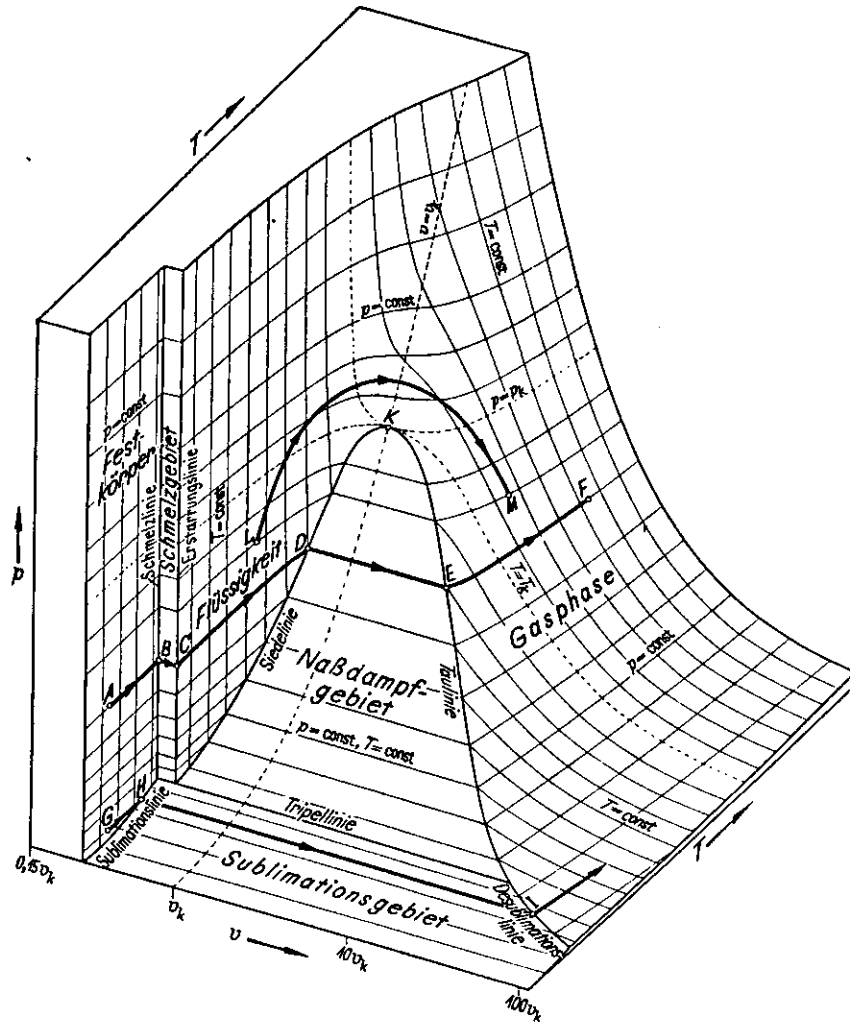


Ενότητα 5

Θερμοδυναμικές ιδιότητες καθαρών ουσιών

Στη 2η ενότητα είδαμε ήδη την επιφάνεια p, V, T μιάς καθαρής ουσίας.

Στο Σχ. 5.1 βλέπουμε την επιφάνεια p, u, T , όπου ο άξονας των p έχει βαθμονομηθεί λογαριθμικά.



Σχήμα 5.1 Διάγραμμα $p-u-T$ καθαρής ουσίας

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την τεχνική, παρουσιάζουν οι λεγόμενες ετερογενείς περιοχές κατάστασης, στις οποίες απαντώνται δύο φάσεις της ουσίας, με την ίδια πίεση και θερμοκρασία (δηλαδή σε θερμοδυναμική ισορροπία).

Η εντροπία του διφασικού συστήματος υπολογίζεται σαν άθροισμα των εντροπιών των συστατικών του:

$$S = S' + S'' = m's'(u', v') + m''s''(u'', v'').$$

όπου τα καταστατικά μεγέθη των δύο φάσεων, τα διαχωρίζουμε με χρήση ενός και δύο τόνων αντίστοιχα.

Η εντροπία λοιπόν είναι αρχικά συνάρτηση 6 μεγεθών ($m', u', v', m'', u'', v''$), αλλά επειδή

ισχύει:

$$m = m' + m'',$$

και

$$V = m'v' + m''v''$$

και

$$U = m'u' + m''u''$$

τα τρία καταστατικά μεγέθη της μιάς φάσεως, ορίζουν τα αντίστοιχα καταστατικά μεγέθη της δεύτερης φάσης.

Επομένως η εντροπία του συστήματος εξαρτάται μόνο από τρεις μεταβλητές, δηλ. m', u', u'' .

Η περιοχή υγρού ατμού

Τη μεγαλύτερη σπουδαιότητα στη μηχανολογία, την έχει η περιοχή υγρού ατμού, επειδή πολυάριθμες τεχνικές διεργασίες εξελίσσονται στην περιοχή αυτή, πχ η συμπύκνωση του υδρατμού στο συμπυκνωτή μιάς εγκατάστασης παραγωγής έργου με ατμό. Όσα όμως θα δούμε στα επόμενα, ισχύουν προφανώς και για την περιοχή τήξης και για την περιοχή εξαχνωσης.

Ο υγρός ατμός είναι ένα μίγμα υγρού που βράζει και κεκορεσμένου ατμού, που βρίσκονται μεταξύ τους σε θερμοδυναμική ισορροπία, έχουν επομένως την ίδια πίεση και θερμοκρασία.

Καταστατικά μεγέθη στην περιοχή υγρού ατμού

Στην περιοχή υγρού ατμού, για τον καθορισμό της θερμοδυναμικής κατάστασης, είναι απαραίτητο ένα επι πλέον καταστατικό μέγεθος: το περιεχόμενο σε ατμό x :

$$x = \frac{\text{Μάζα κεκορεσμένου ατμού}}{\text{μάζα του υγρού ατμού}}$$

Με το m' ορίζεται η μάζα του ζέοντος υγρού, και με το m'' η μάζα του κεκορεσμένου ατμού που βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία μ'αυτό:

$$x = \frac{m''}{m' + m''}$$

Για το υγρό επομένως που βράζει (γραμμή βρασμού) ισχύει $x=0$, ενώ για τον κεκορεσμένο ατμό (γραμμή δρόσου) ισχύει $x=1$.

Αν τώρα συμβολίσουμε με v' τον ειδικό όγκο του ζέοντος υγρού και με v'' τον ειδικό όγκο του κεκορεσμένου ατμού, τότε:

$$V = m'v' + m''v''$$

και για τον ειδικό όγκο ισχύει:

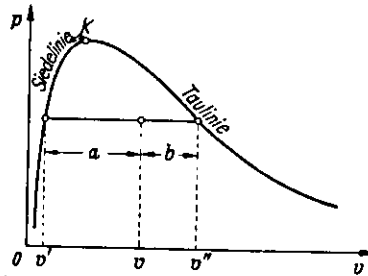
$$v = (1 - x)v' + xv'' = v' + x(v'' - v')$$

Η εξίσωση αυτή γράφεται και με τη μορφή:

$$\frac{v - v'}{v'' - v} = \frac{x}{1 - x} = \frac{m''}{m'}$$

Αυτός είναι ο λεγόμενος *νόμος του μοχλού* (Σχ.5.2), που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη χάραξη στο διάγραμμα p - v καμπυλών σταθερού περιεχομένου σε ατμό.

Ο υπολογισμός της ειδικής ενθαλπίας και της ειδικής εντροπίας υγρού ατμού, μπορεί να γίνει με ανάλογο τρόπο:



Σχήμα 5.2 Ο κανόνας του μοχλού σε διάγραμμα p-u. Τα τμήματα a και b πληρούν τη σχέση: $a/b = m''/m' = x/(1-x)$

$$s = (1-x)s' + xs'' = s' + x(s'' - s')$$

και
$$h = (1-x)h' + xh'' = h' + x(h'' - h').$$

Η διαφορά των ενθαλιπών του κεκορεσμένου ατμού και του υγρού που βράζει, στην ίδια πίεση και θερμοκρασία, λέγεται ενθαλπία εξατμίσεως:

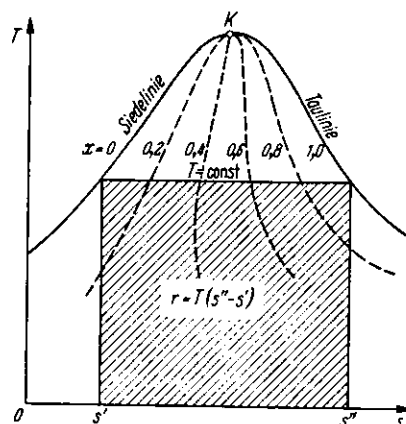
$$r = h'' - h'.$$

Αυτή συνδέεται με την εντροπία εξατμίσεως, $s''-s'$, με την παρακάτω σχέση:

$$r = h'' - h' = T(s'' - s'),$$

που προκύπτει με θεώρηση της μεταβολής ενθαλπίας πάνω σε μιά ισοβαρή της περιοχής υγρού ατμού.

Η ενθαλπία εξατμίσεως $h''-h'$, η εσωτερική ενέργεια $u''-u'$, (που ονομάζεται και εσωτερική θερμότητα εξατμίσεως), και το έργο μεταβολής όγκου κατά την εξατμισμό $p \cdot (u''-u')$ (που ονομάζεται και εξωτερική θερμότητα εξατμίσεως), είναι καθαρές συναρτήσεις της θερμοκρασίας (Σχ.5.3). Και τα τρία μεγέθη μηδενίζονται στην κρίσιμη θερμοκρασία.



