγιστική αυτή σχέση είναι γνωστή ως εξίσωση Clausius – Clayperon και συνδέει άμεσα τη λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης με την καμπύλη της τάσης ατμών. Σύμφωνα με την εξίσωση Clausius – Clayperon η ενθαλπία εξάτμισης είναι ανάλογη με την κλίση της καμπύλης του $\ln P^{sat}$ ως προς $1/T$. Τα πειραματικά δεδομένα όντως για πολλές ουσίες δίνουν ευθείες γραμμές, και αυτό σημαίνει ότι η ενθαλπία εξάτμισης είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και σταθερή. Στην πραγματικότητα όμως το ΔH^{lv} μειώνεται μονότονα με τη θερμοκρασία καθώς αυτή αυξάνεται από το τριπλό σημείο στο κρίσιμο, όπου και μηδενίζεται. Οι παραδοχές που οδήγησαν στην εξίσωση Clausius – Clayperon ισχύουν προσεγγιστικά μόνο για χαμηλές πιέσεις.

Η εξίσωση Clayperon αποτελεί αντίθετα μία ακριβή θερμοδυναμική σχέση, αρκεί όμως να υπάρχει σύνδεση ανάμεσα στις ιδιότητες των διαφόρων φάσεων. Το πρόβλημα έγκειται στο γεγονός ότι πρέπει να είναι γνωστή η σχέση μεταξύ τάσης ατμών και θερμοκρασίας, κάτι το οποίο όμως δεν επιβάλλεται πρότυπα από τη θερμοδυναμική.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Γενικά οποιεσδήποτε σχέσεις μεταξύ τάσης ατμών και θερμοκρασίας είναι καθαρά εμπειρικές. Μία αρχική μορφή εμπειρικής εξίσωσης μπορούμε να πάρουμε από την εξίσωση Clausius – Clayperon με αναδιανομή των όρων:

$$\ln P^{\text{sat}} = A - B/T$$

Όπου A, B, σταθερές χαρακτηριστικές της ουσίας. Η εξίσωση αυτή εκφράζει προσεγγιστικά τη σχέση μεταξύ τάσης ατμών και θερμοκρασίας μεταξύ τριπλού και κρίσιμου σημείου.

Η εξίσωση Antoine δίνει ακόμα περισσότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα (**ΓΙΑΤΙ;**) και έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\ln P^{\text{sat}} = A - B/(T+C)$$

Το βασικό πλεονέκτημα της σχέσης είναι ότι στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν τιμές των σταθερών. Κάθε ομάδα τιμών των σταθερών ισχύει για συγκεκριμένη θερμοκρασιακή περιοχή και δεν πρέπει να χρησιμοποιείται εκτός ορίων αυτής της περιοχής.

Ασφαλώς, μια πιο πολύπλοκη εξίσωση δύναται να περιγράψει με μεγαλύτερη ακρίβεια δεδομένα τάσης ατμών για ευρύτερες θερμοκρασιακές περιοχές. Μία από τις καλύτερες εξ αυτών των εξισώσεων είναι η εξίσωση Wagner η οποία εκφράζει την τάση ατμών συναρτήσει της ανοιγμένης θερμοκρασίας :

$$\ln P_r^{\text{sat}} = (A\tau + B\tau^{1.5} + C\tau^3 + D\tau^6) / (1 - \tau)$$

Όπου $\tau \equiv 1 - T_r$ και τα A, B, C, D είναι σταθερές και βρίσκονται στην βιβλιογραφία.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Όταν ένα σύστημα περιλαμβάνει κορεσμένο υγρό και κορεσμένους ατμούς σε ισορροπία τότε η συνολική τιμή οποιασδήποτε εκτατικής ιδιότητας του συστήματος είναι το άθροισμα των τιμών των ιδιοτήτων των φάσεων. Π.χ. για τον όγκο:

$$n V = n^l V^l + n^v V^v \rightarrow$$

$$V = \chi^l V^l + \chi^v V^v$$

Όπου χ τα γραμμομοριακά κλάσματα του συστήματος σε υγρή και αέρια φάση ($\chi^l + \chi^v = 1$)

Οπότε με αντικατάσταση:

$$V = (1 - \chi^v) V^l + \chi^v V^v$$

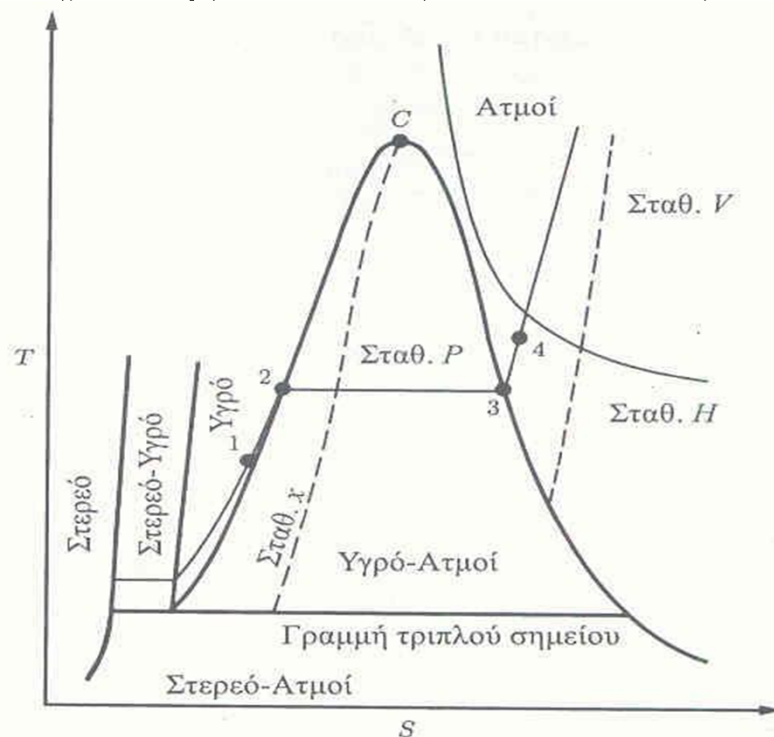
Στην εξίσωση αυτή οι όγκοι μπορούν να εκφράζουν τόσο γραμμομοριακές ποσότητες όσο και ειδικές (ανά μονάδα μάζας). Η μάζα ή το γραμμομοριακό κλάσμα του συστήματος στη φάση ατμών χ^v ονομάζεται ποιότητα. Ανάλογες εξισώσεις ισχύουν και για τις υπόλοιπες εκτατικές ιδιότητες με τη γενική μορφή της εξίσωσης να είναι:

$$M = (1 - \chi^v) M^l + \chi^v M^v$$

Όπου το M μπορεί αν είναι V , U , H , S , κλπ.

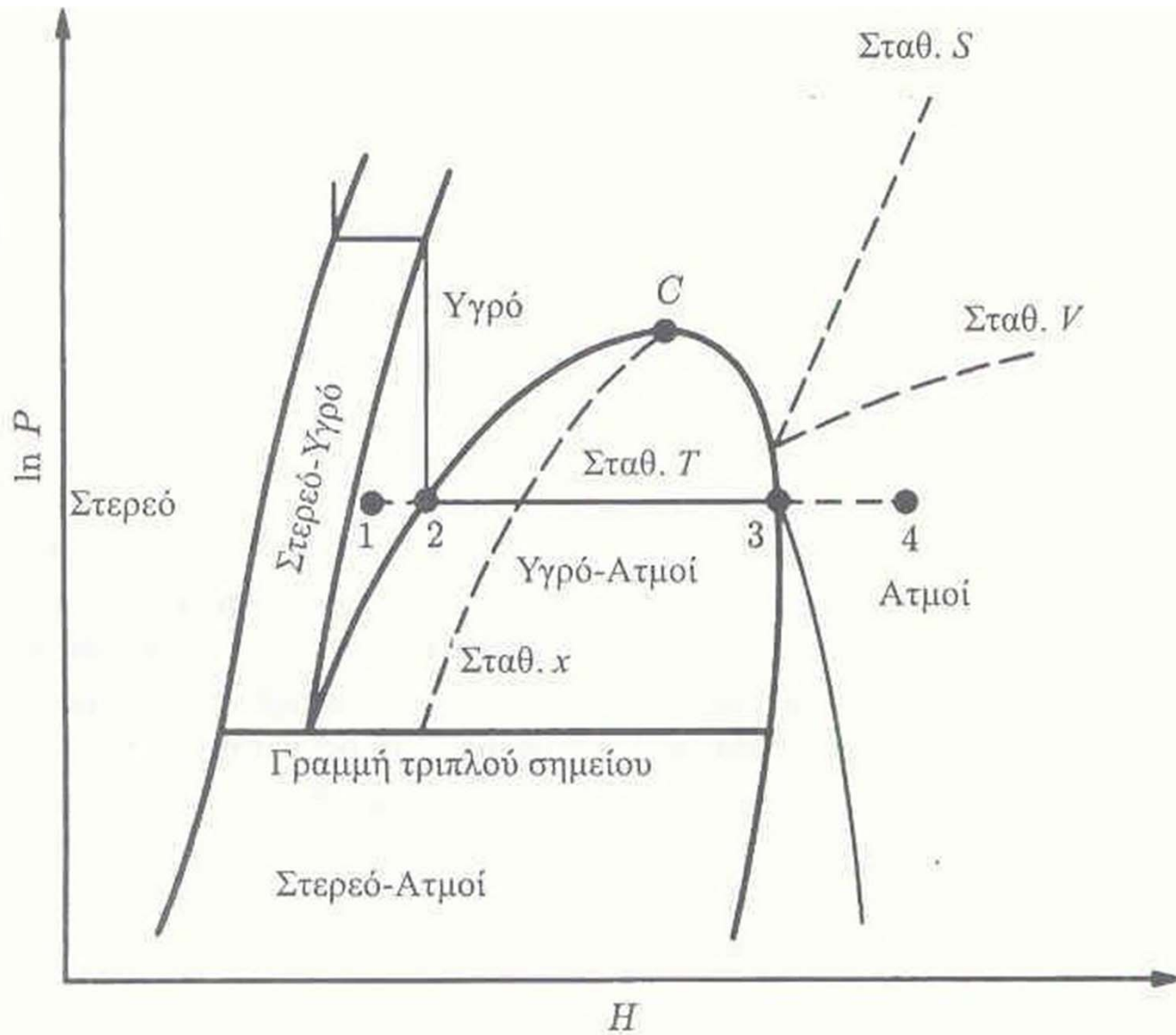
ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Μέχρι στιγμής αναπτύξαμε σχέσεις οι οποίες μας έδιναν αριθμητικές τιμές για τις θερμοδυναμικές μεταβλητές ενός συστήματος. Αυτές οι σχέσεις όμως δεν είναι πάντοτε εύχρηστες, πλην όμως η ανάγκη παραμένει για τον ακριβή προσδιορισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων. Για να αντιμετωπιστεί αυτό έχουν κατασκευαστεί θερμοδυναμικά διαγράμματα που παριστάνουν τη μεταβολή της θερμοκρασίας, της πίεσης, του όγκου, της εντροπίας και της ενθαλπίας μιας ουσίας (αν και μερικές φορές κάποια από αυτές τις μεταβλητές δεν περιλαμβάνονται). Τα πλέον συνήθη διαγράμματα περιλαμβάνουν καμπύλες θερμοκρασίας-εντροπίας, πίεσης-ενθαλπίας και ενθαλπίας-εντροπίας (διάγραμμα Mollier).