Σχήμα 5.3 Ενθαλπία εξατμίσεως, έργο μεταβολής όγκου και μεταβολή εσωτερικής ενέργειας κατά την εξατμισμό νερού, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Η εξίσωση Clausius-Clapeyron

Το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα συνδέει τα θερμικά και τα θερμομετρικά καταστατικά μεγέθη, με την έννοια της εντροπίας. Έτσι μπορεί να υπολογιστεί η ενθαλπία εξατμίσεως και η εντροπία εξατμίσεως, με βάση μεταβολές καταστατικών μεγεθών.

Αν ξεκινήσουμε από μία έκφραση για το διαφορικό της πίεσης:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv.$$

Στην περιοχή υγρού ατμού, η πίεση δεν εξαρτάται από τον ειδικό όγκο, άρα προκύπτει:

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Ας εξετάσουμε τώρα το καταστατικό μέγεθος:

$$f = u - Ts;$$

Το μέγεθος αυτό ονομάζεται ελεύθερη ενέργεια. Το διαφορικό της είναι:

$$df = du - T ds - s dT = -p dv - s dT = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v dT.$$

Στην περιοχή υγρού ατμού, για σταθερή θερμοκρασία, τα μεγέθη s και u έχουν γραμμική σχέση. Από τις σχέσεις:

$$s = s' + x(s'' - s') \quad \text{und} \quad v = v' + x(v'' - v')$$

προκύπτει

$$s = s' + \frac{s'' - s'}{v'' - v'} (v - v').$$

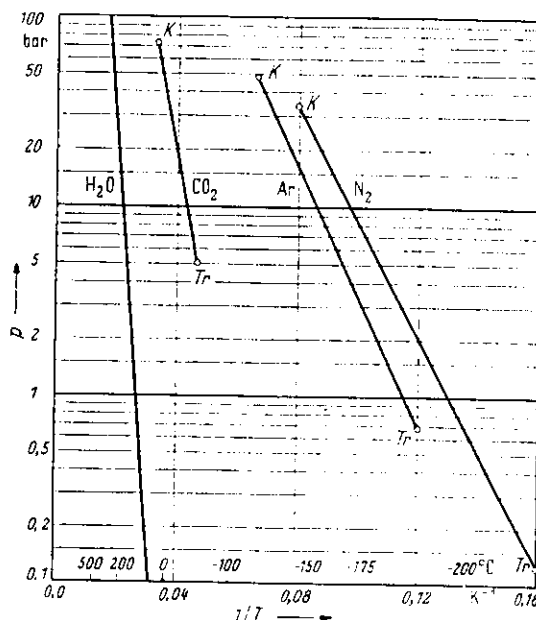
Άρα

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{s'' - s'}{v'' - v'}$$

και τελικά προκύπτει η εξίσωση Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'} = \frac{h'' - h'}{T(v'' - v')}$$

για την κλίση της καμπύλης πίεσης ατμού.



Σχήμα 5.4 Καμπύλες πίεσης ατμού διαφόρων ουσιών σε διάγραμμα $\ln p$ -vs- $1/T$

Επομένως, η ενθαλπία εξατμίσεως εκφράζεται σαν συνάρτηση θερμικών καταστατικών μεγεθών:

$$r = h'' - h' = T(v'' - v') \frac{dp}{dT}$$

Η εξίσωση αυτή, αν παραληφθεί ο όγκος του υγρού, θεωρηθεί ο ατμός ιδανικό αέριο, και θεωρηθεί σταθερή τιμή ενθαλπίας εξατμίσεως, οδηγεί στη σχέση:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{r_0}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) = \frac{r_0}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right)$$

που όπως φαίνεται στο Σχ.5.4, ισχύει με αρκετά καλή προσέγγιση ακόμη και για ψηλές πιέσεις.

Καταστατικές εξισώσεις, πίνακες και διαγράμματα για τα ρευστά

Οι μεταβολές των καταστατικών μεγεθών u , h , s συναρτήσει των T και p , που χρειάζεται να υπολογιστούν στις τεχνικές εφαρμογές της θερμοδυναμικής, μπορούν να βρεθούν με χρήση τριών ειδών βοηθημάτων:

- Καταστατικές εξισώσεις
- Πίνακες
- Διαγράμματα

Τα παλαιότερα βοηθήματα του μηχανικού, ήταν τα διαγράμματα καταστάσεως, με τη μορφή κυρίως διαγραμμάτων T - s , h - s . Η χρήση τέτοιων διαγραμμάτων παρέχει καλλίτερη εποπτεία των διεργασιών, αφού μπορούν αυτές να απεικονιστούν πάνω στα διαγράμματα.

Απ'την άλλη μεριά, η χρήση πινάκων (βλ. Παράρτημα IV), οδηγεί σε πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια στους υπολογισμούς.

Οι πίνακες και τα διαγράμματα για τις διάφορες ουσίες, έχουν υπολογιστεί με βάση τις καταστατικές εξισώσεις:

$$v = v(T, p),$$

$$h = h(T, p)$$

$$s = s(T, p),$$

Τέλος, η ευρεία διάδοση των ηλεκτρονικών υπολογιστών, επιτρέπει πλέον να προγραμματίζονται σ'αυτούς περίπλοκες καταστατικές εξισώσεις, οπότε δεν υπάρχει πλέον και η ανάγκη χρήσης πινάκων.

Υπολογισμός ενθαλπίας και εντροπίας με τη βοήθεια της θερμικής καταστατικής εξίσωσης

Η θερμοδομετρική καταστατική εξίσωση μπορεί να υπολογιστεί από τη θερμική καταστατική εξίσωση $u = u(T, p)$, αν είναι γνωστή επι πλέον για μία και μοναδική ισοβαρή $p = p_0$, η πορεία του c_p . Εδώ συμφέρει να εκλεγεί $p_0 = 0$, οπότε χρησιμοποιείται η ειδική θερμοχωρητικότητα στην ιδανική κατάσταση αερίου, μέγεθος που υπολογίζεται με μεγάλη ακρίβεια.

Έτσι, προκύπτει:

$$h(T, p) = h_0 + \int_{T_0}^T c_p^0(T) dT + \int_0^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

όπου η σταθερά h_0 παριστάνει την ενθαλπία του ιδανικού αερίου στη θερμοκρασία αναφοράς T_0 . Το πρώτο ολοκλήρωμα δίνει την ενθαλπία του ιδανικού αερίου που εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία, ενώ το δεύτερο λαμβάνει υπόψη τη σχέση μεταξύ της πίεσης και της ενθαλπίας, και επομένως την απόκλιση του πραγματικού από το ιδανικό αέριο.

Αλλά και η εντροπία ενός πραγματικού αερίου μπορεί να υπολογιστεί με αντίστοιχο τρόπο:

$$s(T, p) = s_0 + \int_{T_0}^T c_p^0(T) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p}{p_0} - \int_0^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{R}{p} \right] dp$$

Πίνακες καταστατικών μεγεθών

Με τη βοήθεια των καταστατικών εξισώσεων, έχουν κατασκευαστεί πίνακες για τα μεγέθη u , h , s . Οι πίνακες αυτοί για ιστορικούς λόγους ονομάζονται και πίνακες ατμών.

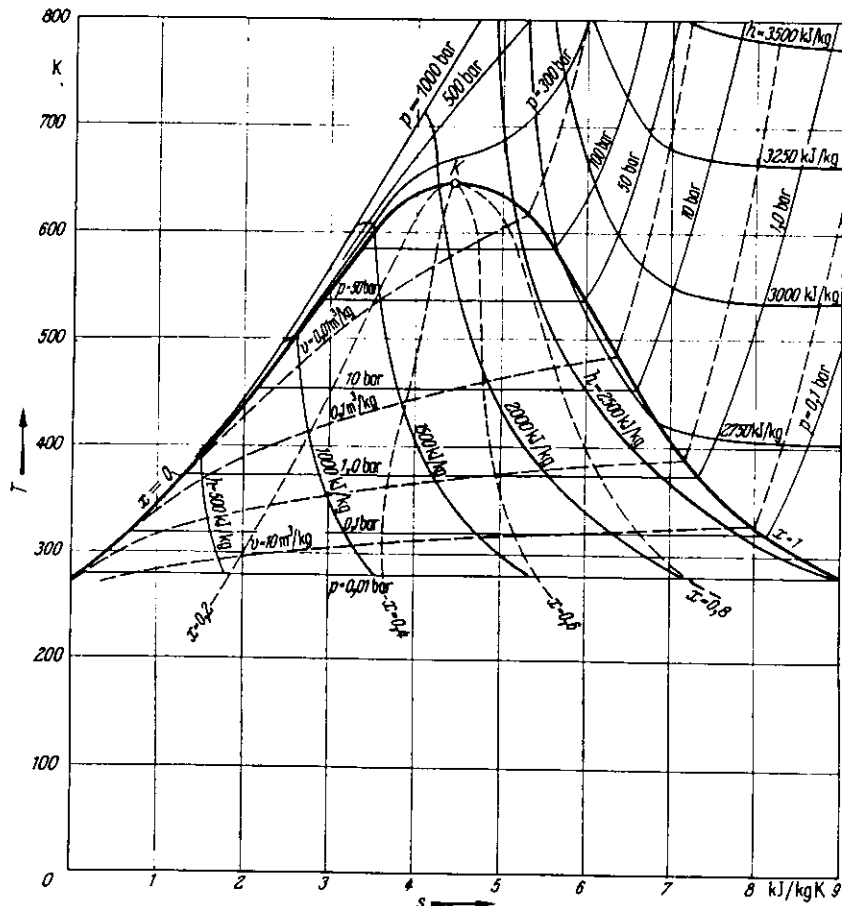
Πρόκειται για δύο ομάδες πινάκων:

- ▶ τους πίνακες για τις ομογενείς περιοχές κατάστασης (αέριο και υγρό) με ανεξάρτητα καταστατικά μεγέθη τη θερμοκρασία και την πίεση, και
- ▶ τους πίνακες για την περιοχή υγρού ατμού με ανεξάρτητη μεταβλητή τη θερμοκρασία ή την πίεση.