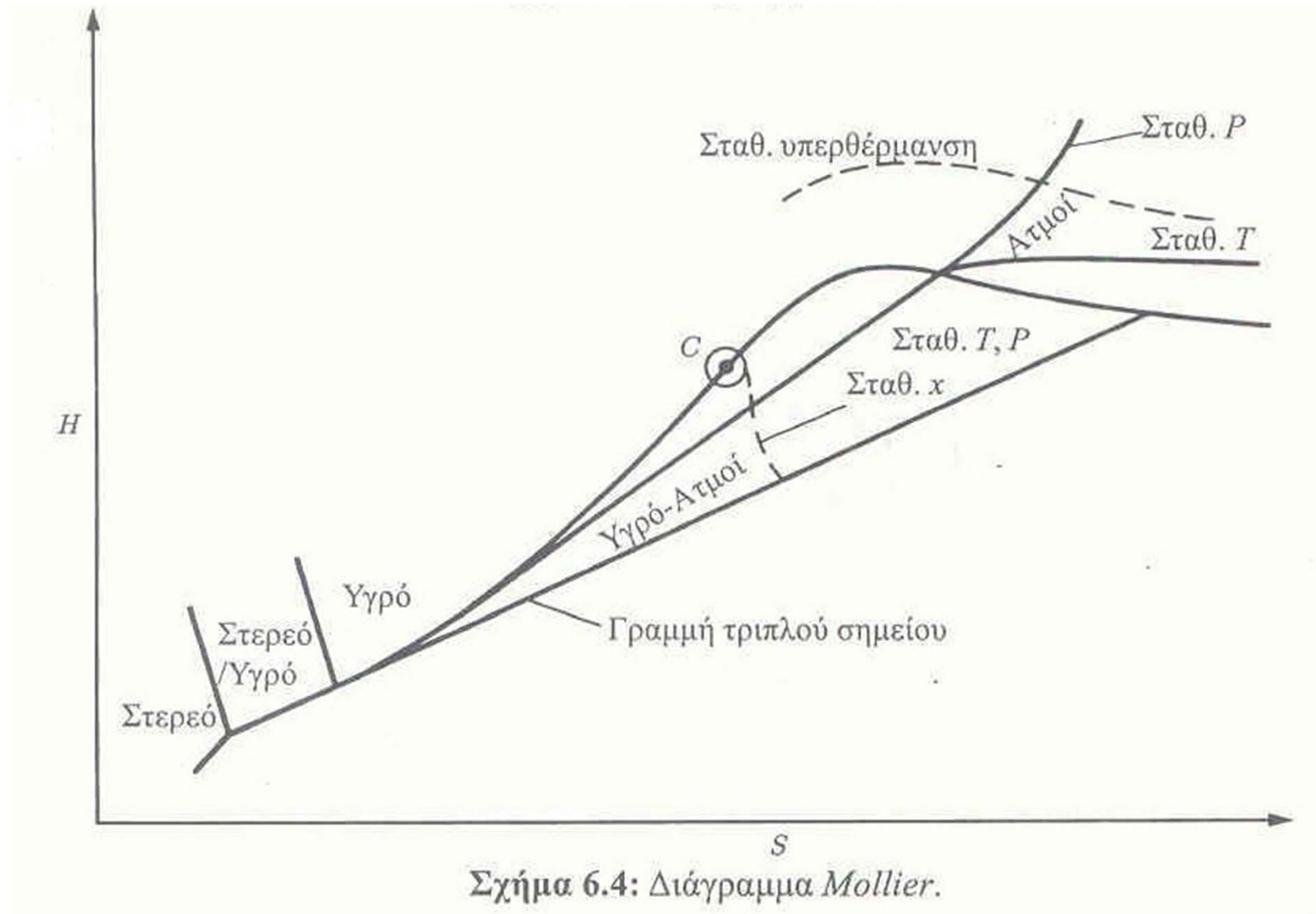
Σχήμα 6.2: Διάγραμμα TS.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ



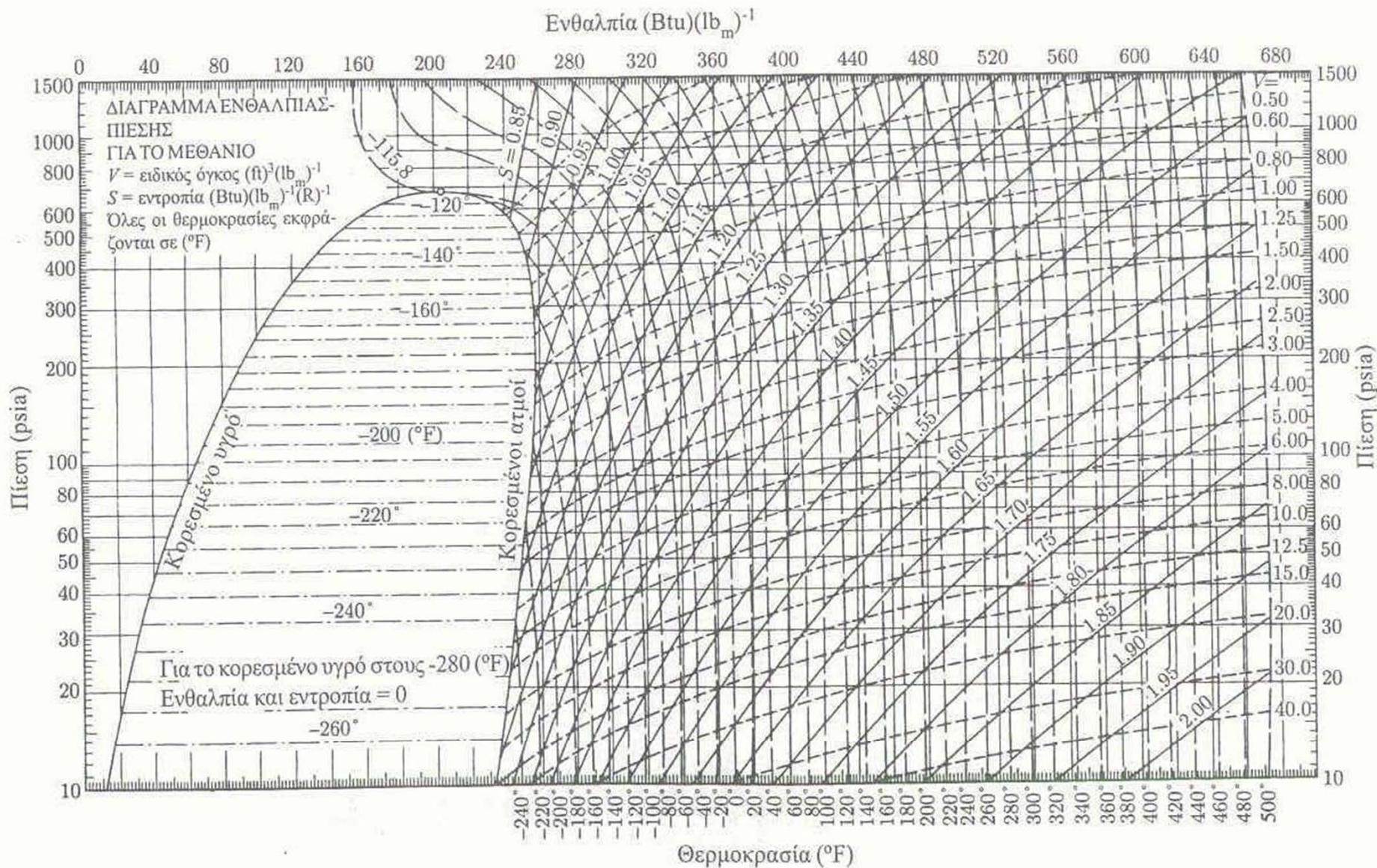
Σχήμα 6.3: Διάγραμμα P H .

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ



Σχήμα 6.4: Διάγραμμα Mollier.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ



Σχήμα 6.5: Διάγραμμα $P-H$ για το μεθάνιο (με την άδεια της Shell Development Company, Copyright 1945. Δημοσιεύθηκε στην εργασία C.S. Matthews and C.O. Hurd, *Trans. AICHE*, vol. 42, pp. 55-78, 1946).

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Το διάγραμμα Mollier συνήθως δεν περιλαμβάνει δεδομένα όγκου. Στην περιοχή των ατμών ή του αερίου εμφανίζονται γραμμές σταθερής θερμοκρασίας και σταθερής υπερθέρμανσης. Η υπερθέρμανση είναι ένας όρος που δηλοί τη διαφορά μεταξύ της πραγματικής θερμοκρασίας και της θερμοκρασίας κορεσμού στην ίδια πίεση.

Σε ένα θερμοδυναμικό διάγραμμα μπορούν να ανιχνευθούν εύκολα οι διαδρομές που ακολουθούν οι διάφορες διεργασίες. Π.χ. στην περίπτωση ενός βραστήρα σε μια μονάδα παραγωγής ισχύος με υδρατμό, το νερό βρίσκεται αρχικά σε χαμηλή θερμοκρασία (κάτω από το σημείο βρασμού) και σε υγρή φάση. Από το βραστήρα εξέρχεται υδρατμός στην περιοχή υπερθέρμανσης (τελική κατάσταση). Το νερό εισέρχεται στο βραστήρα και αρχικά θερμαίνεται υπό σταθερή πίεση μέχρι να φτάσει σε κατάσταση κορεσμού (βρασμός). Στη συνέχεια εξατμίζεται υπό σταθερή θερμοκρασία και καθώς προστίθεται συνεχώς θερμότητα ο ατμός γίνεται υπέρθερμος. Οι διαδρομές αυτές παριστάνονται αναλόγως στα διαγράμματα.

Πέρα από τα θερμοδυναμικά διαγράμματα σε πολλές περιπτώσεις οι τιμές των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων πινακοποιούνται. Το πλεονέκτημα σε αυτή την περίπτωση είναι η αυξημένη ακρίβεια σε σύγκριση με τα διαγράμματα. Το βασικό μειονέκτημα είναι ότι για τον προσδιορισμό ενδιάμεσων τιμών θα πρέπει να γίνει παρεμβολή. Οι πίνακες ατμού αποτελούν την πληρέστερη συλλογή δεδομένων των ιδιοτήτων μιας ουσίας και στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν αντίστοιχοι πίνακες για αρκετές ουσίες με σημαντικότερους αυτούς που αφορούν το νερό.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Παράδειγμα:

Υπέρθερμος ατμός που έχει αρχικά θερμοκρασία T_1 και πίεση P_1 εκτονώνεται μέσα σε ακροφύσιο. Η πίεσή του στην έξοδο είναι P_2 . Αν υποτεθεί ότι η διεργασία είναι αντιστρεπτή και αδιαβατική και ότι επέρχεται ισορροπία, να προσδιοριστεί η κατάσταση του ατμού στην έξοδο του ακροφυσίου για τις ακόλουθες συνθήκες.

$$\alpha) P_1 = 1000 \text{ kPa}, t_1 = 260 \text{ }^\circ\text{C} \text{ και } P_2 = 200 \text{ kPa}$$

$$\beta) P_1 = 150 \text{ psia}, t_1 = 500 \text{ }^\circ\text{F} \text{ και } P_2 = 30 \text{ psia}$$

Λύση :

Εφόσον η διεργασία είναι αντιστρεπτή και αδιαβατική η μεταβολή της εντροπίας του ατμού είναι ίση με μηδέν.

α) Η αρχική κατάσταση του ατμού με βάση τους πίνακες είναι:

$$t_1 = 260 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$P_1 = 1000 \text{ kPa}$$

$$H_1 = 2965.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$S_1 = 6.968 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Για την τελική κατάσταση είναι γνωστό ότι :

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

$$P_2 = 200 \text{ kPa}$$

$$S_2 = S_1 = 6.968 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Επειδή η εντροπία του κορεσμένου ατμού σε πίεση 200 kPa είναι μεγαλύτερη από την S_2 η τελική κατάσταση θα πρέπει να αναφέρεται σε διφασική περιοχή. Γνωρίζουμε ότι για δύο φάσεις η εντροπία είναι:

$$S = (1 - \chi^v) S^l + \chi^v S^v$$

Από τους πίνακες για πίεση 200 kPa οι εντροπίες του κορεσμένου υγρού και του κορεσμένου ατμού είναι $1.5301 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ και $7.1268 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ αντίστοιχα. Οπότε αντικαθιστώντας και λύνοντας ως προς χ^v έχουμε:

$$\chi^v = 0.9716$$

Το μίγμα λοιπόν περιέχει 97.16 % ατμούς κατά βάρος και 2.84 % υγρό. Η ενθαλπία υπολογίζεται τώρα αντιστοίχως παίρνοντας τις τιμές για κορεσμένο υγρό και κορεσμένους ατμούς στα 200 kPa και χρησιμοποιώντας τα κατά βάρος κλάσματα:

$$H = 0.0284 * 504.7 + 0.9716 * 2706.7 = 2644.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

β) Με αντίστοιχο τρόπο επιλύεται και το δεύτερο σκέλος:

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

$$t_1 = 500 \text{ }^\circ\text{F}$$

$$P_1 = 150 \text{ psia}$$

$$H_1 = 1274.3 \text{ Btu lb}_m^{-1}$$

$$S_1 = 1.6602 \text{ Btu lb}_m^{-1} \text{ R}^{-1}$$

Και για την τελική κατάσταση:

$$P_2 = 30 \text{ psia}$$

$$S_2 = S_1 = 1.6602 \text{ Btu lb}_m^{-1} \text{ R}^{-1}$$

Κι εδώ η τελική εντροπία είναι μικρότερη από την εντροπία του κορεσμένου ατμού στην ίδια πίεση οπότε η τελική κατάσταση αναφέρεται στη διαφασική περιοχή. Αντίστοιχα με το σκέλος α) υπολογίζουμε τα κλάσματα μάζας των δύο φάσεων τα οποία είναι 97.05 % κατά βάρος ατμός και 2.95% υγρό. Η ενθαλπία υπολογίζεται τώρα κατά τον ίδιο τρόπο παίρνοντας τις τιμές από τους πίνακες για κορεσμένο ατμό και υγρό στα 30 psia και είναι :

$$H = 0.0295 * 218.9 + 0.9705 * 1164.1 = 1136.2 \text{ Btu lb}_m^{-1}$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων απαιτούνται δεδομένα PVT και τιμές ειδικών θερμοτήτων. Αυτά τα δεδομένα PVT δυστυχώς δεν είναι πάντοτε διαθέσιμα. Το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί αν και σε αυτή την περίπτωση εισάγουμε γενικευμένες συσχετίσεις για τις υπολειπόμενες ιδιότητες παρόμοιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για τον παράγοντα συμπιεστότητας. Εάν αντικαταστήσουμε πίεση και θερμοκρασία ως εξής:

$$P = P_c P_r \quad T = T_c T_r$$
$$dP = P_c dP_r \quad dT = T_c dT_r$$

Στις εξισώσεις:

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}$$

$$\frac{S^R}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} - \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}$$

Τότε έχουμε:

$$\frac{H^R}{RT_c} = -T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r}$$

$$\frac{S^R}{R} = -T_r \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} - \int_0^{P_r} (Z - 1) \frac{dP_r}{P_r}$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Οι όροι στο δεξί σκέλος των εξισώσεων εξαρτώνται μόνο από το άνω όριο P_r των ολοκληρωμάτων και από την T_r στην οποία υπολογίζονται. Κατά τον τρόπο αυτό οι τιμές

H^R/RT_c και S^R/R μπορούν να προσδιοριστούν μία φορά από τα γενικευμένα δεδομένα του παράγοντα συμπιεστότητας και να ισχύουν σε οποιαδήποτε ανηγμένη πίεση και θερμοκρασία.