Διαγράμματα καταστάσεως

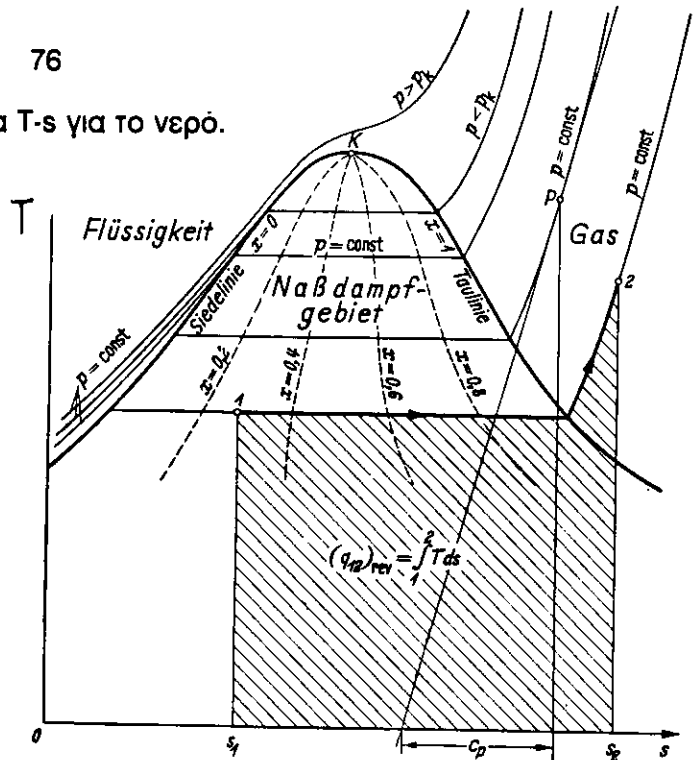
Στο Σχ. 5.5 παριστάνεται το διάγραμμα T, s ενός πραγματικού αερίου. Κάτω από τη γραμμή βρασμού και τη γραμμή δρόσου, που συναντώνται στο κρίσιμο σημείο K στην κρίσιμη θερμοκρασία T_K , βρίσκεται η περιοχή υγρού ατμού.

Όπως αποδείχθηκε στην Ενότητα 4, η θερμότητα που προσδίδεται ή αποδίδεται στις αντιστρεπτές διεργασίες, μπορεί να ληφθεί σαν επιφάνεια κάτω από το διάγραμμα $T-s$.



Σχήμα 5.5 Διάγραμμα $T-s$ ενός πραγματικού αερίου, με ισοβαρείς και γραμμές σταθερού περιεχομένου σε ατμό.

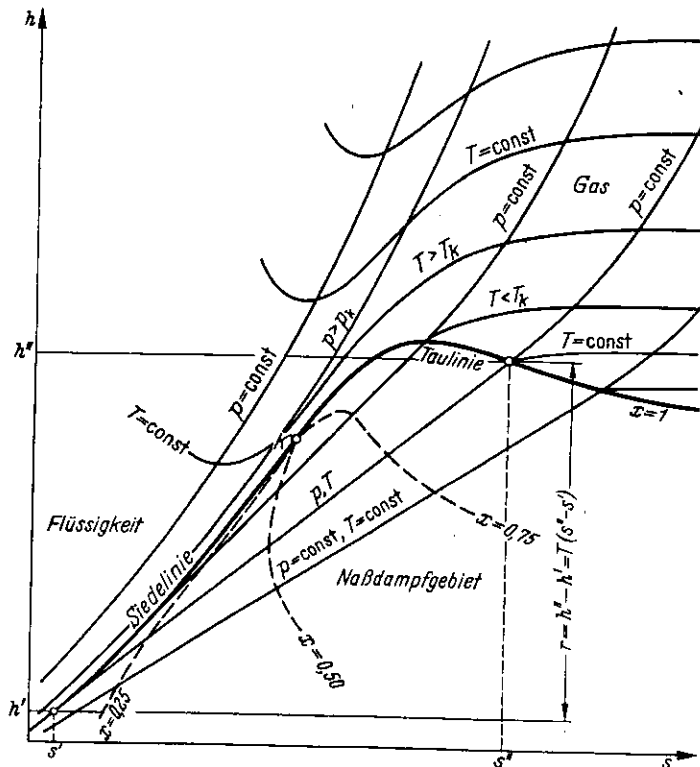
Στο Σχ. 5.6 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα T-s για το νερό.



Σχήμα 5.6 Διάγραμμα T-s για το νερό, με ισοβαρείς, ισόχωρες και ισηνθαλπικές καμπύλες.

Το 1904 ο Mollier πρότεινε το διάγραμμα h-s, που παρουσιάζει ιδιαίτερα πλεονεκτήματα στην πρακτική εφαρμογή. Στο διάγραμμα αυτό μπορούν να μετρηθούν όλες οι μεταβολές ενθαλπίας σαν ευθύγραμμα τμήματα, έτσι ώστε όλα τα καταστατικά μεγέθη που εμφανίζονται στο πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα για διεργασίες μόνιμης ροής, να μπορούν να ληφθούν απ'ευθείας από το διάγραμμα.

Στο διάγραμμα h-s μπορούν να παρασταθούν αρχικά τα όρια της περιοχής υγρού ατμού. Το κρίσιμο σημείο βρίσκεται στον αριστερό κλάδο της κεκλιμένης οριακής καμπύλης της περιοχής υγρού ατμού, και μάλιστα στην πιό απότομη θέση, όπου συγκλίνουν οι καμπύλες ζέσεως και υγροποίησης (Σχ.5.7).



Σχήμα 5.7 Διάγραμμα h-s ενός πραγματικού αερίου, με ισοβαρείς και ισόθερμες.

Οι ισοβαρείς στην ομογενή περιοχή είναι ελαφρά καμπυλωμένες, και η κλίση τους προκύπτει αρχικά από τη σχέση

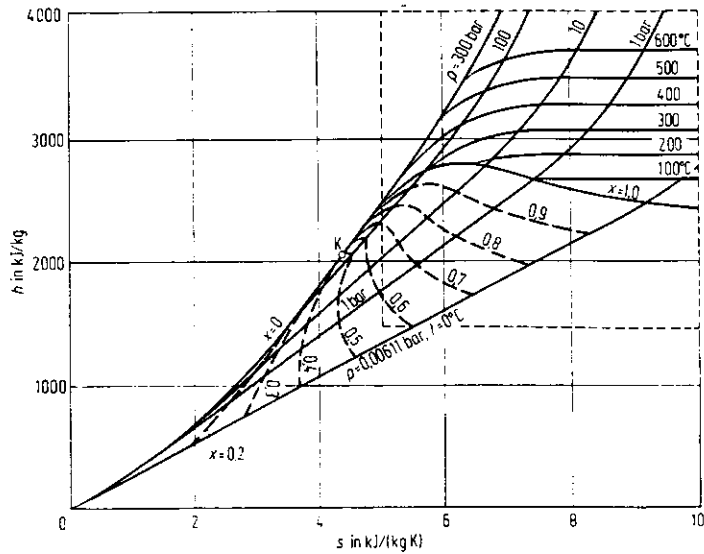
$$T ds = dh - v dp$$

αλλά επειδή $dp=0$,

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T$$

Οι ισοβαρείς επομένως έχουν τόσο μεγαλύτερη κλίση, όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία. Στην περιοχή υγρού ατμού, οι ισοβαρείς είναι βέβαια ευθείες γραμμές.

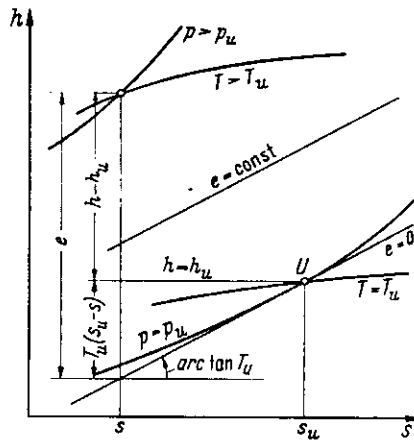
Στο Σχήμα 5.8 φαίνεται ένα διάγραμμα h-s για τον ατμό νερού.



Σχήμα 5.8 Διάγραμμα Mollier για τον ατμό νερού.

Από το διάγραμμα h-s μπορεί να ληφθεί και η εξέργεια της ενθαλπίας, με τη μορφή ευθύγραμμου τμήματος:

$$e = h - h_u - T_u(s - s_u) = h - T_u s - (h_u - T_u s_u)$$



Σχήμα 5.9 Η εξέργεια στο διάγραμμα h-s.

Για το σκοπό αυτό σχεδιάζεται αρχικά η κατάσταση περιβάλλοντος (Σχ.5.9). Αν στην ισοβαρή της πίεσης περιβάλλοντος αχθεί η εφαπτομένη στο σημείο περιβάλλοντος U με συντεταγμένες h_u και s_u , τότε η κλίση της εφαπτομένης είναι:

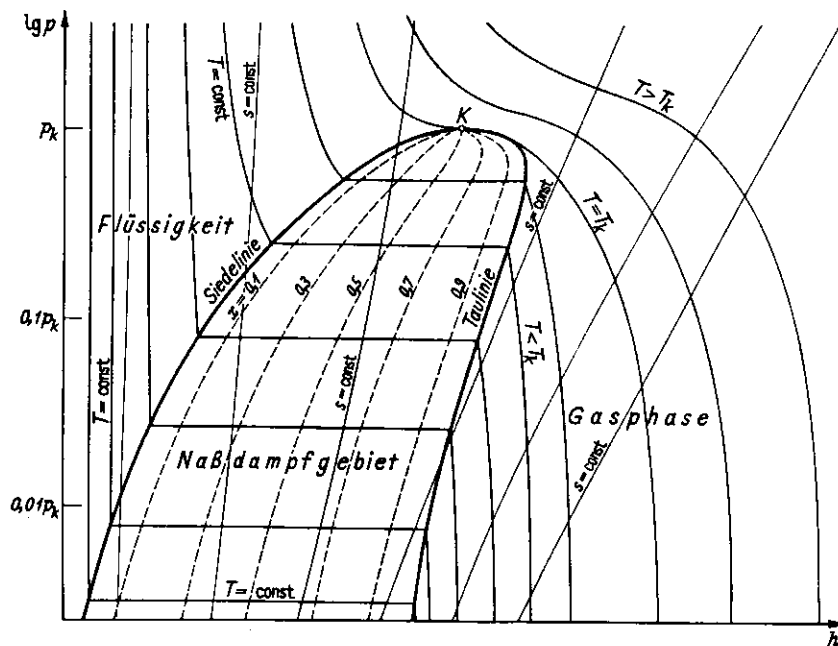
$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_{p=p_u} = T_u.$$

Η εξίσωσή της επομένως είναι:

$$h = h_u + T_u(s - s_u).$$

Αυτή χαρακτηρίζεται σαν *ευθεία περιβάλλοντος*. (Συνδέει όλες τις καταστάσεις με μηδενική εξέργεια). Όλες οι ευθείες σταθερής εξέργειας στο διάγραμμα αυτό, είναι παράλληλες προς την ευθεία περιβάλλοντος.

Ισοδύναμο προς το διάγραμμα $h-s$, και πλεονεκτικότερο για ορισμένες εφαρμογές, είναι το διάγραμμα $p-h$, που έχει καθιερωθεί στην τεχνική της ψύξης (Σχ. 5.10).



Σχήμα 5.10 Διάγραμμα $\ln p-h$ πραγματικού αερίου, με ισόθερμες και ισεντροπικές.

Ενότητα 6

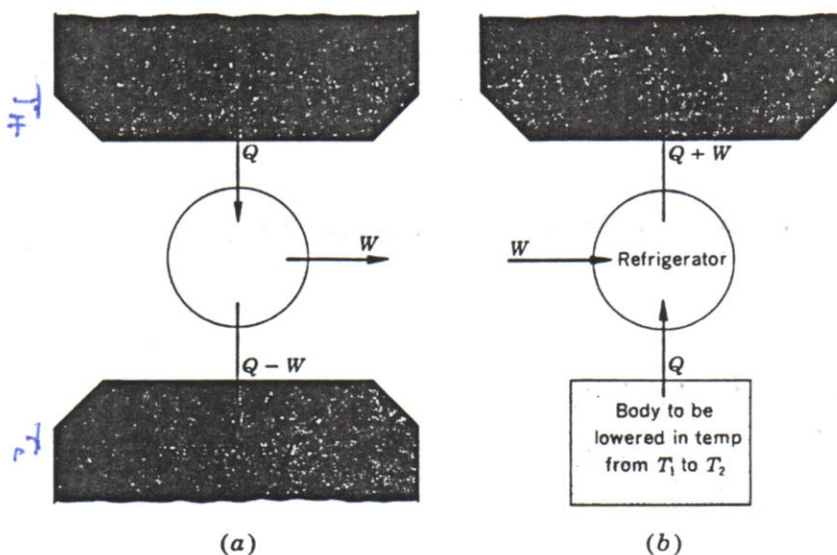
Οι εφαρμογές του 2ου Θερμοδυναμικού Αξιώματος στις μετατροπές ενέργειας

Όπου λαμβάνουν χώρα μη-αντιστρεπτές διεργασίες, η παγκόσμια εντροπία αυξάνει. Στην πρακτική εφαρμογή, κατά τη λειτουργία μίας θερμικής ή ψυκτικής μηχανής, είναι συχνά δυνατόν να υπολογιστεί το άθροισμα όλων των μεταβολών εντροπίας.

Το γεγονός ότι το άθροισμα αυτό είναι πάντα θετικό, μας επιτρέπει να εξαγάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα όσον αφορά τη συμπεριφορά της συσκευής.

Δύο σημαντικά παραδείγματα θα μας δείξουν τη δύναμη και την απλότητα της ανάλυσης που βασίζεται στην έννοια της εντροπίας.

1. Ας θεωρήσουμε μία θερμική μηχανή που λειτουργεί σύμφωνα με οποιονδήποτε θερμοδυναμικό κύκλο, όπως φαίνεται στο Σχ. 6.1, που απορροφά θερμότητα Q από την αποθήκη σε T_H , παράγει έργο W και απορρίπτει θερμότητα $Q-W$ στην ψυχρή αποθήκη (T_C).



Σχήμα 6.1 (a) Μηχανή που λειτουργεί μεταξύ των αποθηκών θερμότητας, θερμοκρασίας T_H και T_C .
 (b) Ψυκτική μηχανή που λειτουργεί μεταξύ μίας αποθήκης θερμοκρασίας T_1 και ενός πεπερασμένου διαστάσεων σώματος, και χαμηλώνει τη θερμοκρασία του σώματος από T_1 σε T_2 .

Σύμφωνα με την αρχή της αύξησης της παγκόσμιας εντροπίας,

$$\Sigma \Delta S (\text{universe}) = \frac{Q - W}{T_C} - \frac{Q}{T_H} \geq 0,$$

ή

$$W \leq Q - \frac{T_C}{T_H} Q;$$

όπου

$$W = Q \left(1 - \frac{T_C}{T_H} \right)$$

Επειδή το W_{\max}/Q είναι ο μέγιστος θεωρητικά βαθμός απόδοσης μίας μηχανής που απορροφά θερμότητα Q από μιά αποθήκη (T_H) και απορρίπτει θερμότητα στην αποθήκη (T_C), και αφού $(1-T_C/T_H)$ είναι ο βαθμός απόδοσης της ιδανικής μηχανής του Carnot, παίρνουμε σαν αποτέλεσμα ότι ο μέγιστος βαθμός απόδοσης οποιασδήποτε μηχανής που εργάζεται μεταξύ δύο δεδομένων αποθηκών θερμότητας, είναι αυτός μίας μηχανής Carnot.

2. Αν υποθέσουμε ότι θέλουμε να παγώσουμε νερό ή να υγροποιήσουμε αέρα, δηλ. να χαμηλώσουμε τη θερμοκρασία ενός σώματος πεπερασμένης μάζας από τη θερμοκρασία T_1 του περιβάλλοντός της, σε οποιαδήποτε επιθυμητή θερμοκρασία T_2 .

Μιά ψυκτική μηχανή που λειτουργεί σ'ένα κύκλο μεταξύ T_1 και του σώματος που ψύχεται, μετά από πεπερασμένο αριθμό κύκλων, θα έχει αφαιρέσει θερμότητα Q από το σώμα, θα έχει καταναλώσει έργο W , και θα έχει απορρίψει στο περιβάλλον θερμότητα $Q+W$.

Αν καταγράψουμε τις μεταβολές εντροπίας

$$\Delta S \text{ of the body} = S_2 - S_1,$$

$$\Delta S \text{ of the refrigerant} = 0,$$

και

$$\Delta S \text{ of the reservoir} = \frac{Q + W}{T_1}.$$

Εφαρμόζοντας την αρχή μεγιστοποίησης της εντροπίας,

$$S_2 - S_1 + \frac{Q + W}{T_1} \geq 0;$$

$$W \geq T_1(S_1 - S_2) - Q.$$

Προκύπτει ότι η χαμηλότερη πιθανή τιμή του W είναι

$$W (\min) = T_1(S_1 - S_2) - Q.$$

Εάν έχουμε στη διάθεσή μας πίνακες των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του υλικού, αρκεί μόνο η γνώση της αρχικής και τελικής κατάστασης, για να διαβάσουμε από τους πίνακες το $S_2 - S_1$, και, αν το σώμα υφίσταται ισοβαρή διεργασία, το Q .

Η υπολογισμένη τιμή του $W(\min)$, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να δώσει μιά εκτίμηση του ελάχιστου κόστους λειτουργίας του ψύκτη.

Εξέργεια και ανέργεια

Ενας λόγος που η έννοια της ενέργειας είναι πολύ περισσότερο γενική από την εντροπία, είναι εξαιτίας της ελλιπούς συνειδητοποίησης του γεγονότος ότι η παραγωγή εντροπίας επηρεάζει σημαντικά τα οικονομικά στοιχεία της σχεδίασης συστημάτων από τους μηχανικούς.

Στις εφαρμογές της μετάδοσης θερμότητας, η ελαχιστοποίηση της παραγωγής εντροπίας μπορεί να επιτευχθεί με ελαχιστοποίηση των θερμοκρασιακών διαφορών μεταξύ πηγής ενέργειας και τελικού χρήστη.