Η συσχέτιση για το Z είναι ως γνωστόν $Z=Z^0 + \omega Z^1$ και παραγωγίζοντας έχουμε:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{P_r} = \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r}\right)_{P_r} + \omega \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r}\right)_{P_r}$$

Αντικαθιστώντας τώρα στις προηγούμενες σχέσεις το Z και την παράγωγό του ως προς τη θερμοκρασία έχουμε:

$$\frac{H^R}{RT_c} = -T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r}\right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} - \omega T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r}\right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r}$$

$$\frac{S^R}{R} = - \int_0^{P_r} \left[T_r \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r}\right)_{P_r} + Z^0 - 1 \right] \frac{dP_r}{P_r} - \omega \int_0^{P_r} \left[T_r \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r}\right)_{P_r} + Z^1 \right] \frac{dP_r}{P_r}$$

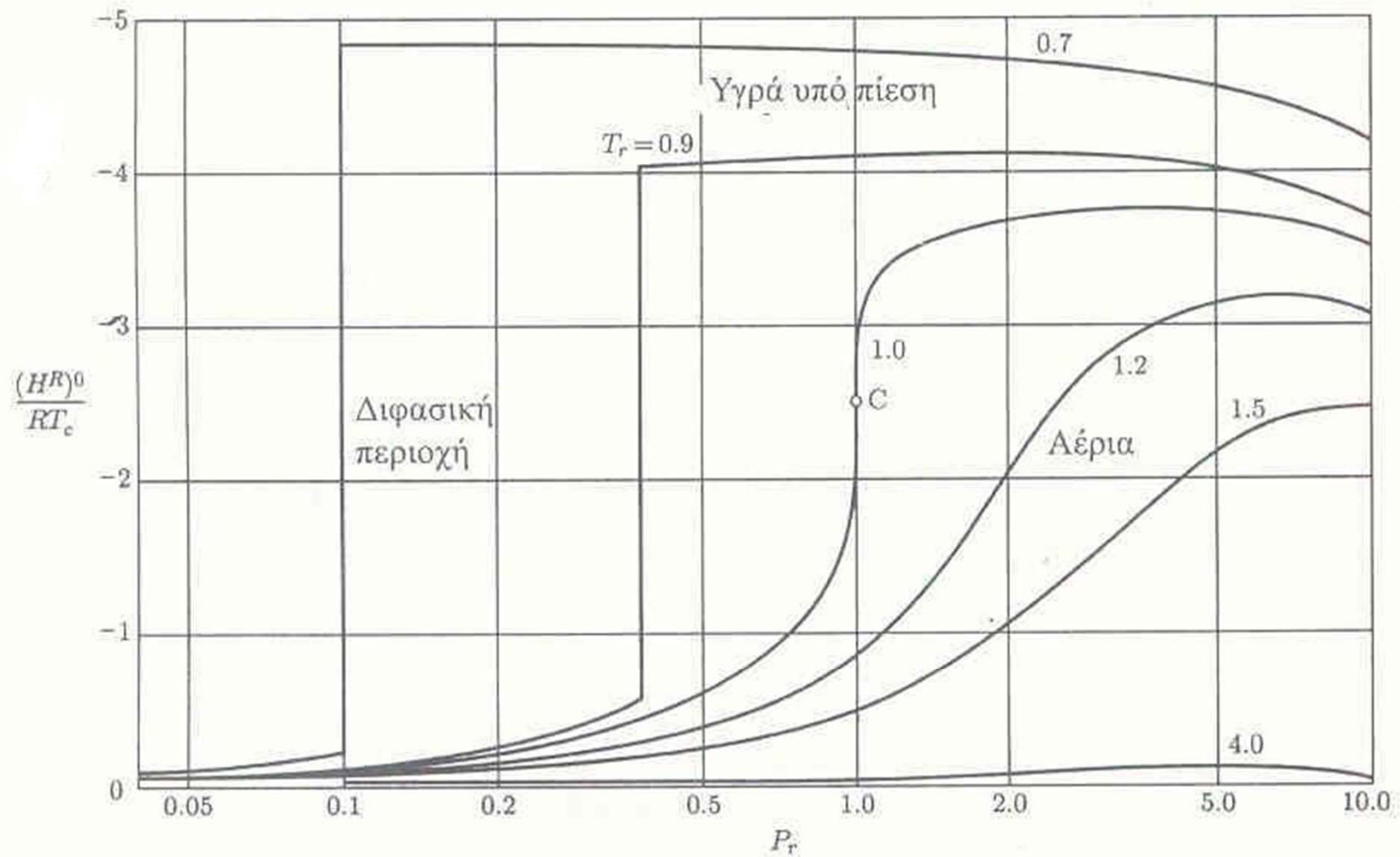
ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Τα πρώτα ολοκληρώματα του δεξιού σκέλους υπολογίζονται αριθμητικά ή γραφικά για διάφορες τιμές των ανηγμένων θερμοκρασιών και πιέσεων από τα δεδομένα του Z^0 των πινάκων. Τα δεύτερα ολοκληρώματα του δεξιού σκέλους (αυτά που ακολουθούν μετά τον ω) υπολογίζονται παρομοίως από τα δεδομένα του Z^1 των πινάκων. Εναλλακτικά τα ολοκληρώματα μπορούν να υπολογιστούν με τη χρήση μιας εκ των γνωστών καταστατικών εξισώσεων. Με τον τρόπο που αναπτύχθηκε οι Lee και Kesler επέκτειναν τη γενικευμένη συσχέτισή τους και στις υπολειπόμενες ιδιότητες. Κατ' αντιστοιχία με τις σχέσεις για τον Z έχουμε για τις υπολειπόμενες ιδιότητες:

$$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega \frac{(H^R)^1}{RT_c}$$
$$\frac{S^R}{R} = \frac{(S^R)^0}{R} + \omega \frac{(S^R)^1}{R}$$

Αντίστοιχα με τον Z έχουν πινακοποιηθεί οι τιμές για τις άνω εξισώσεις. Μπορούμε λοιπόν τώρα να υπολογίσουμε τις υπολειπόμενες ενθαλπίες και εντροπίες με βάση την αρχή των αντιστοίχων καταστάσεων τριών παραμέτρων και να κατασκευαστούν διαγράμματα.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ



Σχήμα 6.6: Συσχέτιση Lee-Kessler του $(H^R)^0/RT_c$ συναρτήσει των T_r και P_r .