Με μιά μεγάλη διαφορά θερμοκρασίας, υπάρχει διαθέσιμη μεγάλη ποσότητα εξέργειας, η οποία τελικά δεν χρησιμοποιείται.

Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα, τη μετάδοση θερμότητας σε έναν ατμολέβητα, όπου η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των καυσαερίων της εστίας (πηγής) και του νερού, είναι περίπου 1,500 K. Αυτό το θερμοκρασιακό δυναμικό, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί πρώτα για την παραγωγή έργου, και η θερμότητα που θα απορρίπτονταν από τη μηχανή παραγωγής έργου, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για χαμηλότερων απαιτήσεων εφαρμογές, και στην τελική βαθμίδα για την εξάτμιση του νερού. Με τον τρόπο αυτό, η απώλεια εξέργειας του

καυσιμους ελαχιστοποιείται.

Είναι σημαντικό να δείξουμε εδώ ότι η μη-αντιστρεπτότητα και η παραγωγή εντροπίας που συνδέονται με τη μετάδοση θερμότητας μεταξύ δύο αποθηκών θερμότητας σε υψηλή θερμοκρασία T_H και σε χαμηλή θερμοκρασία T_C , είναι ανάλογη με τη θερμοκρασιακή διαφορά, δηλαδή:

$$S_{\text{gen}} = \underbrace{\frac{Q}{T_L} - \frac{Q}{T_H}}_{\text{process(a)}} = \frac{Q(T_H - T_L)}{T_L T_H} = \frac{Q}{T_L} \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right) = \underbrace{\frac{W_{\text{rev}}}{T_L}}_{\text{process(b)}}$$

Αυτό το W_{rev} , είναι η εξέργεια που χάνεται στη διεργασία της μετάδοσης θερμότητας.

Η έννοια της εξέργειας βοηθά την κατανόηση του τρόπου με τον οποίο το 1ο και 2ο Θ.Α: αλληλεπιδρούν και αλληλοσυμπληρώνονται.

Οι μηχανολογικές εφαρμογές συνήθως περιλαμβάνουν μετάδοση θερμότητας, ροή με τριβές, και ανάμιξη ρευστών.

Όλες αυτές οι διεργασίες μη-ισορροπίας, είναι από τη φύση τους μη-αντιστρεπτές, και έχουν σαν αποτέλεσμα μία ανακατανομή της ενέργειας που συνοδεύεται από παραγωγή εντροπίας και μείωση της εξέργειας.

Απλά, συνήθως δίνεται περισσότερη έμφαση στα ισοζύγια μάζας και ενέργειας, παρά στην παραγωγή εντροπίας και μείωση της εξέργειας.

Στην περιοχή της μετάδοσης θερμότητας, η παραγωγή εντροπίας θα πρέπει να αποτελεί σημαντικό παράγοντα στη σχεδίαση εναλλακτών θερμότητας. Ατυχώς, ελάχιστα συγγράμματα Μετάδοσης Θερμότητας αναφέρουν έστω τον όρο εντροπία.

Η εξεργειακή ανάλυση διευκολύνει την κατανόηση της φυσικής των θερμοδυναμικών απωλειών, και παρέχει μία εκτίμηση των δυνατοτήτων βελτίωσης της απόδοσης μηχανολογικών κατασκευών (μηχανών και συσκευών).

Η εξεργειακή ανάλυση είναι στενά συνδεδεμένη με την παραγωγή εντροπίας και η πρόκληση για το μηχανικό είναι να δημιουργεί τάξη στο περιβάλλον μας, και να έχει σαν κύριο στόχο του την ελαχιστοποίηση της παραγωγής εντροπίας.

Συνδυάζοντας το 1ο και το 2ο Θ.Α., μπορούμε να βρούμε μία έκφραση για το αντιστρεπτό έργο W_{rev} .

Η διαφορά μεταξύ του αντιστρεπτού έργου και του πραγματικού έργου, λέγεται μη-αντιστρεπτότητα της διεργασίας, και μπορεί να εκφραστεί σαν παραγωγή εντροπίας:

$$I = W - W_{\text{rev}} = W_{\text{lost}} = T_0 S_{\text{gen}},$$

όπου T_0 είναι η θερμοκρασία του περιβάλλοντος.

Η παραγόμενη εντροπία S_{gen} χρησιμεύει σαν ποσοτικό μέτρο της μη-αντιστρεπτότητας. Το πρόσημο του W στην εξίσωση αυτή είναι θετικό για πρόσδοση έργου στο σύστημα, και το W_{lost} είναι η χαμένη εξέργεια εξαιτίας της μη-αντιστρεπτότητας της διεργασίας, και είναι πάντα θετικό.

Η εξέργεια ενός ποσού θερμότητας δQ_H που μεταφέρεται από μία αποθήκη θερμοκρασίας T_H για την παραγωγή έργου, είναι:

$$\text{Available energy} = \int \left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right) \delta Q_H,$$

που παριστάνει το μέγιστο έργο που μπορεί να παραχθεί από μία αντιστρεπτή μηχανή που λειτουργεί μεταξύ των δύο αποθηκών (με θερμοκρασίες T_H και T_0).

Το ηλίκιο του πραγματικού έργου προς την εξέργεια, συμβολίζεται με η_{II} (βαθμός απόδοσης 2ου Θ.Α.)

$$\eta_{II} = \frac{\text{έργο}}{\text{εξέργεια}}$$

οπότε ο θερμικός βαθμός απόδοσης (1ο Θ.Α.) η_I , μπορεί να γραφτεί:

$$\eta_I = \frac{W}{Q_H} = \eta_{II} \left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right) = \eta_{II} \eta_{Carnot},$$

όπου T_H και T_0 είναι η υψηλή και χαμηλή θερμοκρασία των δύο θερμικών αποθηκών, μεταξύ των οποίων εργάζεται η μηχανή.

Στην περίπτωση αυτή, ο βαθμός απόδοσης του 2ου Θ.Α. είναι μεγαλύτερος από το βαθμό απόδοσης του 1ου Θ.Α., εξαιτίας του ότι ο βαθμός απόδοσης της ιδανικής μηχανής είναι πάντα μικρότερος της μονάδας.

Το θερμικό-μηχανικό τμήμα της εξέργειας, μπορεί να υπολογιστεί από την έκφραση του W_{rev} που παράγεται μέχρι το σύστημα να έρθει σε ισορροπία με το περιβάλλον, θερμοκρασίας T_0 και πίεσης p_0 .

Για ένα κλειστό σύστημα, η εξέργεια ανα μονάδα μάζας είναι:

$$-\Delta\phi = \phi - \phi_0 = \left(u + \frac{v^2}{2} + gz + p_0v - T_0s\right) - \left(u_0 + gz_0 + p_0v_0 - T_0s_0\right).$$

Για ένα ανοικτό σύστημα σε διεργασίες μόνιμης ροής, η ροή εξέργειας ανά μονάδα μάζας είναι

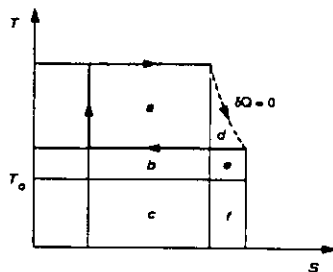
$$-\Delta\psi = \psi - \psi_0 = \left(h + \frac{v^2}{2} + gz - T_0s\right) - \left(h_0 + gz_0 - T_0s_0\right),$$

Οι φοιτητές - μηχανολόγοι, αντιλαμβάνονται καλλίτερα τις παραπάνω έννοιες, επειδή συνδέονται άμεσα με τις πρακτικές εφαρμογές.

Για το σκοπό αυτό, θα πρέπει ο φοιτητής να βεβαιωθεί ότι κατέχει τη μεθοδολογία της εξεργειακής ανάλυσης, εφαρμόζοντάς την σε όσο το δυνατόν περισσότερα παραδείγματα στην πράξη.

Πάντα θα πρέπει να επισημαίνεται η σχέση μεταξύ παραγωγής εντροπίας και απώλειας εξέργειας.

Το πρώτο παράδειγμα που θα εξετάσουμε, είναι ένας κύκλος παραγωγής ισχύος (Σχ. 6.2).

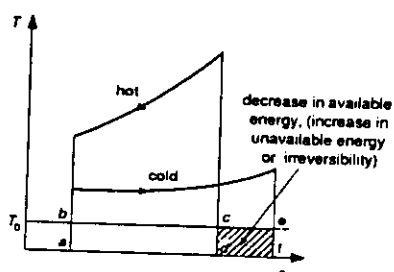


Σχήμα 6.2 Κύκλος παραγωγής ισχύος

όπου η κατανομή των διαφορών ποσών ενέργειας συμβολίζεται με επιφάνειες:

απορρόφηση θερμότητας σε υψηλή θερμοκρασία	= επιφάνεια	(a+b+c)
απορρόφηση θερμότητας σε χαμηλή θερμοκρασία	=	(b+c+e+f)
έργο	($q_h - q_l$)	= (a-e-f)
εξέργεια		= (a+b)
ανέργεια		= (c)
μη-αντιστρεπτότητα	($T_o \cdot S_{gen}$)	= (f)

Σαν δεύτερο παράδειγμα μπορεί να χρησιμεύσει η μετάδοση θερμότητας μεταξύ δύο ρευστών σε ένα αδιαβατικό εναλλάκτη θερμότητας (Σχ.6.3).



Σχήμα 6.3 Μη-αντιστρεπτότητα κατά τη μετάδοση θερμότητας

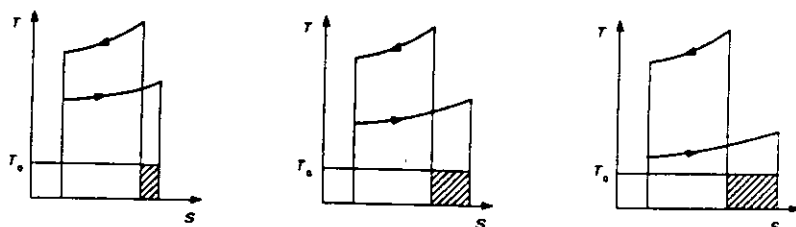
Η μη-αντιστρεπτότητα μπορεί να προσδιοριστεί είτε από ένα ισοζύγιο εξέργειας, ή από ένα ισοζύγιο εντροπίας ($T_o \cdot S_{gen}$).

Η ανέργεια πριν από τη διεργασία της μετάδοσης θερμότητας, παρίσταται από την επιφάνεια (a-b-c-d-a), και είναι ίση με $T_o \cdot \Delta S_H$.

Μετά τη μεταφορά θερμότητας η ανέργεια, επιφάνεια (a-b-e-f-a), είναι ίση με $T_o \cdot \Delta S_L$.

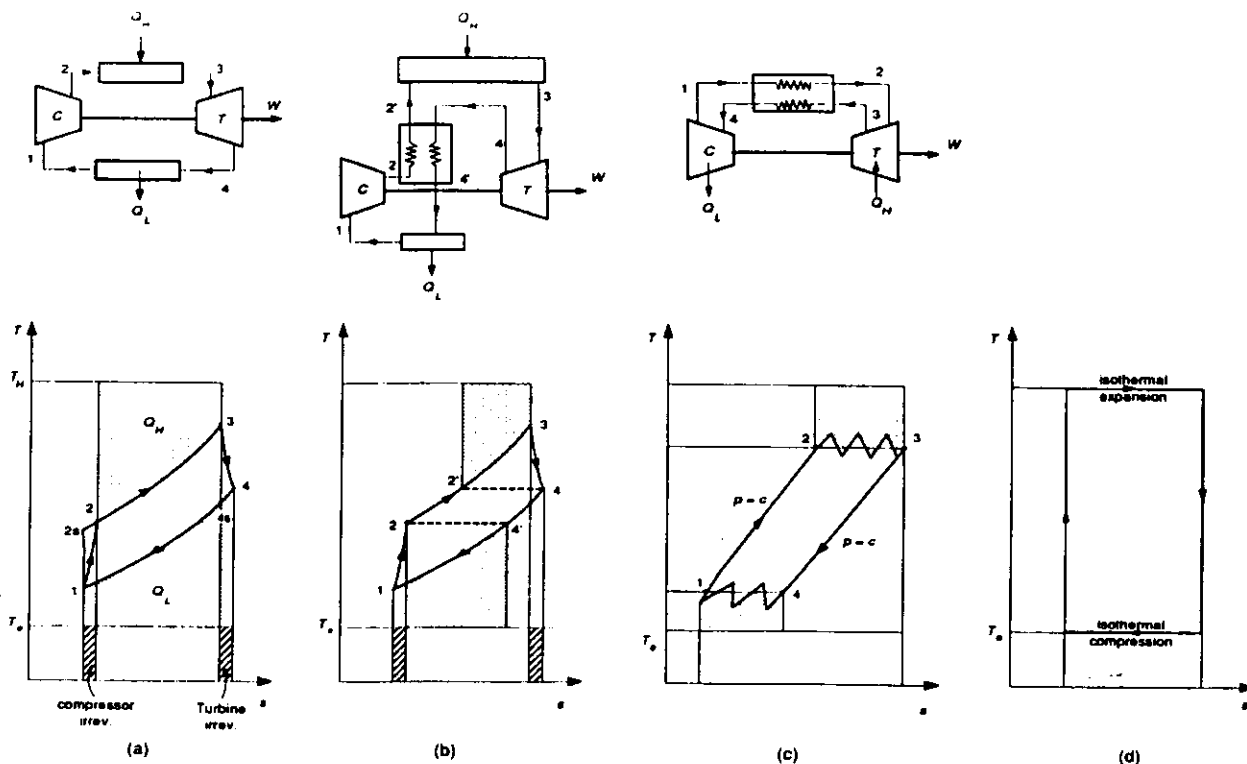
Αρα η αύξηση της εξέργειας που οφείλεται στη μετάδοση θερμότητας, είναι η διαφορά των δύο παραπάνω, επιφάνεια (d-c-e-f-d).

Το Σχ. 6.4 δείχνει το αποτέλεσμα της αύξησης της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του θερμαίνοντος και του ψύχοντος ρευστού, όπου οι διαγραμμισμένες περιοχές δείχνουν μη-αντιστρεπτότητα.



Σχήμα 6.4 Επίδραση της αύξησης της θερμοκρασιακής διαφοράς σε έναν εναλλάκτη θερμότητας.

Ένα τρίτο παράδειγμα δείχνει το ρόλο ενός αναγεννητή στη μείωση της μή-αντιστρεπτότητας σε ένα κύκλο Brayton (αεριοστροβίλου-ενότητα 11).



Σχήμα 6.5 (a) κύκλος Brayton
(b) αναγεννητικός κύκλος Brayton
(c) κύκλος Ericsson
(d) κύκλος Carnot

Το Σχ.6.5a είναι ένα διάγραμμα T-S για ένα κλειστό κύκλο Brayton, στον οποίο η συμπίεση και η εκτόνωση γίνονται αδιαβατικά, αλλά όχι ισεντροπικά.

Διεργασία

Μή-αντιστρεπτότητα, ή απώλεια εξέργειας

$$\begin{aligned} 1-2 & T_0(S_2 - S_1) \\ 2-3 & T_0 \left[(S_3 - S_2) - \frac{Q_H}{T_H} \right] \\ 3-4 & T_0(S_4 - S_3) \\ 4-1 & T_0 \left[(S_1 - S_4) + \frac{Q_L}{T_0} \right] \end{aligned}$$

$$\text{Ολική μή-αντιστρεπτότητα} = \frac{T_0(\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}})}{T_0 S_{\text{gen}}}$$

Επι πλέον αντιστρεπτότητες μπορούν να προκληθούν από ροή με τριβές στη διάρκεια της μεταδοσης θερμότητας.

Η χρήση αναγεννητή (Σχ.6.5 b), μειώνει τη θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των δύο άκρων και συντελεί στη μείωση των εξωτερικών μή-αντιστρεπτοτήτων.

Στο Σχ. 6.5c, φαίνονται τα αποτελέσματα της πολυβάθμιας συμπίεσης με ενδιάμεση ψύξη

και της πολυβάθμιας εκτόνωσης με ενδιάμεση θέρμανση, που καταλήγει στον κύκλο Ericsson.

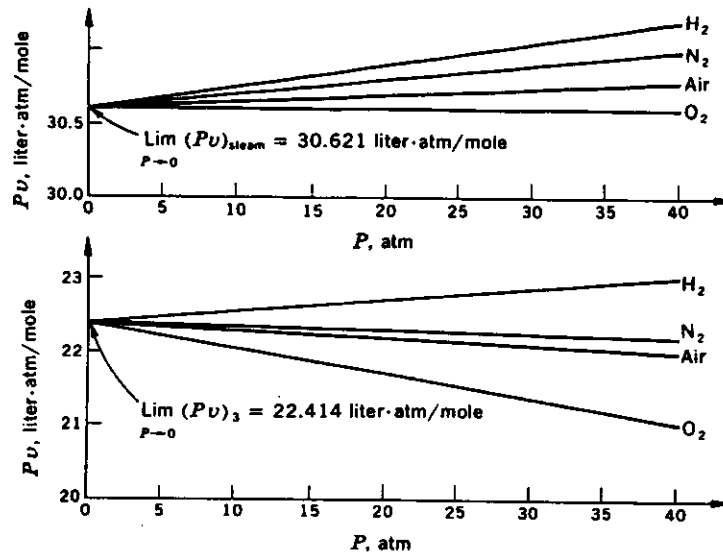
Η καλλίτερη θεωρητικά απόδοση, επιτυγχάνεται με την απαλοιφή των εσωτερικών και εξωτερικών μη-αντιστρεπτοτήτων, που καταλήγει τελικά στον κύκλο του Carnot (Σχ. 6.5d).