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Αντίστοιχα μπορούμε αντί των συσχετίσεων τριών καταστάσεων να χρησιμοποιήσουμε συσχετίσεις των δύο παραμέτρων όπου οι υπολογισμοί απλοποιούνται πλην όμως η ακρίβεια των υπολογισμών μειώνεται.

Γενικά η εισαγωγή του ακκεντρικού παράγοντα ω είναι να εκτείνει την αρχή των αντιστοίχων καταστάσεων δύο παραμέτρων που ισχύουν γενικά για μη πολικά ρευστά, λαμβάνοντας υπόψη την μοριακή ασυμμετρία και καταλήγοντας έτσι σε τρεις παραμέτρους. Το πρόβλημα όμως για τα πολικά ρευστά παραμένει εφόσον αυτά δεν καλύπτονται ούτε με την εισαγωγή του ακκεντρικού παράγοντα. Οι Lee-Kesler ακολούθως εισήγαγαν μία τέταρτη παράμετρο για να καλύψουν και τα πολικά ρευστά.

Γενικά όπως και με την περίπτωση του παράγοντα συμπιεστότητας οι αναλυτικές σχέσεις για τις υπολειπόμενες ενθαλπίες και εντροπίες $\frac{(H^R)^0}{RT_c}$, $\frac{(H^R)^1}{RT_c}$, $\frac{(S^R)^0}{R}$, $\frac{(S^R)^1}{R}$ είναι εξαιρετικά πολύπλοκες.

Για χαμηλές πιέσεις όμως όπως και για τον παράγοντα συμπιεστότητας μπορούμε να κάνουμε χρήση γενικευμένων ενεργών συντελεστών:

$$Z = 1 + B^0 \frac{P_r}{T_r} + \omega B^1 \frac{P_r}{T_r} \rightarrow$$
$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} = P_r \left(\frac{dB^0/dT_r}{T_r} - \frac{B^0}{T_r^2} \right) + \omega P_r \left(\frac{dB^1/dT_r}{T_r} - \frac{B^1}{T_r^2} \right)$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Αντικαθιστώντας αυτές τις εξισώσεις στις εξισώσεις των υπολειπόμενων ιδιοτήτων έχουμε:

$$\frac{H^R}{RT_c} = -T_r \int_0^{P_r} \left[\left(\frac{dB^0}{dT_r} - \frac{B^0}{T_r} \right) + \omega \left(\frac{dB^1}{dT_r} - \frac{B^1}{T_r} \right) \right] dP_r$$

$$\frac{S^R}{R} = - \int_0^{P_r} \left(\frac{dB^0}{dT_r} - \omega \frac{dB^1}{dT_r} \right) dP_r$$

Εφόσον όμως τα B^0 και B^1 εξαρτώνται μόνο από την ανηγμένη θερμοκρασία ολοκληρώνοντας έχουμε:

$$\frac{H^R}{RT_c} = P_r \left[B^0 - T_r \frac{dB^0}{dT_r} + \omega \left(B^1 - T_r \frac{dB^1}{dT_r} \right) \right]$$

$$\frac{S^R}{R} = -P_r \left(\frac{dB^0}{dT_r} - \omega \frac{dB^1}{dT_r} \right)$$

Η εξάρτηση των B^0 και B^1 από τη θερμοκρασία δίνεται από τις εξισώσεις:

$$B^0 = 0.083 - 0.422 / (T_r)^{1.6}$$

$$B^1 = 0.139 - 0.172 / (T_r)^{4.2}$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Παραγωγίζοντας τις δύο αυτές εξισώσεις παίρνουμε τελικά τις τέσσερις κάτωθι εξισώσεις που είναι απαραίτητες για την εφαρμογή των εξισώσεων υπολογισμού των υπολειπόμενων ιδιοτήτων με βάση την αρχή των αντιστοίχων καταστάσεων 3 παραμέτρων και σε χαμηλές πιέσεις:

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$\frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

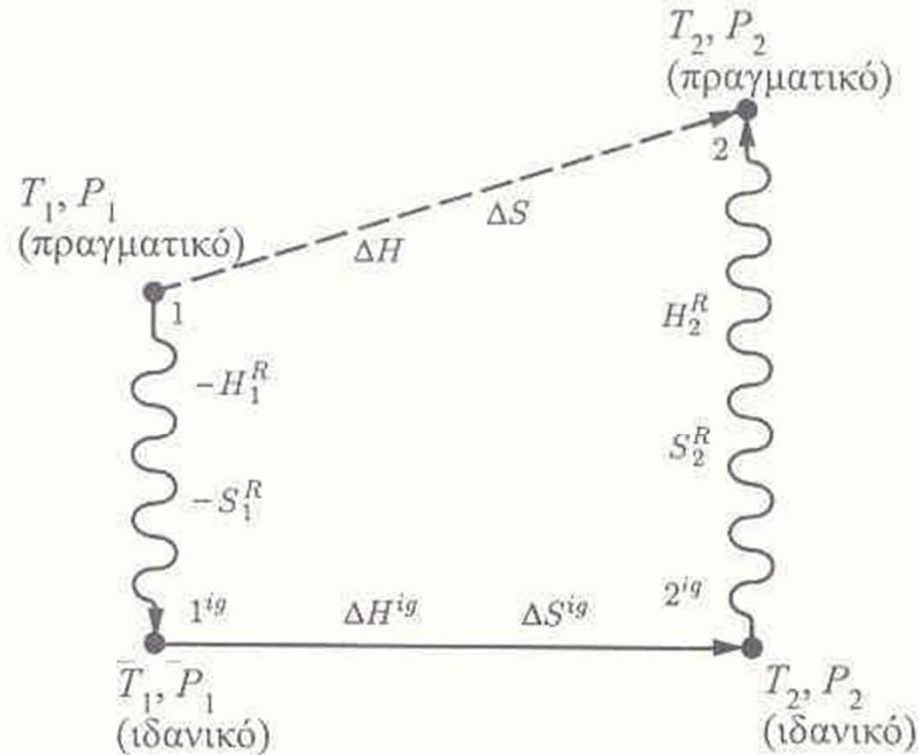
$$\frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}}$$

Γενικά οι συσχετίσεις για τις υπολειπόμενες ιδιότητες είναι λιγότερο ακριβής από αυτές του παράγοντα συμπιεστότητας, ειδικά για ισχυρά πολικά και συζευγμένα μόρια.

Από τις γενικευμένες συσχετίσεις των H^R και S^R καθώς και από τις ειδικές θερμότητες ιδανικού αερίου μπορούμε να υπολογίσουμε τιμές ενθαλπίας και εντροπίας σε οποιαδήποτε θερμοκρασία και πίεση.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Η μέθοδος που ακολουθείται συνοψίζεται στο κάτωθι σχήμα.



Σχήμα 6.7: Υπολογιστική διαδρομή των μεταβολών ΔH και ΔS .

Μαθηματικά εφαρμόζουμε τις γνωστές εξισώσεις για την ενθαλπία και εντροπία σε κάθε μία από τις καταστάσεις 1 και 2:

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

$$H_2 = H_0^{ig} + \int_{T_0}^{T_2} C_p^{ig} dT + H_2^R$$

$$H_1 = H_0^{ig} + \int_{T_0}^{T_1} C_p^{ig} dT + H_1^R$$

$$S_2 = S_0^{ig} + \int_{T_0}^{T_2} C_p^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_0} + S_2^R$$

$$S_1 = S_0^{ig} + \int_{T_0}^{T_1} C_p^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_1}{P_0} + S_1^R$$

Οπότε παίρνοντας τη διαφορά και ολοκληρώνοντας προκύπτουν οι τελικές εξισώσεις:

$$\Delta H = \langle C_p^{ig} \rangle_H (T_2 - T_1) + H_2^R - H_1^R$$

$$\Delta S = \langle C_p^{ig} \rangle_S \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} + S_2^R - S_1^R$$

Ο οποίες και επιλύονται υπολογιστικά.

Υπενθυμίζεται ότι η διαδρομή που ακολουθείται είναι $1 \rightarrow 1^{ig} \rightarrow 2^{ig} \rightarrow 2$ αφού έτσι διευκολύνονται οι υπολογισμοί κατά πολύ.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Παράδειγμα:

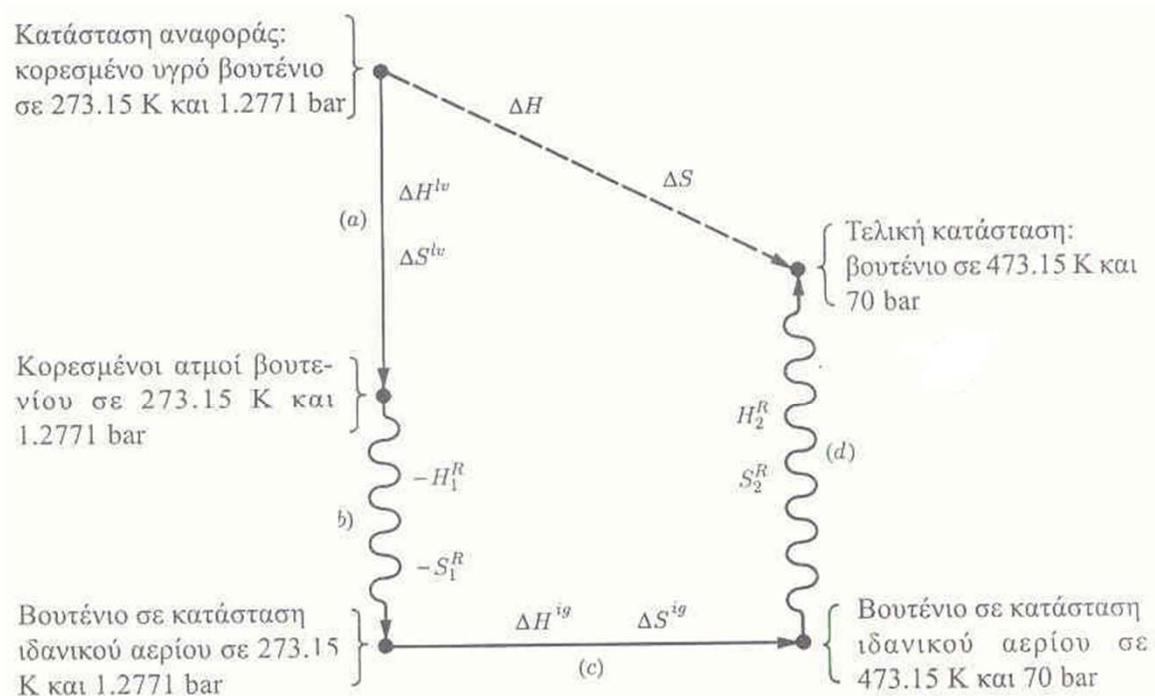
Να υπολογιστούν τα V , U , H , και S των ατμών 1-βουτενίου σε θερμοκρασία $200\text{ }^\circ\text{C}$ και πίεση 70 bar , αν τα H και S του κορεσμένου υγρού στους $0\text{ }^\circ\text{C}$ εξισωθούν με μηδέν. Να υποτεθεί ότι τα μόνα διαθέσιμα δεδομένα είναι τα ακόλουθα :

$$T_c = 420\text{ K} \quad P_c = 40.43\text{ bar} \quad \omega = 0.191$$

$$T_n = 266.9\text{ K} \text{ (κανονικό σημείο βρασμού)}$$

$$C_p^{ig} / R = 1.967 + 31.63 \times 10^{-3} T - 9.837 \times 10^{-6} T^2$$

Λύση:



Σχήμα 6.8: Υπολογιστική διαδρομή για το Παράδειγμα 6.5.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Ο όγκος του 1-βουτενίου σε θερμοκρασία 200 °C και πίεση 70 bar υπολογίζεται από την εξίσωση $V=ZRT/P$ όπου το Z υπολογίζεται με βάση την εξίσωση Pitzer, $Z = Z^0 + \omega Z^1$ και τα Z^0 και Z^1 υπολογίζονται από τους πίνακες με παρεμβολή. Για τις ανηγμένες συνθήκες:

$$T_r = (200 + 273.15) / 420 = 1.127 \quad P_r = 70 / 40.43 = 1.731$$

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.485 + 0.191 * 0.142 = 0.512$$

Η συνολική διεργασία φαίνεται στο σχήμα. Αρχικώς ακολουθούμε μία διαδρομή από την κατάσταση που βρίσκεται το 1-βουτένιο στους 0 °C όπου τα H και S είναι μηδέν, και μετά πηγαίνουμε μέσω της κατάστασης του ιδανικού αερίου στην τελική κατάσταση.