Ενότητα 7

Ιδανικά αέρια

Η αξιοσημείωτη ιδιότητα των αερίων, που τα κάνει τόσο πολύτιμα στη θερμομετρία, φαίνεται στο Σχ.7.1, όπου το γινόμενο $p \cdot u$ παρουσιάζεται σαν συνάρτηση της πίεσης για τέσσερα διαφορετικά αέρια, σε τρεις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες:

- βρασμού του νερού (σε ατμοσφαιρική πίεση)
- τριπλού σημείου του νερού
- τριπλού σημείου του CO_2



Σχήμα 7.1 Μία θεμελιώδης ιδιότητα των αερίων, είναι ότι το $\lim_{P \rightarrow 0} (p \cdot u)$ είναι ανεξάρτητο της φύσης του αερίου, και εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

Σε όλες τις περιπτώσεις φαίνεται ότι καθώς η πίεση τείνει στο μηδέν, το γινόμενο $p \cdot u$ τείνει σε μία σταθερή τιμή που εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία

$$\lim_{P \rightarrow 0} (Pv) = A = \left\{ \begin{array}{l} \text{function of temperature only,} \\ \text{independent of gas.} \end{array} \right.$$

Η θερμοκρασία ιδανικού αερίου θ (που όπως είδαμε ταυτίζεται με την απόλυτη θερμοκρασία T), ορίζεται σαν

$$\theta = 273.16^\circ \lim_{P \rightarrow 0} \frac{P}{P_3} \quad (\text{const. } V \text{ and } n),$$

οπότε

$$\theta = 273.16^\circ \lim_{P \rightarrow 0} \frac{PV/n}{P_3 V/n} = 273.16^\circ \frac{\lim_{P \rightarrow 0} (Pv)}{\lim_{P \rightarrow 0} (Pv)_3},$$

και

$$\lim_{P \rightarrow 0} (Pv) = \left[\frac{\lim_{P \rightarrow 0} (Pv)_3}{273.16^\circ} \right] \theta$$

Ο όρος μέσα στις αγκύλες λέγεται παγκόσμια σταθερά των αερίων, και συμβολίζεται με R . Η τιμή του $\lim_{P \rightarrow 0} (p \cdot u)_3$ (τριπλό σημείο νερού), είναι 22.4144 lit.atm/mole άρα

$$R = \left\{ \begin{array}{l} 0.08206 \text{ liter} \cdot \text{atm/mole} \cdot \text{deg} \\ 8.3143 \text{ J/mole} \cdot \text{deg.} \end{array} \right.$$

Τελικά, αντικαθιστώντας για το u την τιμή του V/η , μπορούμε να γράψουμε την καταστατική εξίσωση των αερίων οριακά για χαμηλές πιέσεις με τη μορφή:

$$\lim (PV) = nR\theta.$$

Εσωτερική ενέργεια αερίου

Φαντασθήτε ένα θερμομονωμένο δοχείο πίεσης, που διαιρείται σε δύο μέρη με ένα διάφραγμα:

το ένα μέρος περιέχει αέριο, ενώ το άλλο είναι κενό.

Εάν αφαιρεθεί το διάφραγμα, το αέριο θα υποστεί μιὰ ελεύθερη εκτόνωση, κατά την οποία δεν του προσδίδεται ούτε έργο ούτε θερμότητα:

από το 1ο Θ.Α., προκύπτει ότι η εσωτερική του ενέργεια θα μείνει αμετάβλητη.

Το ερώτημα εάν θα μεταβληθεί η θερμοκρασία του αερίου (και πόσο), έχει απασχολήσει τον Joule ήδη από το 1843. Μάλιστα, η ποσότητα

$$(\partial\theta/\partial V)_u,$$

λέγεται συντελεστής Joule.

Γενικά, η εσωτερική ενέργεια του αερίου είναι συνάρτηση οποιωνδήποτε δύο θερμοδυναμικών συντεταγμένων, πχ

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial\theta}\right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV.$$

Εάν δεν παρατηρηθεί μεταβολή θερμοκρασίας κατά την ελεύθερη εκτόνωση ενός αερίου ($dT=0$), τότε θα ισχύει

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0;$$

ή μ'άλλα λόγια, το U δεν εξαρτάται από το V .

Θεωρώντας το U σαν συνάρτηση των θ και p , έχουμε:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial\theta}\right)_P d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta dP.$$

και αν $dQ=0$ κατά την ελεύθερη εκτόνωση, τότε

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta = 0;$$

ή μ'άλλα λόγια, αν δεν παρατηρηθεί μεταβολή θερμοκρασίας κατά την ελεύθερη εκτόνωση, τότε το U είναι ανεξάρτητο των V και p , είναι δηλαδή συνάρτηση αποκλειστικά της θερμοκρασίας.

Το Σχ. 7.2 δείχνει την πειραματικά μετρημένη εξάρτηση της εσωτερικής ενέργειας του αέρα από την πίεση στην περιοχή 1-40 atm.

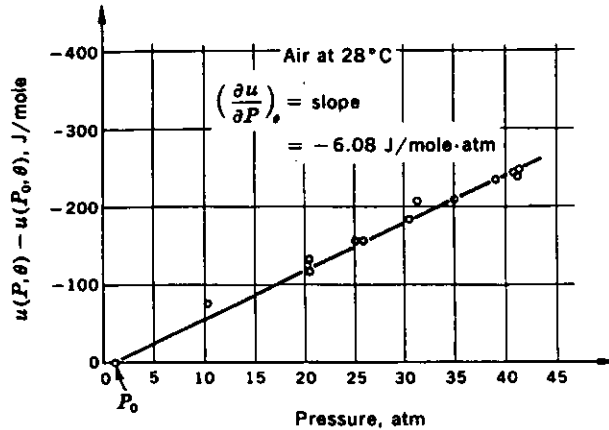
Προκύπτει ότι:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_\theta = f(\theta),$$

και

$$u = f(\theta)P + F(\theta),$$

όπου $f(\theta)$ συνάρτηση αποκλειστικά της θερμοκρασίας.



Σχήμα 7.2 Εξάρτηση της εσωτερικής ενέργειας του αέρα από την πίεση.

Ιδανικά αέρια

Για τα ιδανικά αέρια, ισχύει όπως είδαμε:

$$\boxed{PV = nR\theta} \quad (\text{ideal gas}).$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta = 0}$$

Η απαίτηση ότι

$$(\partial U/\partial P)_\theta = 0$$

μπορεί να γραφεί αλλιώς:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta$$

και αφού

$$(\partial P/\partial V)_\theta = -nR\theta/V^2 = -P/V,$$

προκύπτει ότι

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0} \quad (\text{ideal gas}).$$

άρα

$$\boxed{U = f(\theta) \text{ only}} \quad (\text{ideal gas}).$$

Το ερώτημα εάν ένα πραγματικό αέριο μπορεί να προσεγγιστεί με ιδανικό αέριο, εξαρτάται από το επιτρεπτό σφάλμα στους υπολογισμούς μας.

Ένα πραγματικό αέριο σε πιέσεις κάτω από 2 bar, μπορεί να θεωρηθεί ιδανικό αέριο με σφάλμα 2-5%.

Ακόμη και στην περίπτωση κεκορεσμένου ατμού σε ισορροπία με το υγρό του, μπορεί να γίνει χρήση της καταστατικής εξίσωσης του ιδανικού αερίου για χαμηλή τάση ατμών.

Για μιά στοιχειώδη οιονει-στατική μεταβολή σε ένα υδροστατικό σύστημα, το 1ο Θ.Α. δίνει:

$$dQ = dU + P dV,$$

και η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο είναι:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V.$$

Στην ειδική περίπτωση ενός ιδανικού αερίου, η μερική παράγωγος γίνεται ολική παράγωγος

$$C_V = \frac{dU}{d\theta},$$

και

$$dQ = C_V d\theta + P dV.$$

Τώρα, όλες οι καταστάσεις ισορροπίας αντιπροσωπεύονται από την εξίσωση των ιδανικών αερίων

$$PV = nR\theta,$$

και για μία στοιχειώδη μεταβολή $P dV + V dP = nR d\theta$.

αντικαθιστώντας στην παραπάνω εξίσωση

$$dQ = (C_V + nR) d\theta - V dP,$$

ή

$$\frac{dQ}{d\theta} = C_V + nR - V \frac{dP}{d\theta}.$$

Υπό σταθερή πίεση, το αριστερό μέλος είναι το C_P . Άρα

$$C_P = C_V + nR.$$

και η προηγούμενη εξίσωση γίνεται

$$dQ = C_P d\theta - V dP.$$

Πειραματικός προσδιορισμός της θερμοχωρητικότητας αερίων

Ο πειραματικός προσδιορισμός της θερμοχωρητικότητας αερίων έχει δείξει ότι τα αέρια σε χαμηλές πιέσεις (όπου προσεγγίζουν τα ιδανικά αέρια), συμπεριφέρονται ως εξής: (Προσοχή! Γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες)

1. Όλα τα αέρια:
 - (a) το c_v είναι συνάρτηση της θ μόνο
 - (b) το c_p είναι συνάρτηση της θ μόνο και $c_p > c_v$
 - (c) $c_p - c_v = \text{const.} = R$
 - (d) $\gamma = c_p / c_v$, είναι συνάρτηση της θ μόνο, και > 1 .
2. Μονοατομικά αέρια (πχ He, Ne, A) και ατμοί μετάλλων (πχ Na, Cd, Hg):
 - (a) το c_v είναι σταθερό για μεγάλη περιοχή θερμοκρασίας, και πολύ κοντά στην τιμή $3/2.R$
 - (b) το c_v είναι σταθερό για μεγάλη περιοχή θερμοκρασίας, και πολύ κοντά στην τιμή $5/2.R$
 - (c) το $\gamma = c_p / c_v$, είναι σταθερό για μεγάλη περιοχή θερμοκρασίας, και πολύ κοντά στην τιμή $5/3$
3. Σταθερά διατομικά αέρια ($H_2, D_2, O_2, N_2, CO, NO$):
 - (a) το c_v είναι σταθερό στις συνήθεις θερμοκρασίες, πολύ κοντά στην τιμή $5/2.R$, και αυξάνει με τη θερμοκρασία
 - (b) το c_v είναι σταθερό στις συνήθεις θερμοκρασίες, πολύ κοντά στην τιμή $7/2.R$,

και αυξάνει με τη θερμοκρασία
 (c) το $\gamma = c_p/c_v$, είναι σταθερό στις συνήθεις θερμοκρασίες, πολύ κοντά στην τιμή 7/5, και αυξάνει με τη θερμοκρασία

4. Πολυατομικά αέρια και χημικά δραστικά αέρια (CO_2 , NH_3 , CH_4 , Cl_2 , Br_2):

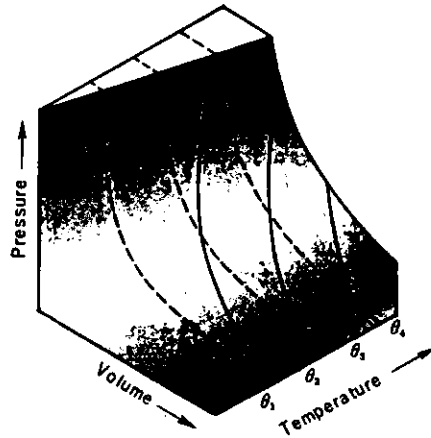
τα c_p , c_v και c_p/c_v παρουσιάζουν σημαντική διακύμανση με τη θερμοκρασία, διαφορετική για κάθε αέριο.

Οιονεί στατική αδιαβατική διεργασία

Όπως είδαμε στην 4η ενότητα, ισχύει για ιδανικό αέριο:

$PV^\gamma = \text{const.}$

(Σχήμα 7.3)



Σχήμα 7.3 Επιφάνεια ιδανικού αερίου στο διάγραμμα p-V (ισοθερμες με διακεκομμένες, αδιαβατικές με συνεχείς γραμμές).

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι απλές μεταβολές κατάστασης του ιδανικού αερίου.

Πίνακας 7.1

<p>isobar</p>	<p>$p = p_1 = p_2 = \text{const}$ $v_1, v_2 = T_1, T_2$ $Q_{12} = m c_p (T_2 - T_1) = m(h_2 - h_1)$ $W_{12} = m p (v_2 - v_1)$ $W_1 = 0$</p>
<p>isochor</p>	<p>$v = v_1 = v_2 = \text{const}$ $p_1, p_2 = T_1, T_2$ $Q_{12} = m c_v (T_2 - T_1) = m(u_2 - u_1)$ $W_{12} = 0; W_1 = m \epsilon (p_2 - p_1)$</p>
<p>isotherm</p>	<p>$T = T_1 = T_2 = \text{const}$ $p v = p_1 v_1 = p_2 v_2 = \text{const}$ $Q_{12} = m p_1 v_1 \ln(p_1/p_2)$ $W_{12} = Q_{12}; W_1 = W_{12}$</p>
<p>adiabatic</p>	<p>$dQ = 0$ $s = s_1 = s_2 = \text{const}$ $p v^\gamma = p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma = \text{const}$ $v_1, v_2 = (T_2/T_1)^{1/\gamma}$ $T_1/T_2 = (p_1/p_2)^{1/\gamma}$ $Q_{12} = 0$ $W_{12} = m \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2)$ $= m \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 v_1 - p_2 v_2)$ $= m \frac{1}{\gamma - 1} p_1 v_1 [1 - (p_2/p_1)^{1/\gamma}]$ $W_1 = \lambda W_{12}$</p>

Θερμική και θερμοδυναμική εξίσωση- Εντροπία ιδανικού αερίου

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων μπορεί να γραφτεί σαν

$$p \cdot v = R \cdot T$$

όπου $R = R/M.B.$, εξαρτάται από το μοριακό βάρος του αερίου.

Στον παρακάτω πίνακα 7.2, φαίνεται η θερμική και θερμοδυναμική εξίσωση, καθώς και η έκφραση της εντροπίας ενός ιδανικού αερίου.

Πίνακας 7.2

Tabelle 5.1. Thermische und kalorische Zustandsgleichung sowie Entropie idealer Gase

Unabhängige Zustandsgrößen sind	
p und T	v und T
$v = \frac{RT}{p}$	$p = \frac{RT}{v}$
$h = \int_{T_0}^T c_p^0(T) dT + h_0$	$u = \int_{T_0}^T c_v^0(T) dT + u_0$
$s = \int_{T_0}^T c_p^0(T) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p}{p_0} + s_0$	$s = \int_{T_0}^T c_v^0(T) \frac{dT}{T} + R \ln \frac{v}{v_0} + s_0$

Έτσι μπορούν να προσδιοριστούν ιδιαίτερα απλά μεταβολές ενθαλπίας και εντροπίας ιδανικών αερίων.

Για πραγματικά αέρια, ο υπολογισμός γίνεται με βάση τις πινακοποιημένες τιμές μέσης ειδικής θερμοχωρητικότητας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, με κατώτατο όριο τους 0°C.

$$[c_p]_0^t = \int_0^t c_p^0(\eta) \cdot d\eta$$

Για τη διαφορά ενθαλπίας μεταξύ των θερμοκρασιών 0°C και t , ισχύει:

$$h(t) - h(t_1) = \int_0^t c_p^0(\eta) \cdot d\eta = [c_p^0]_0^t \cdot t_2 - [c_p^0]_0^t \cdot t_1$$

Ανάλογα ισχύουν και για τις εντροπίες.

Ιδανικά μίγματα αερίων

Στις εφαρμογές της θερμοδυναμικής, δεν απαντώνται μόνο καθαρές ουσίες, αλλά και μίγματα καθαρών ουσιών.

Για τα μίγματα ιδανικών αερίων, ισχύουν ιδιαίτερα απλές σχέσεις που θα τις αναφέρουμε απλά εδώ.

Η μελέτη των μιγμάτων γίνεται από ιδιαίτερο μάθημα, τη θερμοδυναμική των μιγμάτων.

Αν m_A, m_B, \dots οι μάζες των μεμονωμένων συστατικών του μίγματος (καθαρών ουσιών), τότε

$$m = m_A + m_B + m_C + \dots$$

Σαν ποσοστά μάζας της ουσίας N, ορίζεται:

$$\xi_N = \frac{m_N}{m}$$

Αν οι ποσότητες των μεμονωμένων συστατικών εκφραστούν σε γραμμομόρια

$$n = n_A + n_B + n_C + \dots$$

τότε ισχύει για το μοριακό κλάσμα ψ_N

$$\psi_N = \frac{n_N}{n}$$

άρα ισχύει:

$$\xi_A + \xi_B + \xi_C + \dots = 1$$

και

$$\psi_A + \psi_B + \psi_C + \dots = 1$$

Η μέση μοριακή μάζα του μίγματος δίνεται από τη σχέση:

$$M_m = M_A \psi_A + M_B \psi_B + M_C \psi_C + \dots$$

Η μερική πίεση P_N της ουσίας N σε ένα μίγμα, ορίζεται από την εξίσωση:

$$P_N = \psi_N P$$

ισχύει λοιπόν

$$P_A + P_B + \dots = (\psi_A + \psi_B + \dots) \cdot P = P$$

Ιδιότητες ιδανικών αερίων μιγμάτων

Ένα μίγμα αερίων με τις ιδιότητες:

$$\begin{aligned} V_m(T,p) &= V_A(T,p) + V_B(T,p) + \dots \\ &= m_A \cdot u_A(T,p) + m_B \cdot u_B(T,p) + \dots \\ &= (n_A + n_B + \dots) \cdot RT/p \\ &= (m_A R_A + m_B R_B + \dots) T/p \end{aligned}$$

και

$$U_m(T) = U_A(T) + U_B(T) + \dots$$

ονομάζεται ιδανικό μίγμα αερίων, εφόσον συμπεριφέρεται σαν ένα ιδανικό αέριο με καταστατική εξίσωση:

$$V_m(T,p) = n \cdot \frac{RT}{p} = m R_m \frac{T}{p}$$

Στη σχέση αυτή το n παριστάνει τον αριθμό γραμμομορίων και το m τη μάζα του μίγματος.

$$R_m = \xi_A R_A + \xi_B R_B + \dots$$

και

$$R_m = \frac{R}{M_m}$$

Μίγματα αερίου-ατμού - Υγρός αέρας

Τα μίγματα αερίου-ατμού, είναι ιδανικά μίγματα αερίων με το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό ότι στην περιοχή θερμοκρασίας που εξετάζεται, μιά συνιστώσα του μίγματος μπορεί να συμπυκνωθεί, και γι' αυτό το λόγο χαρακτηρίζεται σαν ατμός.

Οι άλλες συνιστώσες που δεν συμπυκνώνονται, χαρακτηρίζονται σαν αέριο.

Το πιο σημαντικό παράδειγμα τέτοιου μίγματος, είναι ο λεγόμενος υγρός αέρας (μίγμα δηλαδή ξηρού αέρα και υδρατμού, όπως απαντάται στην ατμόσφαιρα).

Κατά την εξέταση του μίγματος αερίου-ατμού, γίνεται διάκριση στις δύο παρακάτω περιπτώσεις:

- (a) Το μίγμα δεν είναι κεκορεσμένο. Και οι δύο συνιστώσες εμφανίζονται σαν αέρια και δεν υπάρχει καθόλου συμπύκνωμα. Στην περίπτωση αυτή, πρόκειται για ιδανικό μίγμα αερίων. Η περίπτωση ισχύει μόνον εφόσον η μερική πίεση p_D του ατμού στο μίγμα, είναι μικρότερη από την πίεση κορεσμού p_s στο μίγμα.

(b) Το μίγμα είναι κορεσμένο: ισχύει $p_D = p_s$ και υπάρχει συμπύκνωμα (διφασικό μίγμα).

Η πίεση κορεσμού p_s του ατμού, είναι συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας

$$p_s = p_s(T, p)$$

Για χαμηλές πιέσεις όμως (< 10 bar), μπορεί να παραληφθεί η εξάρτηση της πίεσης κορεσμού από την πίεση του μίγματος, και να τεθεί:

$$p_s(T, p) = p_{Ds}(T)$$

όπου $p_{Ds}(T)$ η τάση των κεκορεσμένων ατμών του νερού στη θερμοκρασία T .