Χρειαζόμαστε όμως απαραίτητως ένα αρχικό στάδιο εξατμίσεως για το 1-βουτένιο. Τα βήματα της διεργασίας συνοψίζονται ως εξής:

α) Εξάτμιση σε T_1 και $P_1 = P^{sat}$

β) Μετάβαση στην κατάσταση ιδανικού αερίου σε T_1, P_1

γ) Μεταβολή των συνθηκών σε T_2, P_2 στην κατάσταση ιδανικού αερίου

δ) μετάβαση στην τελική πραγματική κατάσταση σε T_2, P_2

Βήμα (α). Εξάτμιση του κορεσμένου υγρού του 1-βουτενίου. Η τάση ατμών δεν δίνεται, άρα πρέπει να υπολογιστεί. Μία μέθοδος υπολογισμού είναι με τη χρήση της απλής εξίσωσης:

$$\ln P^{sat} = A - B/T$$

Το πρόβλημα είναι ο υπολογισμός των σταθερών A και B . Ξέρουμε όμως δύο σημεία της

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

καμπύλης, το κανονικό σημείο βρασμού για το οποίο $P^{\text{sat}} = 1.0133 \text{ bar}$ στους 266.9 K και το κρίσιμο σημείο για το οποίο $P^{\text{sat}} = P_c = 40.43 \text{ bar}$ στους 420 K . Για τα δύο αυτά σημεία έχουμε:

$$\ln 1.0133 = A - B/266.9$$

$$\ln 40.43 = A - B/420$$

Λύνοντας το σύστημα των δύο εξισώσεων προκύπτει $A = 10.126$ και $B = 2699.11$

Οπότε σύμφωνα με την εξίσωση για θερμοκρασία $0 \text{ }^\circ\text{C}$ (273.15 K) έχουμε $P^{\text{sat}} = 1.2771 \text{ bar}$. Στη συνέχεια πρέπει να υπολογιστεί η τιμή της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης. Αυτό επιτυγχάνεται με χρήση της εξίσωσης Riedel για το σημείο βρασμού:

$$\frac{\Delta H_n}{T_n R} = \frac{1.092 (\ln P_c - 1.013)}{0.930 - T_{r_n}}$$

Η ανηγμένη θερμοκρασία στο σημείο βρασμού είναι $266.9/420 = 0.636$, οπότε με αντικατάσταση έχουμε ότι $\Delta H_n^{lv} = 22137 \text{ J mol}^{-1}$. Με βάση αυτήν την τιμή μπορούμε τώρα να υπολογίσουμε τη λανθάνουσα θερμότητα στους 273.15 K με βάση την εξίσωση Watson

$$\frac{\Delta H^{lv}}{\Delta H_n^{lv}} = \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{r_n}} \right)^{0.38}$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Οπότε με αντικατάσταση έχουμε $\Delta H_n^{lv} = (0.35/0.364)^{0.38} * 22137 = 21810 \text{ J mol}^{-1}$ και $\Delta S_n^{lv} = \Delta H_n^{lv} / T = 21810 / 273.15 = 79.84 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Βήμα (β). Μετατροπή των κορεσμένων ατμών του 1-βουτενίου σε ιδανικό αέριο στις αρχικές συνθήκες (T_1, P_1). Επειδή η πίεση είναι σχετικά χαμηλή μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τις εξισώσεις:

$$\frac{H^R}{RT_c} = P_r \left[B^0 - T_r \frac{dB^0}{dT_r} + \omega \left(B^1 - T_r \frac{dB^1}{dT_r} \right) \right]$$

$$\frac{S^R}{R} = -P_r \left(\frac{dB^0}{dT_r} - \omega \frac{dB^1}{dT_r} \right)$$

Οι ανηγμένες συνθήκες είναι οι εξής:

$$T_r = 0.650 \quad P_r = 0.0316$$

Οπότε μετά τις πράξεις έχουμε $H_1^R = -344 \text{ J mol}^{-1}$ και $S_1^R = -0.88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Οι μεταβολές της ενθαλπίας και της εντροπίας σε αυτό το βήμα είναι οι υπολειπόμενες επειδή το βήμα οδηγεί από την πραγματική στην ιδανική κατάσταση.

Βήμα (γ). Μεταβολές στην κατάσταση ιδανικού αερίου από 273.15 K και 1.2771 bar σε 473.15 K και 70 bar. Στην περίπτωση αυτή η μεταβολή της ενθαλπίας και της εντροπίας δίνονται από τις εξισώσεις:

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

$$\Delta H^{ig} = \int_{T_1}^{T_2} C_p^{ig} dT$$

$$\Delta S^{ig} = \int_{T_1}^{T_2} C_p^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Απ' όπου μετά από την ολοκλήρωση για τις ειδικές θερμότητες του 1-βουτενίου με βάση την εμπειρική εξίσωση έχουμε:

$$\Delta H^{ig} = 20564 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{ig} = 22.18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Βήμα (δ). Μετάβαση του 1-βουτενίου από την ιδανική στην πραγματική κατάσταση σε συνθήκες T_2 και P_2 . Οι τελικές ανηγμένες συνθήκες είναι:

$$T_r = 1.127 \quad P_r = 1.731$$

Σε αυτό το βήμα η πίεση δεν είναι πλέον χαμηλή και αυτό δεν επιτρέπει τον υπολογισμό των υπολειπόμενων ενθαλπίας και εντροπίας με χρήση των δυναμικών συντελεστών. Πρέπει λοιπόν να χρησιμοποιήσουμε τη συσχέτιση Lee – Kessler με τιμές από τους πίνακες μέσω παρεμβολής στις ανηγμένες συνθήκες που έχουμε ($T_r = 1.127$, $P_r = 1.731$), οπότε:

$$H_2^R/(RT_c) = -2.294 + 0.191 * (-0.713) = -2.430 \quad \text{και} \quad S_2^R/R = -1.566 + 0.191 * (-0.726) = -1.705$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Οπότε τελικά:

$$H_2^R = -2.430 * 8.314 * 420 = -8485 \text{ J mol}^{-1}$$

$$S_2^R = -1.705 * 8.314 = -14.18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Η συνολικές μεταβολές της ενθαλπίας και της εντροπίας δίνονται από τα αθροίσματα των επιμέρους ενθαλπιών και εντροπιών εκάστου βήματος (υπενθυμίζεται ότι H και S είναι μηδέν στην αρχική κατάσταση):

$$\Delta H = 21810 - (-344) + 20564 - 8485 = 34233 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S = 79.84 - (-0.88) + 22.18 - 14.18 = 88.72 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Η εσωτερική ενέργεια είναι:

$$U = H - PV = 34233 - (70 * 287.8)/10 = 32218 \text{ J mol}^{-1}$$